

Estudio comparativo de la solución extraída por pelos radicales, cápsulas cerámicas y el extracto saturado, en condiciones de laboratorio

M.P. Palacios¹, A. Pardo¹, E. Del-Nero¹, F. Rodríguez²

1. Agronomía. Prod. Animal. ULPGC. 35416. Arucas. Las Palmas. E-mail: mpino@infovia.ulpgc.es
2. Granja Agrícola Experimental del Cabildo de G.C.

RESUMEN. Los tomamuestras de solución de suelo son una herramienta fundamental para el estudio de la influencia de la calidad de agua y disponibilidad de los nutrientes sobre los suelos y cultivos. Deben comportarse como un medio inerte permitiendo la extracción de la solución del suelo sin alterar su composición, pudiendo afectarles las condiciones de extracción. Además, los resultados del análisis de las soluciones extraídas deben permitir una interpretación susceptible de ser relacionada con la proporcionada por las técnicas analíticas clásicas.

En este estudio se comparan los valores de diferentes parámetros obtenidos del análisis directo de la solución del extracto saturado, con los valores obtenidos del análisis de las soluciones extraídas del suelo utilizando dos tomamuestras: pelos radicales y cápsulas cerámicas. Los tomamuestras se han colocado en dos condiciones de instalación diferentes: inmersos en la solución del suelo procedente del extracto saturado (y extraída por técnicas convencionales), y en el mismo suelo saturado, cuando se aplica una succión aproximada de 40 y 50 kPa. La experiencia se ha realizado para tres suelos de diferentes características físicas y químicas. Los resultados demuestran que el tipo de sonda utilizada afecta a las soluciones obtenidas: 1) Los pelos radicales inmersos en una solución presentan buen comportamiento para los parámetros analizados, sobre todo si se comparan sus resultados con los resultados obtenidos a partir del extracto saturado. Pese a ello, cuando las soluciones se extraen directamente a partir de una muestra de suelo, las desviaciones encontradas son importantes para algunos parámetros (fosfatos, Mg y Cu) o para CE, sulfatos, K, Ca en suelos con baja concentración de alguno de ellos. Este hecho denota que existe algún efecto físico derivado de la forma de extracción, responsable de las diferencias obtenidas. 2) La utilización de las cápsulas cerámicas presenta muchas más limitaciones: Para estudios comparativos (sin referencia con las analíticas convencionales) pueden utilizarse sin limitaciones para nitratos, cloruros y sodio y para estimar CE, K y Mg (para altas concentraciones en solución). Sólo para los cloruros y sodio, y para suelos con elevadas concentraciones de potasio se pueden sustituir las analíticas convencionales de suelo. Para el resto de los parámetros analizados la recuperación difiere en más del 15%.

ABSTRACT. Soil solution samplers are an useful tool for water quality and nutrients availability studies. They have to present no ion-exchange properties, letting us direct extraction

of soil moisture from soil. Thus, extracting conditions can affect the results obtained. We presented here the comparison among standard methods, Rhizon soil moisture samplers and ceramic cups, when using immersed in a soil solution and inserted in a saturated soil, with a 40 y 50 kPa applied vacuum, in three types of soil. Rhizon soil moisture samplers presented better results than obtained using ceramic cups.

1.- Introducción.

Las muestras de solución procedentes de la zona no saturada se pueden obtener directamente *in situ*, o bien, mediante métodos indirectos a partir de muestras de suelo llevadas al laboratorio. Aparentemente, los métodos directos parecen más adecuados, ya que, al no ser destructivos, permiten obtener de forma cómoda numerosas muestras de un mismo punto (Rhoades y Oster, 1986; Starr, 1985). Además, la solución así obtenida representa de una manera más adecuada el movimiento de solutos, debido a que se trata de diferentes tipos de agua dependiendo de la tensión ejercida para el muestreo (Morell *et al.*, 1998).

En principio existen dos tipos de causas que pueden explicar las diferencias obtenidas por los muestreadores respecto a las analíticas convencionales: diferencias debidas al efecto físico derivado del propio proceso de extracción de los muestreadores (Cochran *et al.*, 1970; Van der Ploeg y Beese, 1977), y a alteraciones de la composición de la solución provocadas por la liberación o retención de iones derivadas de la composición química de las sondas utilizadas (Hansen y Harris, 1975; Zimmerman *et al.*, 1978; Barbarick *et al.*, 1979; Litaor, 1988). La separación de dichas causas permitirá comprobar la utilidad de los diferentes muestreadores para realizar estudios comparativos (si son inertes químicamente) o para realizar medidas cuantitativas que permitan sustituir las analíticas convencionales (si no existe efecto físico). Es necesario estudiar también el efecto de las concentraciones de los iones utilizadas en los experimentos sobre los resultados obtenidos, lo que explicaría las diferencias encontradas en la bibliografía.

Tradicionalmente, para obtener dichas muestras *in situ*, se han utilizado las cápsulas de succión, realizadas en materiales diversos tales como cerámica, politetrafluoroeteno o teflón, aunque también se han utilizado otros materiales en su fabricación como el polietileno, acero o vidrio.

La utilización de dichas cápsulas, aunque se realiza desde hace décadas, presenta algunos problemas y se han realizado numerosos estudios tanto bajo condiciones de campo, como en laboratorio, revisando su comportamiento bajo las diferentes condiciones de trabajo. Son numerosas las limitaciones que presentan, (Hansen y Harris, 1975; Zimmerman *et al.*, 1978; Barbarick *et al.*, 1979; Litaor, 1988) aunque algunos autores no encuentran problemas para su uso para algunos iones (Levin y Jackson, 1977; Nagpal, 1982; Silkworth y Grigal, 1981) o si se siguen algunas recomendaciones como tirar las primeras muestras extraídas y aumentar el tiempo de extracción (Severson y Grigal, 1976), etc.

En el presente trabajo, se presentan los resultados obtenidos al comparar el análisis tradicional en extracto saturado, ES, las cápsulas de material cerámico y un nuevo tipo de muestreador denominado pelo radical. La utilización de pelos radicales es más reciente, por lo que la bibliografía disponible sobre su comportamiento es más limitada (Otten, 1994; Haesebroeck *et al.*, 1997; Knight *et al.*, 1997; Argo *et al.*, 1997). Dicho pelo es un tubo sellado en un extremo compuesto por está compuesto por una membrana de polímero orgánico hidrófilo de 10 cm de longitud y 2.5 mm de diámetro, conectado a un tubo de PVC transparente flexible de 10 cm de longitud, al que le sigue un conector macho donde se enrosca una jeringa especialmente diseñada, que permite recoger la solución del suelo. En el interior del polímero poroso y hasta llegar a una longitud de 5 cm en el tubo de PVC, se encuentra una guía de acero inoxidable, que proporciona cierta rigidez al pelo para su introducción en el suelo.

2.- Materiales y métodos.

La experiencia se ha realizado con cápsulas de cerámica porosa de la marca Soilmoisture y pelos radicales de la marca Eijkelkamp.

Tanto las cápsulas como los pelos utilizados en esta experiencia utilizan jeringas para succionar y almacenar la solución del suelo. Por ello, como paso previo para este estudio, dichas jeringas fueron calibradas utilizando una bomba de vacío, midiendo 10 unidades de cada tipo. Los valores obtenidos permiten conocer la succión realizada al principio de la extracción de solución, tanto para los pelos como para las cápsulas. Los pelos utilizan jeringas de 10 mL y el valor de succión obtenido tras la calibración de 10 unidades fue de 52.6 ± 1.4 kPa. Las cápsulas utilizan jeringas de 50 mL y el valor de succión obtenido tras la calibración de 10 unidades fue de 42 ± 2 kPa. Se rechazaron algunas jeringas de las cápsulas cerámicas cuyos valores quedaban fuera de este rango.

Además se comprobó que la presión de burbujeo de las cápsulas cerámicas utilizadas en esta experiencia era superior a 2 bar, por lo que fue necesario rechazar algunas cápsulas. Se comprobó también que no existían pérdidas de succión en todo el sistema formado por la sonda extractora de la solución, el tubo conductor y la jeringa succionadora y acumuladora del mismo.

Previamente a su uso, tanto las cápsulas como los pelos que se utilizaron en esta experiencia fueron sometidos a un intenso lavado con agua desionizada, consistente en aplicarles las succiones correspondientes a sus diferentes jeringas, extraer el agua desionizada repetidas veces, dejar los tomamuestras inmersos en agua desionizada varios días, (cambiando el agua varias veces durante esos días) y repetir las operaciones de extracción varias veces más.

Para realizar esta experiencia se decidió emplear tres muestras procedentes de diferentes suelos, a fin de conseguir tres rangos de salinidad: baja, media y alta, dos tipos de texturas: pesada y ligera, y, en general, valores diferentes de los parámetros medidos en el laboratorio, para comprobar el comportamiento de los tomamuestras frente a distintos tipos de suelo.

Se tomaron tres muestras (una para cada suelo) y una vez en el laboratorio, se calculó su humedad en el momento de su recogida. También se secaron al aire, tamizaron, homogeneizaron, y se llevaron a extracto de saturación. Una vez alcanzado este estado de humedad, cada una de las tres muestras de suelo se dividió en tres submuestras:

Con la primera se extrajo la solución del Extracto de Saturación (en adelante ES) según la metodología convencional:

- Una pequeña parte del ES obtenido a partir de esta primera submuestra (de cada tipo de suelo) se analizó directamente.
- Se vertió el ES restante dentro de un vaso de precipitados de un litro, sumergiendo en el mismo tres cápsulas cerámicas y tres pelos radicales. Los muestreadores se colocaron verticalmente, separados unos de otros y tapados con parafilm para evitar intercambios del líquido con la atmósfera.
- Al finalizar el experimento se analizó la solución restante (en adelante ES2).

En la segunda submuestra de cada suelo ya saturado, se colocaron otras tres cápsulas y otros tres pelos (también colocados verticalmente, separados y tapados).

Finalmente, con la tercera submuestra se calculó la humedad correspondiente al extracto de saturación, como porcentaje de solución respecto de suelo seco a estufa, (en peso).

Por tanto, los tomamuestras se colocaron inmersos en la solución obtenida del extracto saturado (ES) y dentro de una muestra de suelo saturado. En las soluciones ES no se añadió ningún producto que impidiera las precipitaciones de fósforo o Mn para evitar la alteración de los resultados obtenidos para otros parámetros o iones estudiados, pese a las recomendaciones realizadas por el fabricante de los pelos radicales en ese sentido (Eijkelkamp, 1998).

Se realizó una experiencia previa en la que se siguieron las indicaciones del fabricante sobre el uso de las cápsulas (que aconseja utilizarlas directamente una vez lavadas en agua desionizada), colocándolas una vez saturadas dentro de los vasos de precipitado, inmersas en la solución y dentro del suelo saturado. Lo mismo se hizo con los pelos radicales, aunque su fabricante no especifica la necesidad de realizar esta práctica. Los resultados de este ensayo mostraron que los valores de los distintos parámetros obtenidos en el laboratorio

estaban falseados por el efecto del agua utilizada para humedecer los tomamuestras, como consecuencia de haber estado sumergidos en el agua desionizada. Así, las cápsulas necesitaron aproximadamente 25 mL para saturarse (se calculó mediante diferencia entre el peso seco en estufa y el peso en saturación) por lo que las muestras obtenidas estaban diluidas con esos 25 mL de agua desionizada, lo que adulteraba los resultados. Como el volumen necesario para saturar los pelos era muy inferior (0.2 mL) los errores para estos tomamuestras eran menores. Para evitar estos errores, se cambió la metodología: una vez lavados los muestreadores repetidas veces, se secaron en estufa y se sacaron justo para la experiencia, evitando en lo posible cualquier tipo de contaminación de los mismos.

3.- Resultados.

Se dispone de resultados para los siguientes parámetros y muestras de suelo: CE, pH, fosfatos, K, Ca, Mg y cloruros para los suelos A, B y C; Na y nitratos sólo para los suelos B y C, y SO₄, Cu, Zn y Mn sólo para el suelo B:

En las Tablas 1 y 2 se presentan los resultados obtenidos para los suelos A y B tras los análisis del laboratorio, presentados como media de tres valores \pm desviación estándar. En la primera columna figura el tipo de muestreador utilizado y en la segunda el medio en el que se situaron dichos muestreadores, esto es, directamente en la fase líquida del suelo (ES) o en una muestra de suelo llevada a saturación (Suelo). En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para el suelo C, utilizando exclusivamente los pelos radicales para el muestreo de la solución del suelo.

Tabla 1. Resultados analíticos (media y desviación estándar de tres valores) de las muestras obtenidas en el suelo A con dos tipos de muestreadores de suelo (cápsulas cerámicas y pelos radicales de material polímero orgánico hidrófilo), situados directamente en la solución del suelo previamente extraída del extracto saturado (ES) o situados en una muestra de suelo saturado (suelo con 43% de humedad, correspondiente a saturación). En la última línea figura el resultado de un análisis estándar de dicho suelo.

Tipo de tomamuestras	Procedencia de la muestra	CE (dS/m)	pH	P (mg·L ⁻¹)	K (meq·L ⁻¹)	Ca (meq·L ⁻¹)	Mg (meq·L ⁻¹)	Cl (meq·L ⁻¹)
Sin tomamuestras	ES	1.835 \pm 0.066 ^a	8.9 \pm 0.06 ^b	2.35	1.32 \pm 0.09 ^a	2.66 \pm 0.32 ^c	2.79 \pm 0.85 ^b	9.85 ^a
Cápsulas	ES	2.100 \pm 0.178 ^b	9.7 \pm 0.24 ^c	1.40	2.04 \pm 0.55 ^b	1.18 \pm 0.03 ^a	7.60 \pm 0.61 ^c	9.86 ^a
Pelos Radicales	ES	1.849 \pm 0.054 ^a	9.0 \pm 0.05 ^b	2.45	1.27 \pm 0.02 ^a	2.47 \pm 0.07 ^c	2.70 \pm 0.16 ^b	9.86 ^a
Sin tomamuestras, al término del experimento	ES2	2.570 ^d	8.6 ^b		1.49 ^a	2.41 ^c	1.6 ^b	
Cápsulas en suelo	Suelo	2.630 \pm 0.102 ^d	9.9 \pm 0.17 ^c		3.23 \pm 0.91 ^c	2.16 \pm 0.88 ^b	7.87 \pm 0.53 ^c	
Pelos en suelo	Suelo	2.290 \pm 0.053 ^c	8.4 \pm 0.23 ^a	3.90	1.42 \pm 0.01 ^a	1.63 \pm 0.15 ^b	1.35 \pm 0.21 ^a	9.86 ^a
Análisis estándar	Suelo	(1:5) 678		83	5.8 *	17.2 *	9.3 *	

Valores significativamente diferentes se corresponden con distintas letras.

* en meq/100 g suelo.

La muestra de suelo A se recogió en campo con una humedad del 18%.

Tabla 2. Resultados analíticos (media y desviación estándar de tres valores) de las muestras obtenidas en el suelo B con dos tipos de muestreadores de suelo (cápsulas cerámicas y pelos radicales de material polímero orgánico hidrófilo), situados directamente en la solución del suelo previamente extraída del extracto saturado (ES) o situados en una muestra de suelo saturado (suelo con 33% de humedad, correspondiente a saturación).

Tipo de tomamuestras	Procedencia de la muestra	CE (dS/m)	pH	P (mg·L ⁻¹)	K (meq·L ⁻¹)	Ca (meq·L ⁻¹)	Mg (meq·L ⁻¹)	Cl (meq·L ⁻¹)
Sin tomamuestras	ES	11.096 \pm 0.19 ^c	7.7 \pm 0.07 ^a	0.28 \pm 0.03 ^d	9.99 \pm 0.33 ^a	43.10 \pm 1.05 ^b	30.03 \pm 0.15 ^c	52.60 \pm 1.38 ^b
Cápsulas	ES	10.680 \pm 0.14 ^b	10.7 \pm 0.26 ^c	0.10 \pm 0.02 ^a	11.03 \pm 0.49 ^b	39.80 \pm 0.96 ^a	25.80 \pm 4.60 ^{abc}	49.30 \pm 0.89 ^a
Pelos Radicales	ES	11.056 \pm 0.10 ^c	11.1 \pm 0.04 ^b	0.18 \pm 0.04 ^b	10.05 \pm 0.09 ^a	45.35 \pm 2.47 ^c	29.65 \pm 0.21 ^{bc}	49.30 \pm 0.89 ^a
Sin tomamuestras, al término del experimento	ES2	11.170 ^c	8.6 ^{bc}	0.17 ^b	10.00 ^a	45.90 ^c	29.50 ^{bc}	49.30 ^a
Cápsulas en suelo	Suelo	9.983 \pm 0.12 ^a	10.0 \pm 0.29 ^c	0.10 \pm 0.01 ^a	10.80 \pm 0.26 ^b	38.70 \pm 0.70 ^a	22.03 \pm 4.65 ^a	48.46 \pm 1.44 ^a
Pelos en suelo	Suelo	10.606 \pm 0.02 ^b	10.6 \pm 0.02 ^a	0.22 \pm 0.02 ^c	9.90 \pm 0.10 ^a	48.47 \pm 0.81 ^c	24.67 \pm 0.21 ^{ab}	47.66 \pm 2.83 ^a

Tipo de tomamuestras	Procedencia de la muestra	Na (meq·L ⁻¹)	NO ₃ (meq·L ⁻¹)	SO ₄ (meq·L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)	Mn (mg·L ⁻¹)
Sin tomamuestras	ES	46.95 \pm 0.66 ^b	26.72 \pm 2.42 ^{bc}	37.00 \pm 1.03 ^a	0.11 \pm 0.02 ^c	0.17 \pm 0.05 ^b	0.79 \pm 0.04 ^c
Cápsulas	ES	46.23 \pm 0.33 ^b	25.49 \pm 2.83 ^{bc}	50.82 \pm 1.14 ^e	0.04 \pm 0 ^a	ND	0.02 \pm 0.00 ^a
Pelos Radicales	ES	47.80 \pm 2.40 ^b	27.77 \pm 0.63 ^c	43.93 \pm 0.56 ^c	0.12 \pm 0.03 ^c	0.17 \pm 0.1 ^b	0.61 \pm 0.11 ^b
Sin tomamuestras, al término del experimento.	ES2	46.56 ^b	23.00 ^a	35.96 ^a	ND	ND	-
Cápsulas en suelo	Suelo	43.94 \pm 0.69 ^a	20.46 \pm 0.74 ^a	47.41 ^d	0.03 \pm 0.01 ^a	0.02 \pm 0.03 ^a	0.01 \pm 0.01 ^a
Pelos en suelo	Suelo	44.14 \pm 0.90 ^a	24.40 \pm 1.37 ^b	39.39 \pm 0.52 ^b	0.07 \pm 0.01 ^b	0.17 \pm 0.05 ^b	0.58 \pm 0.02 ^b

Tabla 3. Resultados analíticos (media y desviación estándar de tres valores) de las muestras obtenidas en el suelo C con los pelos radicales de material polímero orgánico hidrófilo, situados directamente en la solución del suelo previamente extraída del extracto saturado (ES) o situados en una muestra de suelo saturado (suelo con 47% de humedad, correspondiente a saturación).

Toma-muestras	Proced. muestra	CE (dS/m)	pH	P (mg·L ⁻¹)	K (meq·L ⁻¹)	Ca (meq·L ⁻¹)	Mg (meq·L ⁻¹)	Cl (meq·L ⁻¹)	Na (meq·L ⁻¹)	NO ₃ (meq·L ⁻¹)
STo	ES	0.495±0.012 ^a	7.6±0.05 ^a	0.017±0.005 ^a	1.05±0.59 ^b	1.67±0.08 ^b	1.02±0.19 ^a	2.46 ^a	3.25±1.03 ^a	0.73±0.02 ^b
STf	ES2	0.583 ^b	9.1 ^d	0.019 ^{ab}	0.95 ^{ab}	3.15 ^c	1.56 ^c	2.46 ^a	2.26 ^a	0.85 ^c
PR	ES	0.491±0.003 ^a	7.7±0.07 ^b	0.074±0.056 ^{bc}	0.80±0.29 ^{ab}	1.52±0.06 ^a	0.96±0.09 ^a	2.46 ^a	2.40±0.26 ^b	0.87±0.03 ^c
PRS	Suelo	0.975±0.010 ^c	7.9±0.04 ^c	0.098±0.002 ^c	0.38±0.01 ^a	1.79±0.1 ^b	1.23±0.08 ^b	2.46 ^a	6.87±0.15 ^a	0.23±0.07 ^a

La muestra de suelo C se recogió en campo con una humedad del 23 %.

STo: Sin tomamuestras al principio del experimento.

STf: Sin tomamuestras, al término del experimento.

PR: Pelos Radicales.

PRS: Pelos radicales en suelo.

3.- Discusión.

3.1.- Conductividad Eléctrica.

Como se observa en la Tabla 1, para valores de CE medios (suelo A), los resultados obtenidos tras analizar la solución extraída con los pelos radicales inmersos en la solución del suelo, no son significativamente distintos de los valores del análisis directo de la solución del suelo (sin utilizar ningún tomamuestras, ambos letra a). Por tanto, el pelo radical es inerte en cuanto a la CE. Sin embargo, la CE de la solución extraída mediante las cápsulas inmersas en la solución del suelo si es significativamente superior a las anteriores (letra b), lo que contrasta con los resultados obtenidos por Barbarick *et al.*, 1979 que obtenía valores superiores para el extracto saturado que para las cápsulas cerámicas. El valor superior de CE para las cápsulas encontrado en este experimento puede ser debido a la liberación de iones por parte de las mismas pese al exhaustivo lavado realizado, lo que limita su uso en suelos con este nivel de salinidad.

Cuando los tomamuestras se colocan en una muestra de suelo saturado, los valores de conductividad eléctrica obtenidos son significativamente superiores a los obtenidos en el extracto saturado analizado de forma convencional, tanto para los pelos radicales (125%, expresado como porcentaje de la CE de la solución extraída por el muestreador en suelo/CE del extracto saturado), como para las cápsulas (144%), aunque el incremento de CE obtenido en los pelos no es tan importante.

En los pelos radicales este aumento no puede ser atribuido a un efecto relacionado con la composición química del tomamuestras ya que, cuando se coloca inmerso en la solución, los valores son iguales a los de la propia solución (es inerte). Por tanto, hay que atribuir esta diferencia a errores inducidos por el propio proceso de extracción de la solución en el suelo (la CE de la solución extraída del suelo a través de los tomamuestras no se corresponde exactamente con la obtenida por los métodos analíticos convencionales).

Este tipo de error no atribuible a la composición del tomamuestras sino a problemas relacionados con la extracción es común a otros parámetros, y ha sido citado ampliamente en la bibliografía. Así, los problemas de orden físico descrito se relacionan con la succión aplicada en la extracción de la solución ya que al variar el volumen recuperado puede variar

la concentración de solutos del mismo o el flujo natural del agua (Cochran *et al.*, 1970; Chow, 1977; Van der Ploeg and Beese, 1977; Morrison y Lowery, 1990; Webster *et al.*, 1993). Sin embargo, algunos autores minimizan los problemas derivados de este hecho al aducir que: o la succión aplicada no afectará tanto a la concentración de la solución obtenida como al radio de influencia de la zona muestreada (Talsme *et al.*, 1979), o que la solución así obtenida es más representativa del movimiento de solutos que la obtenida a partir de muestras de suelo, debido a que se trata de diferentes tipos de agua dependiendo de la tensión ejercida para el muestreo (Morell *et al.*, 1998). De hecho, algunos autores recomiendan utilizar tensiones inferiores a 10 kPa para estudios de salida de solutos del sistema analizado (Severson y Grigal, 1976). En las cápsulas, las diferencias pueden ser debidas a la acumulación de los dos efectos citados (liberación de iones mas limitaciones derivadas del propio proceso de extracción de la solución).

Para suelos muy salinos (suelo B) los resultados obtenidos con los pelos radicales inmersos en la solución del suelo no son significativamente distintos de los valores del análisis directo de la solución del suelo (ambos letra c), al igual que ocurría en el suelo A (salinidad media). Sin embargo, y con tendencia contraria a la manifestada en el suelo A, la CE de la solución extraída mediante las cápsulas inmersas en la solución del suelo es significativamente inferior (letra b), lo que ahora si concuerda con los resultados obtenidos por Barbarick *et al.* (1979). De todas formas, la diferencia no es cuantitativamente muy importante (96.22% recuperado). La tendencia contraria manifestada podría deberse a que el fenómeno de liberación de algunos iones puede ser de inferior magnitud al de retención de otros.

En la bibliografía también se cita la posible colmatación de las cápsulas cuando las soluciones se encuentran muy concentradas y el tiempo de contacto es suficiente, (Cheverry, 1983, citado por Sánchez-Pérez, 1995), aunque este hecho no parece la causa probable de las diferencias obtenidas en este experimento. Algunos autores destacan la reversibilidad de este proceso de retención por parte de las cápsulas (función de la concentración de la solución y del tiempo de muestreo), lo que explicaría las diferencias obtenidas en diferentes estudios. Para minimizar los errores recomiendan rechazar las primeras muestras obtenidas (Nagpal, 1982), en lo que coinciden con

otros autores (Starr, 1985; Beier y Hansen, 1992; Wester *et al.*, 1993).

Al igual que ocurría en el suelo A (aunque con tendencia contraria ya que en este suelo son inferiores), los valores de CE obtenidos cuando se colocan los tomamuestras en el suelo B son significativamente diferentes tanto para los pelos radicales, como para las cápsulas (diferencia mayor para las cápsulas, 90% recuperado, como ocurría en el suelo A). Por tanto, los errores inducidos por el propio proceso de extracción pueden limitar la validez de los resultados obtenidos cuando se estudia este parámetro y se pretende comparar con otros datos obtenidos por procedimientos convencionales. A pesar de ser significativa, la diferencia de CE obtenida con los pelos colocados en un suelo muy salino frente a la solución del extracto saturado es poco importante (96% recuperado), por lo que pueden utilizarse siempre que se tenga en cuenta esta limitación. Los pelos radicales garantizan además su completa eficacia para estudios comparativos de salinidad.

Cuando se analizan los resultados obtenidos utilizando los pelos radicales en un suelo de baja salinidad (suelo C), se observa que, aunque no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos cuando los tomamuestras están sumergidos y los obtenidos directamente de la solución (letras a), hay diferencias con la CE medida cuando los pelos se sitúan en suelo (letra c), al igual que ocurría con el suelo A (de salinidad media). Al tratarse de valores inferiores de CE, el error cometido es mucho más importante (51% recuperado), por lo que el uso de los pelos en suelos de baja salinidad no puede sustituir a las analíticas convencionales, aunque ya se citó que algunos autores prefieren las soluciones así obtenidas (aplicando una tensión determinada). De cualquier modo, los pelos radicales sí pueden usarse para comparar entre diferentes tratamientos en los que el error debido a la extracción será común a todas las muestras obtenidas.

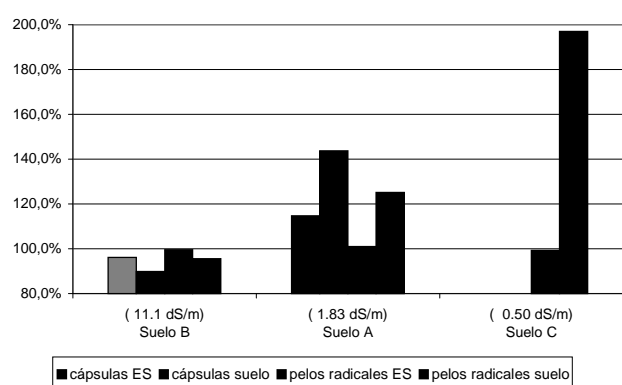


Fig. 1. Comportamiento de cápsulas y pelos radicales en tres suelos de diferentes CE, expresado como porcentajes entre los valores de la solución extraída por los tomamuestras respecto a los valores de la solución medida directamente.

En la Figura 1 se presenta la desviación porcentual de la CE, calculada como porcentaje de la CE de la solución extraída por los pelos en suelo/CE del extracto saturado.

3.2.- pH.

Como se observa en la Tabla 1, para suelos muy básicos (suelo A), los resultados de pH obtenidos con los pelos radicales inmersos en la solución del suelo no son significativamente distintos de los valores del análisis directo de la solución del suelo (letras b). El pH medido para las cápsulas inmersas en la solución del suelo resulta significativamente superior al de la solución del suelo medida directamente (110%), lo que parece indicar su capacidad para liberar algunos iones capaces de incrementar dicho parámetro, lo que concuerda con los resultados de la CE en este suelo. Lo mismo ocurre con el pH medido a partir de las cápsulas colocadas en suelo (112%), que no es significativamente diferente del anterior (letras c).

Este incremento de pH cuando se utilizan cápsulas cerámicas coincide con la bibliografía (Jones y Edwards, 1993). Sin embargo, y dado que se produce también cuando las cápsulas están inmersas en la solución y a diferencia de lo ocurrido con los pelos radicales (inmersos en el mismo medio que las cápsulas), las razones aducidas de perturbación de la fase gaseosa no parecen ser la causa responsable del incremento en este experimento. Algunos autores justifican las diferencias de pH (que cuantifican entre 0.28 y 0.44 unidades; Suárez, 1987) por la pérdida de CO₂ durante el proceso de extracción en suelos no saturados. En el presente experimento las diferencias han sido muy superiores, pese a tratarse siempre de muestras recogidas en condiciones de saturación.

El pH medido en la solución extraída por pelos colocados en suelo es significativamente inferior (letra a) al de la solución del suelo, aunque las diferencias no son muy grandes (95% respecto del medido en ES), por lo que dichos tomamuestras pueden ser utilizados para estimar dicho parámetro, teniendo en cuenta las mismas limitaciones que las observadas para la CE.

Los resultados obtenidos en un suelo básico (suelo B) demuestran que el pH medido para los tomamuestras sumergidos resulta significativamente superior al de dicha solución, tanto para los pelos como para las cápsulas de cerámica (letras a, b y c). Aunque la tendencia es la misma que la observada en el suelo muy básico (suelo A), las diferencias son ahora más importantes (108% y 113% de incremento en el pH medido por los pelos y por las cápsulas respectivamente, estando ambos inmersos en la solución).

Cuando los pelos se colocan en suelo, el valor de pH no es significativamente diferente al de la solución (letras a). Pese a ello, y dada la importancia del pH para modelos de comportamiento químico, la magnitud de las diferencias observadas en solución aconseja la realización de más estudios específicos sobre el comportamiento de este parámetro. Estos primeros resultados sugieren que, a falta de posterior confirmación, parece viable el uso de los pelos radicales para estudios de pH en suelo, al menos para suelos básicos. El valor para las cápsulas en suelo no es diferente al obtenido con las cápsulas en solución y sugiere (como ocurría para el suelo A) la posible liberación de algún catión básico por parte de las cápsulas.

Aunque el pH medido en la tercera muestra de suelo resulta significativamente diferente para la solución, la extraída por los pelos en solución y la extraída por los pelos en suelo (letras a, b y c), las diferencias son tan pequeñas (101 % y 104% respecto ES), que confirman las recomendaciones realizadas anteriormente.

En la Figura 2 se presenta la desviación porcentual del pH, calculado como porcentaje del pH de la solución extraída por los tomamuestras/pH del extracto saturado.

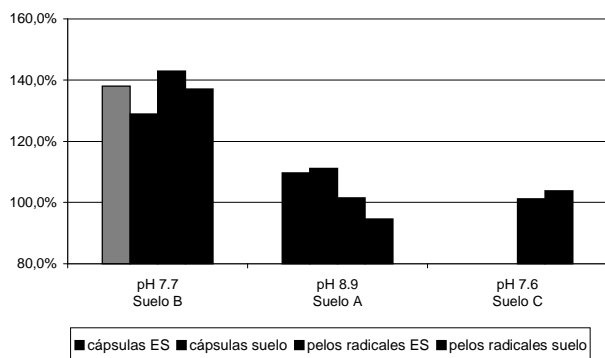


Fig. 2. Comportamiento de cápsulas y pelos radicales en tres suelos de diferentes niveles de pH, expresado como porcentajes entre los valores de la solución extraída por los tomamuestras respecto a los valores de la solución medida directamente.

3.3.- Fósforo disuelto.

Los resultados para el fósforo disuelto en el suelo A (muy rico en fósforo: $83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Olsen) se obtuvieron realizando una única muestra compuesta con las soluciones obtenidas a partir de cada grupo de tres tomamuestras debido a la escasez de solución. Por tanto, no se han realizado pruebas de significación estadística. La cantidad de fósforo disuelto extraída por los pelos en ES resulta similar (104%) a la analizada directamente a partir de la solución, resultado común al obtenido por Zimmerman (1978) para las cápsulas de Teflón. La extraída por los pelos en suelo es muy superior (1656%) en este suelo (como ocurría con la CE), lo que sugiere que existe algún efecto físico en la extracción de la solución o que se produjo algún fenómeno de concentración a causa de la evaporación. Las diferencias obtenidas respecto al análisis convencional de suelo ($83 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) son lógicas ya que los valores del fósforo presente en las soluciones del suelo no se corresponden con los proporcionados por las analíticas de suelos convencionales (en los que para la obtención del fósforo asimilable se utiliza un extractante). Para cultivos intensivos, dadas sus elevadas tasas de crecimiento, sí resulta interesante el estudio del fósforo disuelto, así como para estudios ambientales. El uso de los pelos radicales para estudios comparativos de fósforo disuelto en suelo puede resultar aconsejable (al comprobarse que estos muestreadores son químicamente inertes), ya que todos los tratamientos se suponen influidos por los mismos fenómenos físicos. Sin embargo, la viabilidad de su uso para estudios que necesiten

cuantificar las cantidades presentes en suelo debería ser confirmada.

Los valores obtenidos a partir de la solución extraída por las cápsulas en ES son, por el contrario, mucho más pequeños (60%) a los del propio ES, lo que sugiere que se producen fenómenos de adsorción por parte de estos tomamuestras. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Zimmerman (1978) que recuperaba sólo el 43% del fósforo. En función de los resultados obtenidos en este estudio debe desaconsejarse su uso, ni siquiera para estudios comparativos. Esta recomendación coincide con la realizada varios autores (Hansen y Harris, 1975; Zimmerman, 1978; Litaor, 1988; Morell y Sánchez-Pérez, 1998) a diferencia de otros autores que encuentran buena respuesta del comportamiento de las cápsulas frente al fósforo disuelto si se toman algunas precauciones como aumentar el tiempo de muestreo ya que según citan la disminución observada es reversible (Levin y Jackson, 1977; Nagpal, 1982).

Para el suelo B, con un nivel de riqueza en fósforo inferior al anterior, se ha dispuesto de la información completa, por lo que se ha realizado el estudio estadístico. Se observa una gran heterogeneidad entre los diferentes tratamientos (letras a, b, c y d). Además, la disminución observada entre ES y ES2 parece sugerir que se produjeron precipitaciones de fósforo durante la experiencia. Este hecho concuerda con los comentarios hechos por el fabricante de los pelos sobre la necesidad de acidificar las soluciones obtenidas para evitar precipitaciones de fósforo (Eijkelkamp, 1998). Los pelos parecen alterar de algún modo los resultados siendo sus valores en ES incluso inferiores (letra b, 64%) a los obtenidos en suelo (letra c, 79%). A pesar de las posibles precipitaciones producidas, este fenómeno de mayor extracción en suelo que en ES ocurría también en el suelo A (donde no parece que se produjeron precipitaciones ya que el valor de ES2 no es inferior al de ES), lo que confirma la necesidad de profundizar en estos estudios. Otros autores también citan los problemas que surgen en la recuperación del fosfato con estos sensores, pérdidas que justifican por la precipitación producida (Haesebroeck *et al.*, 1997).

Como ocurría con el suelo A, los pelos se comportan mejor que las cápsulas. Así, las cápsulas extraen tanto en ES como en suelo la misma pequeña cantidad de fósforo disuelto (letras a), probablemente por un efecto de retención, como ocurría en el suelo A (36% recuperado, algo superior al 30% obtenido por Morell y Sánchez-Pérez, 1998, e inferior al 43% obtenido por Zimmerman, 1978, lo que sugiere la influencia de la concentración de fósforo disuelto utilizado para los experimentos).

Los resultados obtenidos en la tercera muestra de suelo (suelo C), con una concentración de fósforo soluble muy baja (pese a que el suelo tiene una alta fertilidad en este elemento, superior a $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Olsen), evidencian la gran variabilidad obtenida entre las muestras de los tres tomamuestras incluidos dentro de un mismo tratamiento, así como respecto de los valores de fósforo disuelto en ES. Las diferencias observadas parecen desaconsejar el uso de los pelos radicales para estudios de fósforo soluble en suelos cuyas concentraciones sean muy bajas, aunque es necesario profundizar más en estos estudios. El incremento observado en ES2 descarta las

pérdidas de fósforo por precipitación en el ES para este suelo y las diferencias observadas entre los valores de la CE no parecen justificar que el incremento del fósforo sea debido exclusivamente a una concentración de las soluciones. Este hecho aconseja también profundizar más en los estudios de fósforo.

En la Figura 3 se presenta la desviación porcentual del fósforo soluble, calculado como porcentaje del fósforo soluble de la solución extraída por los tomamuestras/fósforo soluble del extracto saturado.

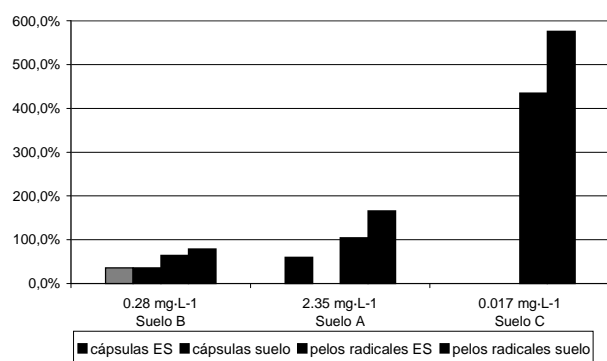


Fig. 3. Comportamiento de cápsulas y pelos radicales en tres suelos de diferentes concentraciones de fósforo soluble, expresado como porcentajes entre los valores de la solución extraída por los tomamuestras respecto a los valores de la solución medida directamente.

3.4.- Potasio.

Para suelos con un nivel de fertilidad medio en potasio (suelo A) los resultados obtenidos por los pelos, tanto en ES como directamente en suelo, no son significativamente distintos a los obtenidos directamente en ES, por lo que se puede recomendar el uso de estos tomamuestras para el estudio del potasio soluble sin ningún tipo de limitación.

Al igual que ocurre con el fósforo disuelto, los valores de potasio presente en las soluciones del suelo no se corresponden con los proporcionados por las analíticas de suelos convencionales (en los que para la obtención del potasio asimilable también se utiliza un extractante). Los valores de potasio disuelto si se utilizan en estudios ambientales y para cultivos intensivos.

Por otra parte, las cápsulas parecen liberar potasio ya que los valores obtenidos, tanto en ES como en suelo, son superiores a los de la propia solución (155% y 245% respectivamente), lo que concuerda con los resultados obtenidos por algunos autores, dependiendo del tipo de cápsula empleada (Morell y Sánchez-Pérez, 1998; para cápsulas de fabricación española) y es contrario a lo expuesto en otros estudios (Nagpal, 1982; Morell y Sánchez-Pérez, 1998; para cápsulas de fabricación francesa). Por tanto, no se recomienda el uso general de cápsulas cerámicas para estudios de potasio en suelos con baja fertilidad.

Para suelos de nivel alto de fertilidad en potasio (suelo B), los valores obtenidos por los pelos radicales (tanto en ES como en suelo) no son significativamente distintos de los de

la solución (letras a), al igual que ocurre en el suelo A, lo que confirma las recomendaciones realizadas.

Los valores obtenidos en las cápsulas, tanto en ES como en suelo, son significativamente superiores (letra b) al igual que ocurre en el suelo A, aunque la desviación porcentual es más baja (110% y 108% respectivamente), por lo que las cápsulas pueden usarse en suelos con altos niveles de fertilidad teniendo en cuenta la magnitud de este error.

En el suelo C, con una concentración de potasio soluble medio (y alrededor de 5 meq/100 g en un análisis convencional), se observa una gran variabilidad entre las muestras de los tres tomamuestras incluidos dentro de un mismo tratamiento, así como respecto de los valores de potasio en ES, por lo que los resultados en este suelo no son concluyentes, al estar influidos por un gran error experimental para este catión.

En la Figura 4 se presenta la desviación porcentual del potasio, calculado como porcentaje del potasio soluble de la solución extraída por los tomamuestras/potasio del extracto saturado.

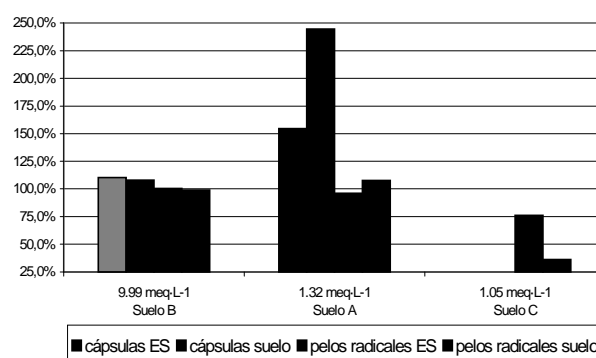


Fig. 4. Comportamiento de cápsulas y pelos radicales en tres suelos de diferentes concentraciones de potasio, expresado como porcentajes entre los valores de la solución extraída por los tomamuestras respecto a los valores de la solución medida directamente.

3.5.- Calcio y Magnesio.

Para suelos con media-alta cantidad de calcio y magnesio (suelo A) los resultados obtenidos por los pelos en ES no son significativamente diferentes a los obtenidos directamente en ES (letras c para el Ca y letras b para el Mg). Sin embargo, cuando los pelos radicales extraen la solución del suelo, los valores obtenidos sí son significativamente inferiores (61%, letra b para el Ca y 48%, letra a para el Mg) a los medidos directamente en ES, lo que parece deberse a problemas derivados de la extracción de la solución. Este hecho debe tenerse en cuenta cuando se utilicen los pelos radicales para estudios en suelo, ya que sólo parecen recomendables para estudios comparativos y no para referenciar sus valores respecto a los obtenidos mediante determinaciones convencionales en ES.

Por otra parte, las cápsulas parecen retener Ca, tanto en ES como en suelo (44 % y 81%, letras a y b respectivamente frente a letra c, sin tomamuestras), resultado que no coincide con el obtenido por algunos autores (Levin y Jackson, 1977)

pero sí con lo obtenido por otros muchos autores que desaconsejan su uso (Barbarick *et al.*, 1979; Sánchez-Pérez, 1995; Morell y Sánchez-Pérez, 1998). Estos últimos sugieren que este hecho es debido a la adsorción de Ca en las paredes de las cápsulas, causa que parece confirmada por este experimento ya que el calcio en ES2 no es nunca inferior al ES, lo que descarta que se hayan producido fenómenos de precipitación. Las cápsulas parecen liberar Mg ya que los valores obtenidos, tanto en ES como en suelo, son superiores a los de la propia solución (272% y 282% respectivamente), lo que coincide con algunos autores (Litaor, 1988) pero no coincide con los resultados obtenidos por otros autores que: o no encuentran diferencia (Levin y Jackson, 1977) o recuperan menor cantidad de Mg, como ocurría con el Ca (Morell y Sánchez-Pérez, 1998) pese a que estos autores realizan su experimento con concentraciones de Mg similares a las de este suelo A. Por tanto, y según los resultados de este experimento, no es recomendable el uso de cápsulas cerámicas para estudios de Ca y Mg en suelos con moderada cantidad de estos cationes.

Para suelos con una concentración muy alta de Ca y Mg en solución (suelo B), los valores obtenidos por los pelos radicales para el Ca (tanto en ES como en suelo) son significativamente superiores de los de la solución (letra c frente a letra b). Sin embargo, las diferencias porcentuales son bajas (105% y 112% respectivamente). Para el Mg sólo cuando los tomamuestras se sitúan en suelo se observan valores significativamente inferiores, (82%). Por tanto, el uso de los pelos radicales puede ser adecuado en estos suelos de alta fertilidad, tanto para el Ca como para el Mg para estudios comparativos de seguimiento de ambos cationes en solución.

Los valores obtenidos en el suelo B por las cápsulas para el Ca (tanto en ES como en suelo) son significativamente inferiores (letras a) al igual que ocurre en el suelo A, lo que vuelve a indicar el efecto de retención de las cápsulas para este catión. La desviación porcentual es más baja (92% y 89% respectivamente), por lo que las cápsulas podrían usarse en suelos con altas concentraciones de Ca, teniendo en cuenta esta limitación. Para el Mg, contrariamente a lo que ocurre en el suelo A, los valores obtenidos en suelo son inferiores (86%, no significativo y 73%, significativo) a los del ES. Esto puede ser debido a que la posible liberación de este catión por parte de las cápsulas (responsable de los resultados para el suelo A) es de inferior magnitud al fenómeno de retención (lo que asemeja el comportamiento de este tomamuestras frente a Ca y Mg), cuando las concentraciones de Mg son muy elevadas. Este resultado coincide para este suelo B con el obtenido por Morell y Sánchez-Pérez, (1998), aunque las concentraciones son superiores a las utilizadas en su experiencia ($600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en suelo B frente a $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en la solución concentrada estudiada por ellos).

En el suelo C, con medio concentración de Ca y Mg en solución (alrededor de 20 y 10 meq/100 g respectivamente), los pelos radicales muestran un adecuado comportamiento ya que, aunque se observan algunas diferencias significativas, las diferencias son pequeñas excepto cuando los pelos extraen Mg del suelo, como ocurría en el suelo A aunque con tendencia contraria (91% y 107% recuperado para el Ca y 94% y 120% para el Mg en ES y suelo respectivamente).

En las Figuras 5 y 6 se presentan, respectivamente, la desviación porcentual del calcio y del magnesio, calculados como porcentaje del calcio y magnesio solubles de la solución extraída por los tomamuestras/calcio y magnesio del extracto saturado.

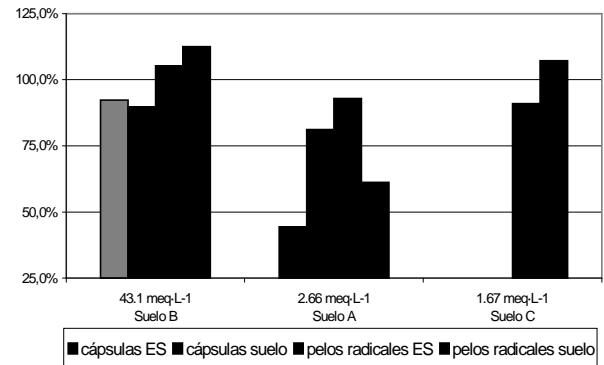


Fig 5. Comportamiento de cápsulas y pelos radicales en tres suelos de diferentes concentraciones de calcio, expresado como porcentajes entre los valores de la solución extraída por los tomamuestras respecto a los valores de la solución medida directamente.

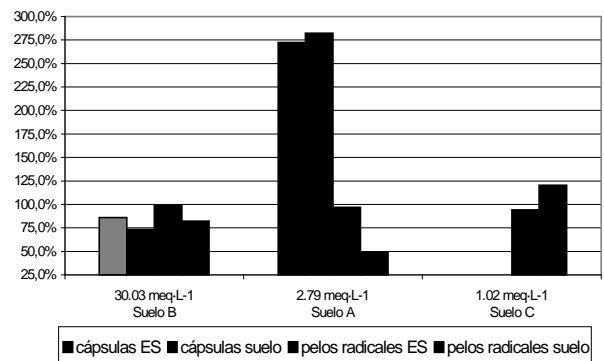


Fig. 6. Comportamiento de cápsulas y pelos radicales en tres suelos de diferentes concentraciones de magnesio, expresado como porcentajes entre los valores de la solución extraída por los tomamuestras respecto a los valores de la solución medida directamente.

3.6.- Cloruros.

Para los suelos A (concentración medio-baja de cloruros) y C (concentración muy baja), no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos a partir de ambos tomamuestras y la solución, por lo que se muestran útiles en el estudio de este elemento.

Para el suelo B, con una concentración extraordinariamente alta de cloruros, aunque los valores medidos son significativamente inferiores para ambos tomamuestras (tanto en ES como en suelo, letras a) respecto al valor de ES medido directamente (letra b), las diferencias son tan pequeñas (94% recuperado) que se pueden usar también en este tipo de suelos.

El rango de concentraciones de cloruro estudiado es tan amplio que cubre prácticamente todos los suelos agrícolas.

Por tanto pueden utilizarse ambos tomamuestras sin ningún tipo de limitaciones. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (Morell y Sánchez-Pérez, 1998), que estudiaron un intervalo menor de concentraciones.

3.7.- Sodio.

El comportamiento de los pelos radicales y cápsulas para este catión sólo se ha estudiado para los suelos B (muy alta concentración de Na, Tabla 2) y C muy bajo (sólo para los pelos radicales, Tabla 3), lo que limita en parte la generalización de los resultados obtenidos.

Cuando las concentraciones de Na son muy altas (suelo B), las cantidades de Na extraídas por ambos tomamuestras cuando están inmersos en el ES, son iguales a las obtenidas del análisis directo del ES (letras b, ambos tomamuestras son inertes). Para ambas sondas, cuando la extracción se realiza a partir de la muestra de suelo, las cantidades son significativamente inferiores (letras a), aunque las cantidades son similares (94%), por lo que ambos tomamuestras pueden utilizarse para estudios de Na en suelo, teniendo en cuenta esta limitación y que se trata de un suelo extraordinariamente salino.

Los valores obtenidos para el suelo C (concentración muy baja de Na), que se presentan en la Tabla 5, no parecen fiables ya que la desviación estándar para los tres valores del ES es muy elevada, lo que manifiesta que existe un gran error experimental. Además el valor obtenido cuando los pelos se colocan en suelo es anormalmente elevado, lo que no parece tener una explicación lógica, por lo que no deben sacarse conclusiones sobre este parámetro en este suelo.

3.8.- Nitratos.

Se ha estudiado la respuesta de los tomamuestras en las mismas circunstancias del Na. La concentración tan elevada de nitratos encontrada en el suelo B ($26.7 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$) se explica porque se trata de un suelo utilizado para una experiencia en cultivo de tomate al inicio del ciclo, recién abonado. En esta circunstancia de valores anormalmente elevados de nitratos, el comportamiento de los pelos en ES y suelo resulta satisfactorio (el valor significativamente superior supone sólo el 104%), lo que coincide con los resultados obtenidos por otros autores (Argo *et al.*, 1997).

Las cápsulas tampoco parecen alterar el valor de nitratos en ES, por lo que su uso es factible para estudios comparativos, coincidiendo con algunos autores (Nagpal, 1982). Sin embargo, las concentraciones obtenidas en suelo si son significativamente inferiores (77%), lo que coincide con lo obtenido por otros autores (Hansen y Harris, 1975; Levin y Jackson, 1977; Litaor, 1988) y con los malos resultados obtenidos con las cápsulas en algunas experiencias de campo citados por Morell y Sánchez-Pérez (1998). Por tanto, esta limitación tendrá que ser tenida en cuenta cuando se utilicen las cápsulas para estudios cuantitativos en suelo.

Para el suelo C (concentraciones bajas, Tabla 3) los incrementos obtenidos para el ES (letra b) respecto del suelo (letra a) pueden deberse a una nitrificación del nitrógeno del suelo mientras se realizaba la extracción del ES, ya que este

ión incrementan hasta su valor en ES2 (letra c). Si este supuesto es cierto, los pelos radicales obtendrían el nitrógeno nítrico realmente presente (bajo en suelo y alto en ES) y no se produciría la oxidación en las muestras una vez obtenidas, hecho que describe el fabricante al impedir estos muestreadores la entrada de bacterias (Eijkelcamp, 1998). Por tanto, no debe descartarse su uso en suelos con baja concentración de este ión aunque sería necesario realizar más estudios que confirmaran esta hipótesis, ya que no se midió la concentración de otras formas de nitrógeno. Esta hipótesis de posible oxidación del amonio durante los procesos de extracción ya ha sido expuesta anteriormente (Stum y Morgan, 1981).

3.9.- Sulfatos.

Los resultados figuran en la Tabla 2, ya que sólo se midieron para el suelo B. Tanto los pelos como las cápsulas (aún en mayor proporción) en suelo y ES, proporcionan valores significativamente superiores (letras b, c, d y e respectivamente) a los medidos directamente (letra a, tanto al inicio de la experiencia: ES como al final de la misma: ES2), lo que parece relacionado con algún fenómeno de liberación de este ion. Esta liberación coincide con la obtenida por Morell y Sánchez-Pérez (1998) en agua desionizada aunque en su estudio no se produjo en las disoluciones. Sin embargo, y teniendo en cuenta esta limitación, el incremento para los pelos en suelo no es muy alto (106%), por lo que puede ser factible su uso.

3.10.- Microelementos: Cu, Zn y Mn.

Los resultados obtenidos por los pelos para el Cu y Zn inmersos en ES no difieren significativamente de los medidos directamente, por lo que su comportamiento resulta adecuado. Cuando los pelos se sitúan en suelo los valores obtenidos son iguales para el Zn (ninguna limitación, lo que coincide con los resultados de Knight, 1997) pero algo inferiores para el Cu que los medidos directamente en ES, lo que deberá tenerse en cuenta cuando se utilicen estos tomamuestras para estudios de Cu en suelo.

Las diferencias obtenidas para el Mn coinciden con la hipótesis de precipitación de este elemento expuesta por algunos autores (Stum y Morgan, 1981) y el fabricante, que recomienda estabilizar las soluciones obtenidas tras la extracción. Aunque no se midió Mn en ES2 (lo que sería necesario para corroborar esta hipótesis) la disminución encontrada para el fosfato en ES2 en esta muestra de suelo permite explicar las menores cantidades de Mn recuperadas. Al no contar con ningún otro suelo para comparar los resultados y siendo posible que los errores en la extracción del Mn sean debidos a los problemas de precipitación de la muestra y no al comportamiento de los sensores, no se pueden realizar recomendaciones basadas en este experimento. Es necesario por tanto profundizar en los estudios sobre este elemento.

Las cápsulas ejercen una fuerte retención de los tres metales (ya que los valores recuperados son muy inferiores a los obtenidos con los pelos), lo que coincide con los resultados de

algunos autores (Hansen y Harris, 1975; Creasey y Dreiss, 1988). Por tanto, su uso no resulta recomendable para estudios de estos microelementos.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para los diferentes tomamuestras, suelos y parámetros estudiados.

Tabla 4. Resultados obtenidos para los diferentes tomamuestras, suelos y parámetros estudiados. Resultados no significativamente diferentes de los obtenidos para el ES: letras BB, los que presentan diferencias iguales o inferiores al 5% (tanto superiores como inferiores): letra B, para diferencias entre el 15 y 5%; letra R, para diferencias entre el 35 y 15%; letra M, para diferencias superiores: MM.

Parámetros		Suelo A		Suelo B		Suelo C	
		ES	Suelo	ES	Suelo	ES	Suelo
CE	Pelo	BB	M	BB	B	BB	M
	Caps	R	M	B	R	-	-
pH	Pelo	BB	B	R	BB	B	B
	Caps	R	R	R	R	-	-
Fosfato	Pelo	B	M	M*	M*	MM	MM
	Caps	M	-	MM*	MM*	-	-
K	Pelo	BB	BB	BB	BB	BB	MM**
	Caps	MM	MM	R	R	-	-
Ca	Pelo	BB	MM	B	R	B	BB
	Caps	MM	MM	R	R	-	-
Mg	Pelo	BB	MM	BB	M	BB	M
	Caps	MM	MM	BB	M	-	-
Cloruro	Pelo	BB	BB	B	B	BB	BB
	Caps	BB	-	B	B	-	-
Na	Pelo	-	-	BB	B	**	**
	Caps	-	-	BB	B	-	-
Nitrato	Pelo	-	-	B	BB	B***	B***
	Caps	-	-	BB	M	-	-

* posibles problemas por precipitación del fósforo en el ES de ese suelo.

** resultados influidos por un gran error experimental.

*** resultados obtenidos bajo la hipótesis de nitrificación de otras formas de N el ES de ese suelo.

Parámetros		Suelo B	
		ES	Suelo
Sulfatos	Pelo	R	B
	Cápsulas	M	M
Zn	Pelo	BB	BB
	Cápsulas	MM	MM
Cu	Pelo	BB	M
	Cápsulas	MM	MM
Mn	Pelo	M*	M*
	Cápsulas	MM	MM

* posibles problemas por precipitación del Mn en el ES de ese suelo.

4.- Conclusiones.

Se observa el buen comportamiento general de los pelos radicales y que las diferencias obtenidas han sido siempre menores cuando los parámetros están en concentraciones elevadas.

Cuando las soluciones se extraen a partir de pelos inmersos en una solución y comparan con las concentraciones presentes en extracto saturado, los pelos radicales presentan buen comportamiento para todos los parámetros analizados. Sin embargo, cuando las soluciones se extraen directamente a partir de una muestra de suelo, las desviaciones encontradas son importantes para algunos parámetros (fosfatos, Mg y Cu) o para otros sólo en algunas muestras de suelo (CE, sulfatos,

K, Ca), lo que denota algún efecto físico derivado de la forma de extracción. Por tanto, para algunos parámetros la información proporcionada por los pelos en suelo no puede sustituir a la obtenida con las analíticas convencionales sin ser correlacionada previamente.

La utilización de las cápsulas cerámicas presenta muchas más limitaciones: para estudios comparativos (sin referencia con las analíticas convencionales) pueden utilizarse sin limitaciones para nitratos, cloruros y sodio y para estimar CE, K y Mg (sólo con altas concentraciones en solución). Sólo para los cloruros y sodio se pueden sustituir las analíticas convencionales de suelo; también para el potasio aunque sólo cuando las soluciones poseen elevadas concentraciones. Para el resto la recuperación difiere en más del 15%.

El buen comportamiento de estos tomamuestras en laboratorio se ve en parte limitado cuando se utilizan en trabajos de campo. Así en algunas circunstancias (texturas pesadas con presencia de piedras) y, pese a comprobar su capacidad para ejercer succión previamente a su instalación, la extracción de solución de suelo no se produce.

Este hecho obviamente obedece a dos tipos de causas: el contacto de la sonda con el suelo no es el adecuado y/o la succión ejercida no es suficiente. Para evitar estos problemas y, como se comprobó que los fallos se producían tras realizar un riego, se decidió cambiar el modo de instalación respecto a

las recomendaciones del fabricante. Con este procedimiento se mejoró de forma notable la eficacia: se extrae una muestra de suelo de la zona, se tamiza en el laboratorio y se vierte en una incisión realizada en el suelo (de diámetro muy ligeramente superior al de los pelos radicales).

Otro problema constatado es que la vida útil de algunos elementos en campo resultó muy inferior a los 6 meses (tiempo declarado por el fabricante).

Agradecimientos: La financiación para este experimento ha sido proporcionada por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (proyecto HID97-1203-CO2-O1) y la Granja Agrícola Experimental del Cabildo de Gran Canaria, en cuyos laboratorios se han realizado las analíticas químicas. Especial mención debe hacerse por las valiosas contribuciones respecto de las técnicas y resultados analíticos hechas por D. Carmelo González Hernández, jefe del laboratorio mencionado.

Referencias.

- Argo and McGrath, S. 1997. Zinc and Cadmium uptake by the hyper accumulator *Thlaspi caerulescens* in contaminated soils and its effects on the concentrator and chemical speciation of metals in soil solution. *Plant and Soil* 197, 71-78
- Barbarick, K A. B. R. Sabey and Klute, 1979. Comparison of various methods of sampling soil water for determining ionic salts, sodium and calcium content in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 1053-1055.
- Cheverry, C., 1983. L'extraction de la "solution du sol" par le biais de bougies poreuses: Une synthèse bibliographique des problèmes méthodologiques posés par ces dispositifs. *Bulletin du Groupe Français de humidité neutronique*, 14, 47-71.
- Chow, T. L., 1977. A porous cup soil-water sampler with volume control. *Soil Sci.*, 124, 173-176.
- Cochran, P. H. G. M. Marison and A. L. Leaf, 1970. Variation in tension lysimeter leachate volumes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 34, 309-311.
- Creasey, C. L. and Dreiss, S. J., 1988. Porous cup samplers: cleaning procedures and potential sample bias from trace element contamination. *Soil Science*, 145(2), 93-101.
- Eijkkelkamp, 1998. Operating instructions. M2.19.21.E Rhizon soil moisture sampler. Giesbeek, The Netherlands. 7 pp
- Haesebroeck and Boeye. 1997. Experimental Investigation of drought induced acidification in a rich fen soil. *Biogeochemistry* 37, 15-32
- Hansen, E. A. and A. R. Harris, 1975. Validity of soil-water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 39, 528-536.
- Jones, D. L. and Edwards, A. C., 1983. Evaluation of polysulfone hollow fibres and ceramic suction samplers as devices for the in situ extraction of soil solution. *Plant and Soil*, 150, 157-165.
- Knight and Biernabau 1997 Evaluating Rhizon SMS as a method for extracting Nutrient Solution and analyzing media for Container grown crops. *Hort Technology* 7p 404-408
- Levin, M. J. And D. R. Jackson, 1977. A comparison of site extracts for sampling soil water. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 535-536.
- Litaor, M., 1988. Review of Soil Solution Samplers, *Water Resources Research*, 24(5), 727-733.
- Morrison, R. D. and Lowery, B., 1990. Effect of cup properties, sampler geometry and vacuum of the sampling rate of porous cup samplers. *Soil Science*, 145(2), 308-316.
- Naggal, N. K., 1982. Comparison among and evaluation of ceramic porous cup soil water samplers for nutrient transport studies. *Can. J. Soil. Sci.*, 62, 685-694.
- Otten, 1994. *Nutrient balances and vertical distribution*. Chapter 6. 53-64.
- Rhoades, J. D. and J. D. Oster, 1986. Methods of soil analysis. 1. *Agronomy*, 9, 985-1006.
- Severson, R. C. And D. F. Grigal, 1976. Soil solution concentrations: Effect of extraction time using porous ceramic cups under constant tension. *Water Resour. Bull.*, 12, 1161-1170.
- Silkworth, D. R. And D. F. Grigal, 1981. Field comparison of soil samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45, 440-442.
- Starr, M. R., 1985. Variation in the quality of tension lysimeter soil water samples from a Finnish forest soil. *Soil Sci.*, 140, 453-461.
- Stumm, W. And J. J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. John Wiley, New York.
- Van der Ploeg, R. R. and F. Beese, 1977. Model calculations for the extraction of soil water by ceramic cups and plates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 466-470.
- Webster, C. P. Shepherd, M. A. Goulding, K. W. T. And Lord, E., 1993. Comparisons of methods for measuring the leaching of mineral nitrogen from arable land. *Journal of Soil Sci.*, 44, 1-9
- Zimmerman, C. F. M. T. Price and J. R. Montgomery, 1978. A comparison of ceramic and teflon in situ samplers for nutrient pore water determination. *Estuarine Coastal Mar. Sci.*, 7, 93-97.