

Evaluación del reactivo Mehlich 3 como extractante multielemental.

Pablo Rodríguez ¹, María José Lema, Generosa González, Saleta González Pimentel.

¹Estación Fitopatológica do Areeiro. Excm. Diputación Provincial de Pontevedra. Subida a la Robleda, 36153 Pontevedra. prodriguez@efa-dip.org

Resumen

En la actualidad existe una tendencia mundial a emplear disoluciones extractantes “universales”, válidas para una amplia diversidad de suelos y que sean capaces de extraer varios elementos simultáneamente. Este estudio ha sido llevado a cabo para evaluar la eficacia de la extracción de macronutrientes (P, Ca, Mg, Na y K) y micronutrientes (Cu, Zn y Mn) mediante el método de extracción multielemental Mehlich 3 (M3) frente a los métodos tradicionales de análisis en 87 muestras de suelos agrícolas cultivados procedentes de diversos puntos de la geografía gallega.

El P extraído por el método M3 correlaciona significativamente con el extraído por el método Bray P1 y con el Olsen ($R^2 \geq 0,76$) pero es, en valor medio, menor que la cantidad extraída por el Bray P1 y aproximadamente el doble de la extraída por el método Olsen. La cantidad de cationes desplazados con la disolución M3 está altamente correlacionada con la cantidad desplazada mediante la extracción con NH_4Cl ($R^2 \geq 0,85$) para Ca, Mg y K, no así en cambio para Na ($R^2 = 0,74$). La relación entre la extracción con el reactivo Mehlich 3 y la extracción con NH_4Cl es cerca de 1:1 para Ca, K y Mg, no así para el Na en el que la capacidad de extracción de la disolución M3 es ligeramente superior que la del NH_4Cl . Para Cu y Zn se encuentra una alta correlación ($R^2 \geq 0,91$) entre la extracción con DTPA y la realizada con la disolución M3, si bien la cantidad extraída con esta segunda disolución es aproximadamente el doble para ambos. Las correlaciones encontradas entre la extracción con la disolución Mehlich 3 con los otros métodos nos permitiría, con ciertas reservas, emplear esta disolución para la extracción y medida posterior de estos elementos.

Palabras clave: Suelos agrícolas, fósforo Olsen, cloruro amónico, DTPA.

Abstract

Title: Evaluation of Mehlich 3 reagent as a multielement extractant.

A multielement extraction is attractive to soil testing laboratories because it eliminates the need for multiple extractions. Few existing extractions such as Mehlich 3 (M3) can be used as a multielement soil-test. This study was carried out to compare soil extractable elements (P, Ca, Mg, K, Na, Cu, Zn and Mn) by M3 method with those extracted by Olsen and Bray P1 methods for P, 1M NH_4Cl for Ca, Mg, K and Na and DTPA for Cu, Zn and Mn in 87 agricultural soils in Galicia (Spain). The M3 method correlated significantly to Bray P1 and Olsen ($R^2 \geq 0,76$) for available P, highly correlated to 1M NH_4Cl for Ca, Mg and K ($R^2 \geq 0,85$) but not for Na ($R^2 = 0,74$), and to DTPA extractable Cu, Zn and Mn ($R^2 = 0,97, 0,91$ and $0,73$ respectively). In the light of the data obtained, the M3 reagent could be recommended for the measurement of these elements.

Keywords: Olsen, NH_4Cl , DTPA, agricultural soils.

Introducción

El análisis de nutrientes es una parte importante dentro del mantenimiento de un suelo agrícola. El propósito de los análisis de suelos es determinar su estado de fertilidad e identificar los elementos nutritivos que podrían limitar el crecimiento de las plantas, ya sea bien por encontrarse en exceso o en defecto. La preocupación en torno al control de nutrientes en estos suelos ha centrado la atención en los métodos de análisis de estos elementos y en sus interpretaciones. Dependiendo del método de análisis empleado, en suelos de características similares, se pueden encontrar grandes diferencias en las recomendaciones de abonado para un mismo cultivo.

Durante las dos últimas décadas se han realizado considerables avances en el desarrollo de métodos y soluciones extractoras para la evaluación del estado nutricional del suelo. Generalmente en los laboratorios se emplea una disolución para la determinación del P (Olsen, Bray), otra para la determinación de cationes alcalinos y alcalinotérreos (NH_4Cl , NH_4Ac , KCl) y una tercera para determinar la cantidad de metales pesados disponibles (DTPA, EDTA, HCl 1M) (Monterroso et al., 1999). Hoy en día existe un interés general en encontrar un extractante “universal”, válido para un amplio rango de suelos y para determinar un gran número de elementos.

Una de las disoluciones extractantes que ha generado más interés para ser empleada como disolución estándar ha sido la disolución Mehlich 3, propuesta por Mehlich en 1984. Esta disolución contiene 0,2 M CH_3COOH , 0,25 M NH_4NO_3 , 0,015 M NH_4F , 0,013 M HNO_3 y 0,001 M EDTA a un pH de 2,5. Ofrece la ventaja de poder extraer simultáneamente del suelo P, Ca, Na, K, Mg y micronutrientes como Cu, Zn y Mn (entre otros). Puede ser empleado para un amplio rango de pH (desde suelos ácidos a suelos de origen calcáreo) y además se ha demostrado que las cantidades extraídas con este método correlacionan bien con la disponibilidad de varios de estos elementos para las plantas (Wang et al., 2004).

El objetivo de este estudio es el de evaluar la capacidad de extracción de la disolución extractante Mehlich 3 y compararla con otros métodos usados habitualmente para el análisis de cationes cambiables, fósforo, y metales pesados.

Material y métodos

Se emplearon 87 muestras de suelos agrícolas procedentes de distintos puntos de la geografía gallega (España) para esta evaluación. Se determinó la acidez actual (pH H_2O) y la acidez potencial (pH KCl 0,1 M). Se analizó el contenido en materia orgánica por calcinación, el contenido en P por los métodos Olsen (NaHCO_3 0,5 M) (Olsen y Sommers, 1982) y Bray-Kurtz débil (NH_4F 0,025 M, HCl 1M) (Bray y Kurtz, 1945), los cationes de cambio (Ca, Mg, K y Na) desplazados con NH_4Cl 1M y el Aluminio extraído con KCl 1M. Se determinó además el contenido de metales pesados totales extraídos con agua regia (USEPA, 1994) y el contenido en metales extraíbles con DTPA-TEA (Liang y Karamanos, 1993). En ambos casos los metales se miden por absorción atómica en un espectrofotómetro Varian 220 FS. También se determinaron P, Ca, Na, Mg, K, Cu, Zn y Mn empleando como extractante la disolución propuesta por Mehlich (CH_2COOH 0,2 M + NH_4NO_3 0,25 M + NH_4F 0,015 M + HNO_3 0,01 M + EDTA 0,01 M a pH 2,5) con una relación suelo: disolución de 1:10 y un tiempo de agitación de 5 minutos, midiendo posteriormente, en el extracto obtenido, P por colorimetría y el resto de elementos por absorción o emisión atómica.

Resultados

Fósforo disponible: Mehlich 3-Bray P1-Olsen

En general, el método Bray P1 extrae más P que los otros dos métodos teniendo en cuenta la media de todas las muestras (tabla 1), siendo la cantidad extraída por el método Bray P1 aproximadamente el doble de la obtenida por el método Olsen. Si comparamos las regresiones entre estos métodos (Fig. 1), vemos que el Mehlich 3 presenta correlaciones significativas con ambos métodos ($R^2=0,76$ con el Olsen y $R^2=0,88$ con el Bray P1) y el método Bray P1 correlaciona también significativamente con el Olsen ($R^2=0,86$). La cantidad extraída por el método Mehlich 3 es aproximadamente 1,5 veces mayor (en media) que la extraída por el método Olsen.

Cationes cambiables (Ca, Mg, K y Na): Mehlich 3-NH₄Cl

La cantidad media extraída por ambas disoluciones es muy similar para Ca, Mg, K y Na (tabla 2). La extracción de cationes con la disolución M3 está altamente correlacionada (Fig. 2) con la extracción con NH₄Cl para Ca, Mg y K ($R^2=0,94$, $0,94$ y $0,85$ respectivamente), no así para Na donde la correlación no es tan elevada ($R^2=0,74$). La cantidad de Ca, Mg y K desplazada por ambos métodos presenta una relación próxima a 1:1 ($0,92$, $1,10$ y $0,93$ respectivamente), no así para el Na, donde la cantidad desplazada con la disolución M3 es menor que con NH₄Cl (relación $1,24$).

Metales pesados (Cu, Zn y Mn): Mehlich 3-DTPA

Como tendencia general, la cantidad media extraída para todas las muestras con el método Mehlich 3 es mayor que la extraída con el DTPA para Cu, Zn y Mn. M3 extrae 2 veces más Cu y Zn y 3 veces más Mn que el DTPA (Tabla 3). Se realizaron análisis de correlación entre ambos métodos, siendo la mejor correlación (Fig. 3) la obtenida para el Cu ($R^2=0,97$), seguido de Zn ($R^2=0,91$) y finalmente Mn ($R^2=0,73$).

Discusión

La pendiente de la recta de regresión entre Mehlich 3 y Bray P1 (Fig. 1b) indica que el método Bray P1 extrae más P que el Mehlich 3, resultado similar al encontrado por Wolf y Baker (1985) que encuentran que con la disolución Bray P1 se extrae 1,2 veces más P que con el Mehlich 3. Eralshidi et al. (2003) en muestras de distintos puntos de EEUU, encuentran que ambos métodos correlacionan significativamente, siendo además la cantidad extraída muy similar (relación aproximadamente 1:1). Esta alta correlación no era inesperada ya que ambas disoluciones emplean NH₄F como agente principal para la extracción de P del suelo. Gartley et al. (2002) encuentran que con la disolución M3 se extrae más P que con la disolución Bray P1, pero también obtienen una relación lineal para un elevado número de muestras. Sotomayor-Ramírez et al. (2004) consideran que el pH y la textura de los suelos van a influir en la cantidad de P extraído por ambos métodos, y que se deben tener en cuenta a la hora de establecer ecuaciones de conversión entre un método y otro.

El método Olsen, normalmente, es utilizado para muestras con pH neutro-alcalino ya que el bicarbonato favorece la solubilización del enlace Ca-P haciendo precipitar el Ca, pero subestima la cantidad de P extraíble en suelos ácidos, donde el P se encuentra habitualmente en forma de Al-P, Mn-P o Fe-P. El método Bray P1 ha sido criticado por subestimar la cantidad de fósforo en suelos de origen calcáreo debido a la rápida neutralización del F y la formación de CaF₂ (Smilie, 1972) por reacción entre NH₄F y CaCO₃. Como era esperado, los métodos Mehlich 3 y Bray P1 extraen más P

que el Olsen (que emplea NaHCO_3 para la extracción de P), ya que la mayoría de los suelos sometidos a estudio son suelos ácidos (tabla 1) y, además, los iones H^+ y F^- de la disolución M3 y Bray P1 son más efectivos a la hora de disolver los minerales que contienen P que los iones bicarbonato. Por lo tanto se deben tener en cuenta otros factores, como el pH y la textura de los suelos, a la hora de establecer ecuaciones de conversión entre estos extractantes.

La alta correlación encontrada entre la cantidad de cationes desplazados con NH_4Cl y Mehlich 3 se debe a que ambos métodos emplean sales de amonio como agente extractante. Monterroso et al. (1999) y Allen et al. (2003) encuentran también altas correlaciones entre los cationes desplazados con M3 y los desplazados con NH_4Cl . Monterroso et al. (1999) indican que la cantidad de K desplazada con la disolución M3 es ligeramente inferior a la extraída con NH_4Cl . Esta baja eficiencia de la disolución M3 para la extracción de K puede ser atribuida a la baja concentración de NH_4^+ (0,015 M frente a 1 M) o bien debida al bajo tiempo de agitación. Eralshidi et al. (2003) y Wang et al. (2004) encuentran también altas correlaciones entre los cationes cambiabiles desplazados con la disolución M3 y aquellos desplazados con acetato amónico en suelos procedentes de distintos puntos de USA. Las altas correlaciones encontradas para Ca, Mg y K extraíbles con la disolución M3 y con NH_4Cl , reflejan que ambas disoluciones extraen estos cationes de los mismos lugares de cambio del suelo.

La disolución M3 extrae más metales que el DTPA, lo cual es debido a la acidez elevada (pH 3) que presenta esta disolución, que sería la responsable de la solubilización de las formas de Cu, Zn y Mn en el suelo, frente al DTPA que, por presentar reacción alcalina (pH 7,3), no las solubiliza. La alta correlación para Cu y Zn es debida a la similar capacidad de complejación del EDTA (presente en la disolución M3) y del DTPA. Allen D. et al. (2003) también encontraron buenas correlaciones para la extracción de estos metales entre M3 y DTPA, obteniendo el extractante M3 en torno al 30-50 % más de cada elemento. La regresión obtenida para el Zn ($Y = 1,709X + 0,171$) es similar a la encontrada por Wang (2004) para 317 suelos de Louisiana. Caridad et al. (2001) también encuentran un resultado similar para la extracción de Cu, presentando además la disolución M3 una mejor correlación que otros extractantes respecto a la concentración de Cu encontrada en planta. Para el Mn la correlación obtenida entre ambos métodos no ha sido tan alta, resultado similar al encontrado por Monterroso et al. (1999) y Wang et al. (2004), que indican que la cantidad de Mn extraída por ambos métodos va a tener una alta dependencia del pH.

En vista de los resultados obtenidos podemos concluir que la disolución M3 puede ser empleada para la extracción y posterior medida de estos elementos, si bien debemos tener en cuenta otros factores, como el pH y la textura de los suelos, a la hora de establecer ecuaciones de conversión para algunos elementos como P o Mn.

Referencias

- Monterroso, C., Álvarez, E., Fernández Marcos, L. 1999. Evaluation of Mehlich 3 reagent as a multielement extractant in mine soils. Land Degrad. Develop. 10, 35-47.
- Bray, R.H., Kurtz, L.T. 1945. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. Sol. Sci. 59, 39-45.
- USEPA (US environment protection agency) 1994. Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 14 pp.
- Liang, J., Karamanos, R.E. 1993. DTPA-extractable Fe, Mn, Cu and Zn. Soil sampling and methods of analysis. Carter, M.R., Ed. Canada. 823 pp.

- Sen Tran, T., Simard, R.R. 1993. Mehlich III-extractable elements. Soil sampling and methods of analysis. Carter, M.R., Ed. Canada. 823 pp.
- Wang, J.J., Harrell, D.L., Henderson, R.E. 2004. Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, sodium, zinc, copper, manganese and iron in Louisiana soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35, 145-160.
- Wolf, A.M., Baker, D.E. 1985. Comparisons of Soil Test Phosphorus by Olsen, Bray P1, Mehlich-I, and Mehlich3 Soil Test. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 16, 467-484.
- Eralshidi, M.A., Mays, M.D. 2003. Assessment of Mehlich3 and Ammonium Bicarbonate-DTPA extraction for simultaneous measurement of fifteen elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 34, 2817 – 2838.
- Sotomayor-Ramírez, D., Martínez, G., Mylavaram R.S. 2004. Phosphorus Soil Tests for Environmental Assessment in Subtropical Soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35, 1485 – 1503.
- Gartley K.L., Sims J.T., Olsen C.T., Chu P. 2002 Comparison of soil test extractants used in Mid-Atlantic United States. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 873-895.
- Smilie, G.W., Syers, J.K. 1972. CaF₂ formation during extraction of calcareous soils with fluoride II. Implications of the Bray P1 test. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 25-30.
- Allen, D., Walton, K. 2003. Mehlich 3 – A new comprehensive soil test, <http://agspsrv38.agric.wa.gov.au/pls/portal30/docs/folder/ikmp/lwe/land/fert/F_AllenWalton.pdf>.
- Caridad Cancela R., Roca Freire A., Abreu C. A. et al. 2001. Eficacia de cuatro extractantes en la evaluación de la disponibilidad de cobre para maíz y soja. *Bragantia.* 60 (3), 205-212.

Tabla 1. Características generales de los suelos y valores de P (mg/kg) obtenidos con los distintos métodos de extracción: media y rango.

	pH H ₂ O	pH KCl	% M.O.	Al cmol(+)/kg	P Bray P1 mg/kg	P M3 mg/kg	P Olsen
Media	6,1	5,3	6,5	0,56	91	62	40
Rango	4,7-7,6	3,8-7,1	1,7-16,3	0,1-2,8	7-268	9-204	7-119

Tabla 2. Desplazamiento de cationes de cambio con la disolución Mehlich 3 y con NH₄Cl 0,1 M: media y rango.

	Mehlich 3				NH ₄ Cl			
	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K
	cmol(+)/kg							
Media	11,2	1,27	0,12	0,52	11,3	1,45	0,14	0,62
Rango	1,9-43	0,3-7,6	0,05-0,5	0,12-1,4	1,9-43	0,3-8,5	0,04-0,6	0,21-1,9

Tabla 3 Contenido (mg/kg) en metales pesados totales y extraíbles con DTPA y Mehlich 3: media y rango.

	DTPA			Mehlich 3			Totales	
	Cu	Zn	Mn	Cu	Zn	Mn	Cu	Zn
	mg/kg							
Media	8,2	2,9	7,5	14,5	5,3	23,4	53,2	87,4
Rango	0,1-74	0,1-30	0,75-43	0,3-155	0,4-45	1-82	7-319	32-209

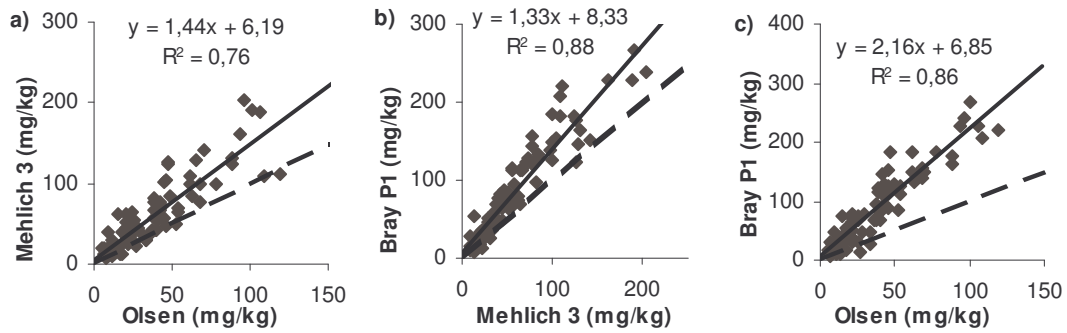


Figura 1 Relaciones entre los diferentes métodos de extracción de fósforo (la línea de puntos representa una relación 1:1).

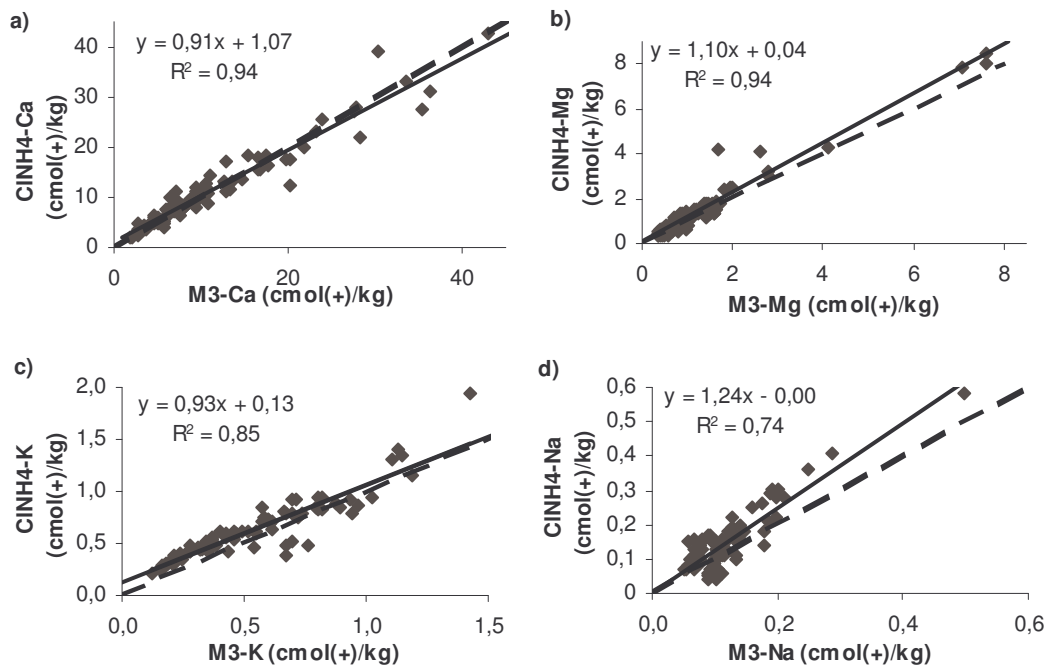


Figura 2 Comparación de cationes de cambio desplazados con M3 frente a los desplazados con NH_4Cl 0,1 M.

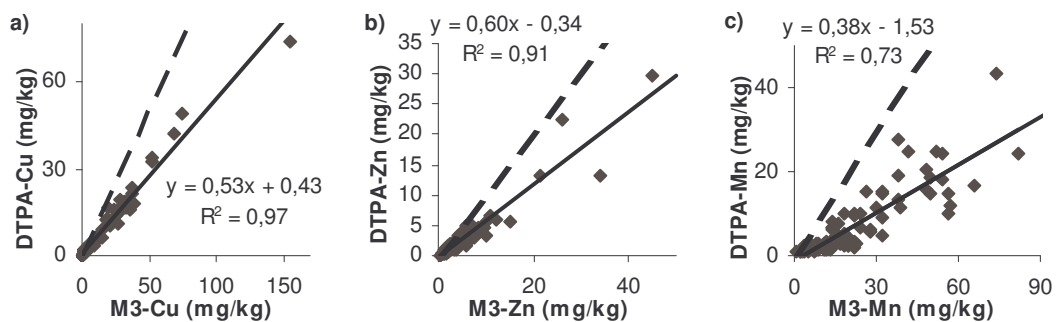


Figura 3 Comparación de Cu, Zn y Mn extraído con M3 y con DTPA.