

CU Y ZN EXPORTADOS DESDE UNA CUENCA AGROFORESTAL

P. Sande¹; J.M. Mirás¹; E. Vidal² y A. Paz¹

¹Facultad de Ciencias. Universidad de A Coruña. A Zapateira s/n. 15071. A Coruña.

²Escuela Politécnica Superior de Lugo. Universidad de Santiago de Compostela. Campus Universitario. 27002. Lugo.

RESUMEN. La composición química de las aguas superficiales depende tanto del material de partida como de las condiciones climáticas que determinan la intensidad de meteorización y las actividades antropogénicas. Se admite que la contaminación difusa por actividades agrarias puede aportar cantidades considerables de Cu y Zn a las aguas superficiales. En este trabajo se presentan los resultados de los análisis de Cu y Zn entre enero de 2003 y diciembre de 2004 en el Río Valiñas (Coruña) a la altura de la localidad de Sésamo. El contenido de los dos elementos estudiados osciló entre 0,11 y 9,26 µg/l para el Cu y entre 0,62 y 53,70 µg/l para el Zn después de filtrar a 45 µm. Las distribuciones de frecuencias de los contenidos de Cu y Zn fueron fuertemente asimétricas caracterizándose por la presencia de algunos valores muy elevados en relación a la media. Se analiza la transferencia de Cu y Zn a las aguas superficiales en relación al uso del suelo de la cuenca estudiada, en base al ciclo anual de los contenidos de estos elementos. Se pone de manifiesto la importancia de la composición química del horizonte superficial del suelo y otros procesos incluyendo la movilización de sedimentos del fondo del cauce durante las crecidas.

ABSTRACT. Chemical composition of surface waters depends on the original material and, also, on the climatic conditions which determine the meteorization intensity and the anthropogenic activities. It is known that diffuse pollution by agricultural activities can contribute with considerable amounts of Cu and Zn to surface waters. In this paper, results from the analysis of Cu and Zn content made between January 2003 and December 2004 in Valiñas River (Coruña) at a location called Sésamo are shown. The content of the two studied elements after filtration at 45 µm ranged from 0.11 to 9.26 µg/l for Cu and from 0.62 to 53.70 µg/l for Zn. Frequency distributions of the Cu and Zn contents were strongly asymmetrical, being characterized by the presence of a few values much higher than the mean. Transference of Cu and Zn towards surface waters in relation to the soil use in the studied catchment, according to the annual content cycle of these elements, is analyzed. It is made clear the importance of the chemical composition of the soil surface horizon and other processes, including

the mobilization of the bottom sediments during flood events.

1. Introducción

El origen de los elementos químicos, incluyendo nutrientes y contaminantes, que llegan al cauce de un río, puede ser muy diverso, habiéndose reconocido diferentes fuentes, de tipo puntual y difuso, de las que proceden los aportes. El uso del suelo, su manejo y la ordenación del territorio son factores importantes de los que depende el predominio de fuentes puntuales (residuos industriales, de depuradora, etc.) o difusas (agricultura, red de comunicación urbana) que aportan materiales a las aguas superficiales.

La industria, la minería y las actividades agrícolas son, también, fuentes que pueden aportar metales pesados a los sistemas acuáticos. Algunos metales pesados son micronutrientes por lo que los organismos acuáticos los requieren en pequeñas cantidades; por otra parte, muchos elementos traza, incluyendo los micronutrientes, pueden alcanzar niveles en el suelo y en las aguas que resulten tóxicos para plantas y animales.

Una vez que llegan al medio acuático, los elementos químicos y contaminantes asociados a los sedimentos, pueden permanecer en el lecho del río o en las masas de agua superficiales, como lagos o embalses, durante largos períodos de tiempo o bien pueden ser exportados hacia zonas litorales (estuarios, puertos, etc.) o mar adentro. Los elementos o contaminantes que los procesos de erosión aportan a las aguas superficiales en forma particulada pueden pasar a forma soluble; en general, los elementos en forma soluble presentan una mayor biodisponibilidad y pueden suponer un mayor riesgo para los ecosistemas acuáticos o para la salud humana.

Los metales pesados se encuentran en las aguas como consecuencia del lavado de terrenos que drenaron o como resultado de actividades humanas, principalmente procesos industriales y minería. Aunque no se trate de sus fuentes más importantes, estos contaminantes también pueden

alcanzar los cursos fluviales procedentes de terrenos de aprovechamiento agrícola, a los que pueden llegar como consecuencia, por ejemplo, de las prácticas de abonado con purines.

Los metales pesados pueden encontrarse en el agua en forma soluble o insoluble. En el primer caso, pueden estar en forma de iones o sales, bajo forma molecular o iónica, como iones simples, complejos o hidratados, pares de iones, etc. La forma insoluble estará, o bien, como materia en suspensión, o bien, adsorbida por otras partículas orgánicas o inorgánicas de granulometría variable que se encuentren en suspensión, o incorporadas a la biomasa por sorción, o bien en forma de precipitado.

Entre los mecanismos que regulan la presencia de los metales pesados en el agua destaca la solubilidad de las sales que se pueden formar de los mismos, así como la acción de microorganismos que tienden a variar el pH y el potencial redox.

Existen numerosos factores de los que depende la solubilidad de los metales, entre ellos destacan: la salinidad del agua, el efecto del ión común, los fenómenos de coprecipitación, el pH, el potencial redox, la concentración de CO₂, la concentración de sulfuros y la presencia de materia orgánica.

El cobre se encuentra en la naturaleza libre y combinado formando numerosos compuestos. Se presenta muy raramente en las aguas dulces, siendo interesante su estudio porque, aparte de ser indispensable para el organismo en estado de trazas, de este metal se fabrican las canalizaciones para las conducciones de agua. Estas conducciones resultan atacadas por la mayor parte de las aguas, siendo modulado este ataque por factores como la concentración de oxígeno, la acidez y la temperatura. La fase disuelta del cobre en el agua incluye el ión libre y los complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos.

Las concentraciones de cobre permitidas para el agua de bebida por los distintos países varían desde 0 a 3 mg/l. En España se establece el nivel de 0,1 mg/l como aceptable y 1,5 mg/l como concentración máxima.

Las concentraciones medias de cobre en las aguas naturales suelen oscilar entre 0,005 y 1 mg/l (Canteras Jordan, 1984). Medidas realizadas en Galicia, en 1989, arrojaron valores de Cu que se encontraban entre 0,1 y 2 mg/l (Antelo Cortizas y Arce Vázquez, 1996).

El zinc se encuentra en la naturaleza, principalmente, en forma de sulfuro, carbonato y silicato. Se encuentra muy raramente en las aguas naturales superficiales o subterráneas, siendo su origen principal el ataque de canalizaciones y depósitos. También se puede encontrar en las aguas como consecuencia de una polución debida a aguas residuales industriales. Se encuentra en el agua en forma inorgánica, iónica y coloidal, aunque la mayor parte del zinc que aparece en aguas de ríos está en forma particulada (Bubb y Lester, 1994).

Un agua potable no debe contener, según la legislación española, más de 1,5 mg/l; llegando otras legislaciones a admitir hasta un máximo de 15 mg/l.

En Galicia, el nivel medio de Zn se encuentra entre 1,5 y 2 mg/l (Antelo Cortizas y Arce Vázquez, 1996).

2. Material y métodos

La cuenca estudiada forma parte del curso alto y medio del río Valiñas, afluente del Mero, y se localiza en la provincia de A Coruña, a pocos kilómetros al sur de su capital. En este estudio se estableció el cierre de la cuenca en el puente localizado a la altura de la localidad de Sésamo, abarcando una superficie de 36,3 Km².

Los criterios de elección de la cuenca estudiada obedecieron a factores como la accesibilidad, la representatividad en cuanto a cultivos, las rotaciones y el tipo de laboreo, la disponibilidad de estaciones meteorológicas en las proximidades, la existencia de registros sistemáticos de caudal y los análisis previos de calidad de agua. El 45% del área estudiada se encuentra dedicado a monte, el 35% a policultivos en rotación y el 20% restante a pradera (Soriano y Samper, 2000).

En este trabajo se estudió el contenido en cobre y zinc durante dos años, desde enero de 2003 hasta diciembre de 2004 ambos inclusive, en muestras tomadas durante crecidas y periodos de flujo base. Se tomaron 183 de cobre y 193 muestras de zinc en 2003 y 87 muestras de cobre y 113 muestras de zinc en 2004. El desigual número de muestras entre cada año está relacionado con, principalmente, la diferencia en la frecuencia y altura de las precipitaciones caídas durante cada uno de ellos. Estas muestras se recogieron manualmente en botellas PET (PoliEthylene Terephthale), conservándose en nevera a 4 °C para reducir, en la medida de lo posible, la actividad biológica.

Se realizó un filtrado a 0,45 µm previo al análisis de las distintas concentraciones de cobre y zinc que se analizaron mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inducido (ICP-MS), técnica espectroscópica multielemental que permite conocer de forma exacta y precisa las medidas del sistema periódico en un amplio intervalo de concentraciones, llegando a niveles de traza y ultratrazas (Sande Fouz, 2005).

3. Resultados y discusión

3.1. Formas de cobre y zinc en el suelo

En primer lugar, se estudio el contenido de cobre y zinc de los horizontes superficiales de los suelos de la cuenca del río Valiñas. El muestreo se efectuó en datos de 20 parcelas. De las 20 muestras tomadas, 9 se recogieron en suelos dedicados a cultivo, 5 en suelos de prado y 6 en suelos de monte. El número de muestras tomadas en cada dedicación está en relación, principalmente, con el porcentaje que ocupan cada una de estas proporciones en la cuenca. La mayor parte de las muestras, 17 sobre 20, corresponden a materiales desarrollados sobre granodiorita y las tres restantes a suelos sobre esquistos.

Una vez recogidas las muestras, se llevaron al laboratorio y se dejaron secar varios días. Una vez secas, se tamizaron y a la tierra fina se le realizaron los análisis generales, los análisis de los elementos totales en el suelo y los análisis de los elementos disponibles.

El cobre y el zinc se determinaron tanto por análisis de los elementos totales del suelo mediante fluorescencia de rayos X y extracción ácida con nítrico como por análisis de los elementos disponibles mediante el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3 (Mehlich, 1984).

En una zona rural como la estudiada, generalmente, el enriquecimiento del suelo en elementos traza metálicos debido a la actividad humana es débil, con frecuencia, imperceptible. Los aportes por contaminación atmosférica son de pequeña magnitud cuando se comparan con el contenido de los suelos naturales en elementos traza metálicos. La comparación del contenido en metales traza de los suelos de cultivo y, los suelos naturales puede proporcionar información acerca de la contaminación o enriquecimiento asociado a las actividades agrícolas. Las situaciones en las que hipotéticamente puede ocurrir la acumulación de estos elementos en la cuenca estudiada son las siguientes:

- Parcelas abandonadas con residuos de origen animal con cargas excesivas de elementos como el cadmio, el cobre, el plomo y el zinc.

- Parcelas agrícolas dedicadas a cultivos intensivos a las que se les aplicó una fertilización intensa (cadmio) o productos fitosanitarios en grandes cantidades (zinc, plomo y cobre).

- Parcelas abandonadas con purines, en particular, procedentes de granjas de porcino que contienen elevadas cantidades de cobre y zinc.

En las Tablas 1 y 2 se pueden observar las concentraciones medias, máximas y mínimas de cobre y zinc estimadas mediante fluorescencia de rayos X, extracción ácida con ácido nítrico, el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3.

Tabla 1. Concentraciones medias, máximas y mínimas de cobre estimadas por distintos métodos.

	Cu (mg/kg)			
	Suelos desarrollados sobre granodiorita			
	FRX	HNO ₃	DTPA	Mehlich-3
	Cultivo + Prado			
Media	86,51	11,40	1,55	2,67
Máximo	110,86	19,30	3,94	6,06
Mínimo	62,15	5,75	0,31	0,34
	FRX	HNO ₃	DTPA	Mehlich-3
	Monte			
Media	71,33	4,46	0,12	0,70
Máximo	78,18	10,10	0,19	2,39
Mínimo	60,87	21,17	0,08	0,14

El contenido medio en cobre estimado mediante fluorescencia de rayos X de los horizontes superficiales de los suelos dedicados a la agricultura (cultivo + prado) es de 86,51 mg/kg y oscila entre 62,15 y 110,86 mg/kg. Estas cifras son más elevadas que las encontradas en los horizontes superficiales de los suelos de monte que oscilan entre 60,9 y 78,2 mg/kg. El contenido medio en zinc de los horizontes superficiales de los suelos dedicados a la agricultura es de 131,12 mg/kg y oscila entre 189 y 100 mg/kg. Estas cifras son más elevadas que las encontradas en los horizontes superficiales de los suelos de monte que oscilan entre 161 y 83 mg/kg. Por tanto, parece ponerse de

manifiesto un cierto enriquecimiento de cobre y zinc de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas estudiados.

Cuando estos dos elementos son estimados mediante extracción ácida con nítrico, el contenido en cobre y zinc en los horizontes superficiales de suelos agrícolas es significativamente mayor que en los forestales. En el caso del cobre, la media para los 12 horizontes superficiales de suelos agrícolas desarrollados sobre granodiorita es de 11,4 mg/kg, lo que contrasta con la media de 4,46 mg/kg para los 5 horizontes superficiales de suelos de monte. El contenido medio de zinc extraído con ácido nítrico de los 12 horizontes superficiales de los suelos agrícolas es de 51,56 mg/kg que también resulta mucho más elevado que los 33,8 mg/kg correspondientes a 5 muestras de horizontes superficiales de suelos de monte. Estos resultados pueden ser explicados si se admite que el abonado orgánico supone aportes de cobre y zinc.

Tabla 2. Concentraciones medias, máximas y mínimas de zinc estimadas por distintos métodos.

	Zn (mg/kg)			
	Suelos desarrollados sobre granodiorita			
	FRX	HNO ₃	DTPA	Mehlich-3
	Cultivo + Prado			
Media	131,12	51,56	4,64	7,75
Máximo	189	76	15,74	30,16
Mínimo	100	27	1,67	1,71
	FRX	HNO ₃	DTPA	Mehlich-3
	Monte			
Media	107	33,8	1,08	2,57
Máximo	161	56	1,68	6,00
Mínimo	83	24	0,50	1,15

Los contenidos de cobre y zinc estimados mediante DTPA para los horizontes superficiales de los suelos agrícolas y forestales son de 1,55 y 0,12 mg/kg en el caso del cobre y 4,64 y 1,08 mg/kg en el caso del zinc.

Las concentraciones de cobre y zinc estimadas mediante Mehlich-3 en los horizontes superficiales de los suelos desarrollados sobre granodiorita varían entre 0,14 y 6,06 mg/kg para el cobre y 1,15 y 30,16 mg/kg para el zinc.

Los anteriores resultados obtenidos mediante DTPA y Mehlich-3 ponen de manifiesto un aumento del contenido en cobre y zinc de los horizontes superficiales de los suelos agrícolas con respecto al fondo geoquímico que viene representado por los contenidos medidos en los horizontes superficiales de los suelos de monte.

3.2. Cobre y zinc disueltos en agua

Los datos medios de cobre son mayores en el año 2003 que en el año 2004 mientras que en el caso del zinc ocurre lo contrario (Tablas 3 y 4). Para el cobre se obtuvieron unos valores medios de 1,13 µg/l en 2003 y 0,80 µg/l en 2004. La media de la concentración de zinc para los años 2003 y 2004 fue de 5,46 µg/l y 6,50 µg/l, respectivamente.

Las distribuciones de frecuencias de los dos elementos estudiados son asimétricas; en ambos años estudiados la mediana fue inferior a la media, tanto para el caso del cobre como para el del zinc. La disminución del valor de la mediana con respecto a la media está motivada por la

presencia de un pequeño número de muestras en las que la concentración de la variable estudiada es elevada, lo que es particularmente evidente en el caso del zinc.

Tabla 3. Resumen estadístico de las concentraciones de cobre y zinc ($\mu\text{g/l}$).

	2003	
	Cobre	Zinc
Media	1,13	5,64
Mediana	0,83	3,40
Moda	0,65	2,30
Varianza	0,90	43
Coefficiente de variación	83,98	116,19
Coefficiente de Curtosis	30,11	18,39
Coefficiente de asimetría	4,30	3,69
Rango	9,06	53,08
Mínimo	0,20	0,62
Máximo	9,26	53,70
Nº muestras	183	193
Nivel de confianza (95,0%)	0,14	0,93

Tabla 4. Resumen estadístico de las concentraciones de cobre y zinc ($\mu\text{g/l}$).

	2004	
	Cobre	Zinc
Media	0,80	6,50
Mediana	0,66	3,59
Moda	0,55	8,20
Varianza	0,38	61,74
Coefficiente de variación	76,81	120,87
Coefficiente de Curtosis	25,64	13,33
Coefficiente de asimetría	4,24	3,28
Rango	4,93	50,02
Mínimo	0,11	1,08
Máximo	5,04	51,10
Nº muestras	87	113
Nivel de confianza (95,0%)	0,13	1,46

En el caso del cobre, para el año 2003 en el que se midieron 183 muestras, el rango de oscilación varió entre 0,20 y 9,26 $\mu\text{g/l}$. En el año 2004, en el que se midieron 87 muestras, el rango de oscilación de este elemento varió entre 0,11 y 5,04 $\mu\text{g/l}$ que también fue inferior al observado durante el año anterior.

En el año 2003, durante el cual se midieron 193 muestras, el zinc varió entre 0,62 y 53,70 $\mu\text{g/l}$. Para el 2004, se midieron 113 muestras y el rango de oscilación varió entre 1,08 y 51,10 $\mu\text{g/l}$ y también fue inferior al observado para el año 2003.

En las Fig(s). 1 y 2 se presentan las fluctuaciones anuales de estos dos elementos.

En el caso del año 2003, se aprecia que la concentración máxima de cobre (9,26 $\mu\text{g/l}$) se registró el 16 de abril y la mínima (0,2 $\mu\text{g/l}$) el 4 de mayo. De las 183 muestras analizadas, 20 superaron el umbral de 2 $\mu\text{g/l}$: los picos de concentración se observaron el 3 y el 21 de enero; 12, 19 y 27 de abril; 10 de mayo; 28 y 29 de junio; 5 de julio; 4, 9, 27 y 28 de agosto; 29 y 30 de octubre; 13, 14, 20 y 22 de noviembre y 17 de diciembre.

En el año 2004, se observa que el valor máximo de contenido en cobre (5,04 $\mu\text{g/l}$) se midió el 18 de agosto y el mínimo (0,11 $\mu\text{g/l}$), el 20 de octubre. En este año se aprecia una menor variación del contenido de cobre en las muestras recogidas que en el año 2003. De las 87 muestras, 3

superaron concentraciones de 2 $\mu\text{g/l}$ y se midieron el 21 de abril, 18 de agosto y 28 de diciembre. En 16 ocasiones se superaron contenidos en cobre de 1 $\mu\text{g/l}$.

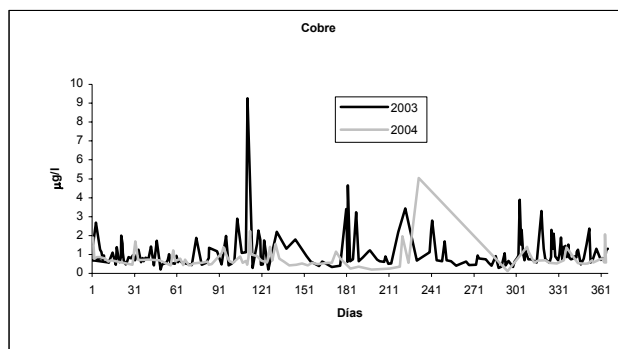


Fig. 1. Evolución de las concentraciones de cobre durante los años 2003 y 2004.

En el caso del zinc (Fig. 2) se observa, en el año 2003, que la concentración máxima fue de 53,70 $\mu\text{g/l}$ y se obtuvo el 19 de enero y la mínima fue de 0,62 $\mu\text{g/l}$ y se midió el 18 de abril. Se observan cuatro picos con concentraciones de zinc superiores a 20 $\mu\text{g/l}$, dichos eventos se aprecian el 19 de enero, el 30 de abril y el 4 de mayo, el 29 de junio y el 22 de diciembre.

En el año 2004, la concentración máxima de zinc fue de 51,10 $\mu\text{g/l}$ y se midió el 11 de agosto y la mínima fue de 1,08 $\mu\text{g/l}$ y se obtuvo el 24 de agosto. Se observa que existen cinco picos con concentraciones de zinc superiores a los 20 $\mu\text{g/l}$; dichos picos se produjeron el 1 de enero, 24 de junio y 7, 11 y 18 de agosto. Los menores contenidos en zinc se pueden apreciar desde finales de agosto hasta finales de diciembre.

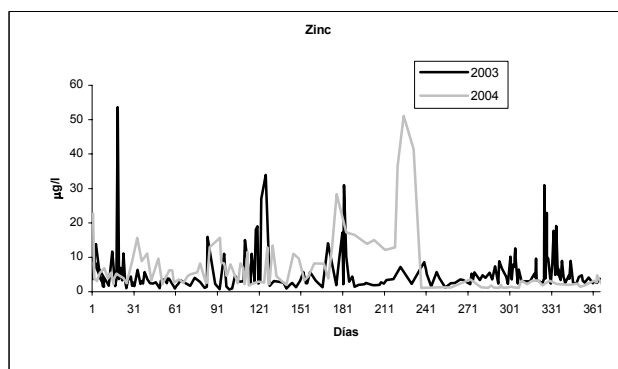


Fig. 2. Evolución de las concentraciones de zinc durante los años 2003 y 2004.

La Tabla 5 muestra una síntesis de la evolución estacional del contenido en estos elementos. Se muestra también el coeficiente de correlación entre cobre y zinc y la precipitación a escala trimestral durante los dos años estudiados.

Tabla 5. Evolución estacional de cobre y zinc a escala trimestral (en µg/l).

	Cobre	Zinc
	2003	
Enero-Marzo	0,91	4,81
Abril-Junio	1,51	6,98
Julio-Septiembre	1,09	3,58
Octubre-Diciembre	1,16	6,41
Relación con Precipitación	0,097 -	0,727 -
	2004	
Enero-Marzo	0,73	6,07
Abril-Junio	0,82	7,13
Julio-Septiembre	1,02	17,23
Octubre-Diciembre	0,77	2,16
Relación con Precipitación	-0,437 -	-0,712 -

- relación no significativa

+ relación significativa, P = 0,95

* relación muy significativa, P = 0,99

La concentración trimestral de cobre fue menor en los meses de enero a marzo en los dos años estudiados. La concentración máxima trimestral se observó en los meses de abril a junio en 2003 y entre julio y septiembre en 2004, el contenido en cobre entre los trimestres osciló entre 0,73 y 1,51 µg/l; el valor mínimo se observó en 2004 y el máximo en 2003.

Para el caso del zinc, la concentración trimestral fue menor en los meses de julio a septiembre para el año 2003 y entre octubre y diciembre para el 2004, la concentración máxima trimestral se observó en los meses de abril a junio en el 2003 y entre julio y septiembre en el 2004. El contenido medio de zinc durante los trimestres osciló entre 2,16 y 17,23 µg/l; dichos valores se observaron en el año 2004.

Utilizando los datos trimestrales se evaluó la correlación entre cobre y zinc y la precipitación. No se obtuvieron correlaciones significativas.

4. Conclusiones

Tanto las determinaciones semicuantitativas del contenido en elementos traza por fluorescencia de rayos X y la extracción ácida con nítrico como la solubilización mediante el agente quelante DTPA y la solución ácida Mehlich-3 ponen de manifiesto que los horizontes superficiales de los suelos agrícolas de la cuenca del río Valiñas presentan contenidos en cobre y zinc superiores a los de monte.

Los elementos cobre y zinc están presentes en las aguas superficiales en bajas concentraciones. Sin embargo, de forma más o menos esporádica, se aprecian algunos valores notablemente elevados en las dos series de años estudiadas. Algunos de los picos de cobre y zinc pueden estar relacionados, además del origen geoquímico, con la contaminación difusa.

Agradecimientos. Este trabajo se ha llevado a cabo en el marco de los proyectos de investigación de referencia REN2000-0445-HD y AGL2003-09284 financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología y de la red de Erosión Hídrica de referencia PGIDIT05PXII6201RT, financiada por la Xunta de Galicia.

Referencias

- Antelo Cortizas, J.M. y Arce Vázquez, F. 1996. Características físico-químicas das augas superficiais. En: Díaz Fierros, F. (coord.) *As Augas de Galicia*. Consello da Cultura Galega. 351-446 pp.
- Bubb, J.M. y Lester, J.N. 1994. Anthropogenic heavy metal inputs to lowland river systems: A case study. The River Stour, U.K. *Water, Air and Soil Pollution* 78, 279-296 pp.
- Canteras Jordan, J.C. 1984. *Análisis de las aguas naturales. Introducción al estudio de la calidad de las aguas*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad de Cantabria. 356 pp.
- Caridad Cancela, R. 2002. *Contenido en macro-, micronutrientes, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de Sao Paulo (Brasil) y Galicia (España)*. Tesis Doctoral. Universidad de A Coruña. 574 pp.
- De Vries, W., Römkens, P.F., Van Leeuwen, T. y Bronswijk, J.J.B. 2002. Heavy metals. En: Haygarth, P.M. y Jarvis, S.C. (Eds) *Agriculture, Hydrology and Water Quality*. CAB International. 107-132 pp.
- Estévez, J.L., Andrade, L., Marcet, P. y Montero, M.J. 1998. Influencia de las propiedades del suelo en la fijación y movilidad del Zn y Cd. *Edafología* vol. 5, 19-27 pp.
- Kabata-Pendias, A. 2000. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. 413 pp.
- Knight, S.S. y Cooper, C. S. 1996. Insecticide and metal contamination of a missed cover agricultural watershed. *Water Science and Technology*, 33, nº 2, 227-234 pp.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich-3 soil test extractant. A modification of Mehlich-2. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15, 1409-1416 pp.
- Sande Fouz, P. 2002. *Estudio del contenido en fósforo y sólidos en suspensión de aguas superficiales en pequeñas cuencas*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidade da Coruña. 148 pp.
- Sande Fouz, P. 2005. *Transporte de sólidos en suspensión y elementos químicos asociados desde una cuenca agroforestal*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Universidad de La Coruña. 420 pp.
- Soriano Hoyuelos, G. y Samper Calvete, J. 2000. Hidrogeología de una pequeña cuenca piloto en medios graníticos: cuenca del Valiñas (A Coruña). En: Samper, J., Leitão, T., Fernández, L. Y Ribero, L. (Eds). *Las aguas subterráneas en el noroeste de la Península Ibérica*. A Coruña. 73-81 pp.