

MODELOS PARA LA CONVERSIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE FE, MN, CU Y ZN ENTRE LOS MÉTODOS MEHLICH-3 Y DTPA-TEA EN SUELOS DE CÓRDOBA

FRANCA GANNINI-KURINA ^{1*}, MONICA BALZARINI¹, JULIUS KORITSCHONER ², ARIEL RAMPOLDI ², SUSANA HANG ²

Recibido: 10/11/2020

Recibido con revisiones: 03/05/2021

Aceptado: 26/07/2021

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la correlación de resultados entre dos soluciones extractoras ampliamente usadas para la determinación de nutrientes en suelo, Mehlich-3 y ácido dietilentriaminopentaacético-trietanolamina, DTPA-TEA. Se evaluó la concentración de Fe, Mn, Cu y Zn en suelo utilizando ambas soluciones extractoras en 93 muestras de suelo superficial (0-15 cm de profundidad) ampliamente distribuidas en el territorio provincial de Córdoba, usando espectrofotometría de absorción atómica. Para los cuatro elementos Mehlich-3 registró concentraciones más altas que DTPA-TEA. Sin embargo, la variabilidad entre suelos de las concentraciones obtenidas por ambos métodos se correlacionó positiva y significativamente. Para cada micronutriente, se ajustó un modelo de regresión de la concentración obtenida por DTPA-TEA, como función de la concentración obtenida por Mehlich-3 y una serie de propiedades de suelo ya que se encontró que las diferencias en concentraciones dependen de la abundancia del elemento en el suelo y de rasgos distintivos de la matriz. Las covariables pH y contenido de arena fueron las que mejor describieron la interacción suelo-extractora y por tanto incorporada en los modelos de conversión de la concentración obtenida por Mehlich-3 a DTPA-TEA. Los modelos de regresión para la conversión de concentraciones tuvieron buen desempeño estadístico. Los modelos para Fe ($R^2=0,81$) y para Mn ($R^2=0,73$) fueron mejores que aquellos obtenidos para Cu ($R^2=0,67$) y Zn ($R^2=0,66$). Los modelos ajustados permiten convertir los resultados obtenidos con un método a otro y consecuentemente, facilitan la realización de estudios de concentraciones de micronutrientes donde las determinaciones provienen de fuentes diversas.

Palabras clave: Nutrientes en suelo, Soluciones extractoras, Compatibilidad de mediciones, Modelos de regresión.

CONVERSION MODELS OF FE, MN, CU AND ZN CONCENTRATIONS BETWEEN MEHLICH-3 AND DTPA-TEA EXTRACTION METHODS IN SOILS OF CÓRDOBA

ABSTRACT

The aim of this work was to study the correlation between two widely used extraction solutions in soil nutrients determination. The compared solutions were Mehlich-3 and diethylenetriaminepentaacetic acid-triethanolamine, DTPA-TEA. The concentration of Fe, Mn, Cu and Zn were obtained using these solutions and determined by atomic absorption

¹ CONICET - Estadística y Biometría, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Córdoba. UFyMA (Unidad de Fitopatología y Modelización Agrícola INTA - CONICET)

² Universidad Nacional de Córdoba- Facultad de Ciencias Agropecuarias. Instituto de Ciencias Básicas Aplicadas, Universidad de Villa María.

* Autor de contacto: francagianninikurina@gmail.com



spectrophotometry in 93 soils samples of the first 15 cm of depth distributed throughout the territory of Córdoba. For the four elements Mehlich-3 showed higher concentration compared to concentration obtained with DTPA-TEA. However, the concentrations obtained by both methods were positive correlated among soils. For each micronutrient, we fitted a regression model of the concentration obtained by DTPA-TEA as a function of the concentration obtained by Mehlich-3 plus a group of soil properties. We found that the differences in concentrations between extractants depended on the soil abundance of the element and intrinsic characteristics of the soil matrix. The variables pH and sand content described the interaction between soil and extraction solution and were incorporated in the models used to convert concentration obtained by Mehlich-3 to DTPA-TEA. The fitted regression models had good statistical performance. Better fits were obtained for Fe ($R^2 = 0.81$) and Mn ($R^2 = 0.73$) compared with those obtained for Cu ($R^2 = 0.67$) and Zn ($R^2 = 0.66$). The proposed models make possible the conversion of results obtained with one method to another, facilitating studies of micronutrient concentrations where determinations come from different sources.

Keywords: *Soil nutrients, Extractant, Measurement agreement, Regression models*

INTRODUCCIÓN

Uno de los desafíos de la ciencia del suelo, aplicada a la producción agrícola, es desarrollar metodologías de cuantificación de nutrientes en el suelo que sean reproducibles, simples, y representativas de las fracciones disponibles para los cultivos. Esencialmente, se busca a través de la composición de las soluciones extractoras simular la capacidad extractiva de las raíces y llevar a medio líquido el elemento en estudio para proceder a su cuantificación. Particularmente para los elementos menores o micronutrientes hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn) y manganeso (Mn), cuya concentración en el tejido vegetal es baja ya que éstos se encuentran en cantidades inferiores a $100\mu\text{g}$ por gramo de materia seca (Welch & Shuman, 1995), la metodología de extracción se

convierte en un aspecto definitorio del diagnóstico certero de la concentración del nutriente.

Entre las soluciones extractoras más utilizadas para cuantificar micronutrientes se encuentran Mehlich-3 y ácido dietilentriaminopentaacético-trietanolamina (DTPA-TEA). El primero, fue desarrollado como solución extractora multielemental (P, K, Ca, Mg, Na, Cu, Zn, Mn, B, Al y Fe) útil para un amplio rango de pH del suelo (Mehlich, 1984; Cancela et al., 2002). La solución extractora de Mehlich-3 está compuesta por CH_3COOH 0,2 M, NH_4NO_3 0,25 M, 0,015 M NH_4F , 0,013 M HNO_3 y 0,001 M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) ajustada a pH 2.5. Los micronutrientes Fe, Mn, Cu y Zn se extraen por acción del catión amonio y la acción quelante del agente EDTA (Carter & Gregorich, 2008). La solución extractora DTPA-TEA



fue desarrollada para medir formas disponibles de Fe, Mn Cu y Zn en suelos neutros y calcáreos (Lindsay & Norvell, 1978); está compuesta por 0,005 M de ácido dietilen-triamino-pentaacético trietanolamina y 0,1 M trietanolamina y 0,01 M de CaCl_2 a pH 7,3. La acción del extractante consiste en -complejar los micronutrientes presentes en la solución del suelo a fin de disminuir su actividad iónica, hecho que fuerza la liberación de iones retenidos en la fase sólida hacia la solución del suelo. La cantidad extraída por el quelato depende de la actividad de los cationes en solución y de la capacidad del suelo para remplazar los iones quelados.

Los elementos Fe, Mn, Cu y Zn se caracterizan por presentar baja solubilidad que a su vez está controlada por el pH y afectada por la abundancia de coloides minerales y orgánicos (Hodgson, 1963; Welch, 1995; Gupta et al., 2008). Este comportamiento indica que las interacciones ion-matriz del suelo son variables y para su cuantificación no solo debe considerarse la agresividad de la solución extractora sino también ciertas propiedades edáficas. Si bien existe un consenso respecto a que Mehlich-3 es un extractante que obtiene mayores concentraciones que DTPA-TEA

(Makarim & Cox, 1983), se ha detectado que las diferencias existentes pueden ampliarse o estrecharse dependiendo de las propiedades del suelo (Cancela et al., 2002). Otros aspectos que son críticos en la reproducibilidad de los resultados tienen relación con aspectos analíticos, tal como tiempo de contacto entre suelo y solución extractante (Carter & Gregorich, 2008; Sobral et al., 2013). Es posible entonces, que la suma de los propios rasgos el suelo y la precisión del procedimiento analítico, lleven a que hasta la fecha no se pueda establecer ventajas categóricas de una técnica sobre la otra (Sobral et al., 2013; Behera and Shukla, 2014).

Usualmente, se cuenta con información de concentración de Fe, Mn, Cu y Zn obtenida con una u otra de éstas técnicas (Buffa & Ratto, 2009; Torri et al., 2011) y por tanto resulta necesario transformar los datos producidos por un método a lo que valdrían con otro método para poder combinar determinaciones y ampliar las bases de datos de estudios de concentración de micronutrientes en suelo.

Una limitante para establecer relaciones entre extractoras es la disponibilidad conjunta de datos analíticos provenientes de las mismas



muestras de suelo, tomadas en la misma época. Es decir, las determinaciones deben ser realizadas simultáneamente por Mehlich-3 y DTPA-TEA, con el mismo equipo para la cuantificación, para un espectro amplio de tipos de suelos. El objetivo de este trabajo fue la generación de un modelo lineal capaz de convertir concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn obtenidos por una solución extractoras a valores equivalentes en la escala del otro extractante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelos

Se trabajó con suelos de 93 sitios que cubren una superficie de 16,1 millones de hectáreas de la provincia de Córdoba, Argentina limitada por los paralelos de 29° y 35° de latitud sur y los meridianos de 61° y 65° de longitud oeste. Los suelos estudiados son representativos de la heterogeneidad edáfica y principales variables climáticas de la provincia dado que pertenecen a cuatro zonas edafoclimáticas homogéneas (ZECH) previamente identificadas (**Figura 1**) (Giannini Kurina et al., 2018). El muestreo se realizó de 0-15 cm obteniéndose para cada sitio una muestra compuesta (n=4) que abarcó un radio de 100m (Hang et al., 2015). Las

muestras fueron secadas al aire y tamizadas por malla de 2mm.

Determinaciones analíticas

Los suelos fueron caracterizados por pH en agua 1: 2,5 (suelo: agua); carbono orgánico total (COT) usando combustión húmeda con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1N según el método de Walkley & Black; N total (NT) con el método Kjeldahl; capacidad de intercambio catiónico (CIC) por saturación con acetato de amonio 1N a pH 7; contenido de arena, limo y arcilla por el método de la pipeta de Robinson. Todas las técnicas usadas son descriptas en Sparks et al (1996).

Los micronutrientes Fe, Mn, Cu y Zn se extrajeron según ambos métodos, Mehlich-3 (Mehlich, 1984) y DTPA-TEA (Lindsay & Norvell, 1978). Para Mehlich-3 la extracción se realizó en relación suelo/solución 1:10 ($2 \pm 0,1g:20 \pm 0,5$ mL), se agitó 5 min a 200 rpm a 20-25 °C y se centrifugó. El sobrenadante fue filtrado con papel de filtro libre de fosfato y tamaño de poros menor que 8 μ m. La cuantificación se realizó por espectrofotometría de absorción atómica (PinAAcle 900, Perkin Elmer Inc.) con lámpara multielemento para Fe, Mn, Cu y Zn de cátodo hueco. Los límites de cuantificación para las



concentraciones máximas del equipo corresponden a 5,0 ppm para Fe, 2,5 ppm para Mn, 4 ppm para Cu y 1 ppm para Zn. Las extracciones por DTPA-TEA se realizaron en relación suelo:solución 1:2 (10 ± 0.1 g: 20 ± 0.5 mL), se agitó a 220 rpm durante 2 horas a 20-25 °C, se centrifugó, el filtrado y la determinación se llevó a cabo de la misma manera que para Mehlich-3.

Análisis estadístico

Se analizó la correlación entre las concentraciones obtenidas por las dos soluciones extractoras mediante coeficientes de correlación lineal de Pearson y una prueba T para muestra apareadas. Se calculó la diferencia entre las concentraciones obtenidas por ambas soluciones extractoras para cada elemento normalizada según concentración Mehlich-3, a la que se denominó Diferencia de Medias Relativa (DMR):

$$DMR = \frac{Mehlich - 3 - DTPA - TEA}{Mehlich - 3} * 100$$

A partir de modelos de regresión múltiple se modelaron las concentraciones DTPA-TEA en función de las concentraciones Mehlich-3 y propiedades edáficas más influyentes. Se tomaron como variables

dependientes las diferencias entre las concentraciones obtenidas por ambos métodos y como variables explicativas el conjunto de propiedades edáficas (Tabla 1). Para la selección de las propiedades de suelo más explicativas de las diferencias entre ambos métodos se realizó un análisis exploratorio multivariado basado en regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) (Balzarini et al., 2015). Se evaluó la magnitud y el sentido con que cada covariable impacta sobre las diferencias de mediciones de micronutrientes de ambos métodos. Los análisis se realizaron con el software *InfoStat* (Di Rienzo et al., 2018) y su interfase con el software R.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades físicas y químicas de los suelos estudiados se muestran en la Tabla 1 según las zonas edafoclimáticas homogéneas definidas en Giannini-Kurina et al., (2018) (Fig.1). La zona I, cubre un área de 16368 km², está caracterizada por valores medios de pH, CE y COT de 7,6; 20 dS/m y 7,5 g/kg, respectivamente. Los suelos de la región presentan los valores de pH y CE más altos y COT más bajo de las cuatro definidas. Según Manzur (1997) el origen



Tabla 1: Propiedades edáficas de los suelos evaluados según zonas edafoclimáticas homogéneas
Table 1: Edaphic characterization of studied sites by homogeneous edaphoclimatic zoning

Zona		pH 1:2,5 (s:H ₂ O)	CE (s:H ₂ O)dSm ⁻¹	1:2,5	COT kg ⁻¹	g	NT	%	CIC kg ⁻¹	Cmol	ARENA %	LIMO %	ARCILLA %
I	Media	7,59	19,99		7,46		0,07		13,6		46,4	36,3	17,3
n=7	[Q1,Q3]	7,3 8,0	0,6 54,0		5,9 10,0		0,06 0,09		9,7 15,5		33,9 63,8	26,7 44,0	8,5 27,1
II	Media	7,2	0,69		19,29		0,21		17,5		43,5	36,3	20,2
n=12	[Q1,Q3]	6,8 7,5	0,5 0,7		14,6 22,1		0,15 0,28		15,0 19,4		34,4 53,2	22,9 47,2	16,1 19,6
III	Media	6,81	2,7		15,66		0,15		19,5		19,0	57,3	23,7
n=42	[Q1,Q3]	6,3 7,0	0,5 1,2		12,9 18,6		0,13 0,17		15,6 22,9		9,9 27,6	48,7 64,5	21,0 27,5
VI	Media	6,29	0,53		9,87		0,10		11,3		62,8	23,6	14,0
n=33	[Q1,Q3]	6,1 6,5	0,4 0,6		7,5 12,1		0,08 0,12		10,0 12,6		53,1 73,0	14,8 30,3	11,8 16,6
Global	Media	6,74	2,97		13,48		0,13		15,93		39,55	41,24	19,35
n=93	[Q1,Q3]	6,2 7,2	0,4 1,04		9,84 16,2		0,1 0,15		11,7 19,4		17,7 60	26,3 55,9	13,3 24

de la alcalinidad de los suelos de la zona está asociado con la presencia de CaCO_3 en la superficie. Además, en esta zona se localiza una importante área salina (Salinas Grandes) que se originó a partir de una falla geológica que dejó el lecho de un viejo mar expuesto (Gorgas & Tassile, 2003; Carignano et al., 2014). La zona II, con una superficie de 24206 km^2 , cubre la región montañosa y parte del piedemonte tanto al este como al oeste. Los suelos de esta región son de bajo desarrollo y con un horizonte A con elevado contenido de materia orgánica con alta proporción de materia orgánica particulada o poco transformada. El área se caracteriza por ser la de mayor COT y NT respecto a las cuatro zonas definidas. La zona III junto con la IV son las más extensas, con una superficie de 65418 y 55065 km^2 respectivamente, y abarcan el territorio de planicie al este de la región montañosa de la provincia de Córdoba y comparten en promedio el pH ligeramente ácido (6,81 y 6,29). Los suelos de la zona III presentan los valores medios de arcilla (23,7 %) y CIC (19,5 cmol /kg) más altos de las cuatro áreas. La zona IV es la más arenosa con predominio de arenas muy finas (50-100 μm) (Jarsún et al., 2006) y compatible con ese elevado contenido de arena

esta región es la de menor contenido de COT, NT y CIC. Ambas zonas son de mayor actividad agrícola no obstante la práctica de fertilización con microelementos tales como Fe, Mn, Cu y Zn no están difundida, aunque algunos fertilizantes compuestos incluyen todos o algunos de estos cuatro elementos. En cuanto a las zonas I y II las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn provienen del material parental de los suelos. Mientras la zona I no tiene actividad agrícola debido a las condiciones edafoclimáticas, la zona II realiza actividad agrícola o mixta agrícola-ganadera de bajo usos en insumos, predominantemente.

La Fig. 2 presenta las concentraciones medidas de Fe, Mn, Cu y Zn obtenidos por Mehlich-3 y DTPA-TEA. Para todos los elementos estudiados las concentraciones extraídas por ambos métodos presentaron coeficientes de correlación positiva (Tabla 2). El análisis global a partir de las DMR indicó que para los suelos estudiados la extracción de los 4 micronutrientes mediante Mehlich-3 fue mayor a la obtenida con DTPA-TEA en 57% (Fe), 55% (Mn), 17% (Cu) y 16% (Zn).



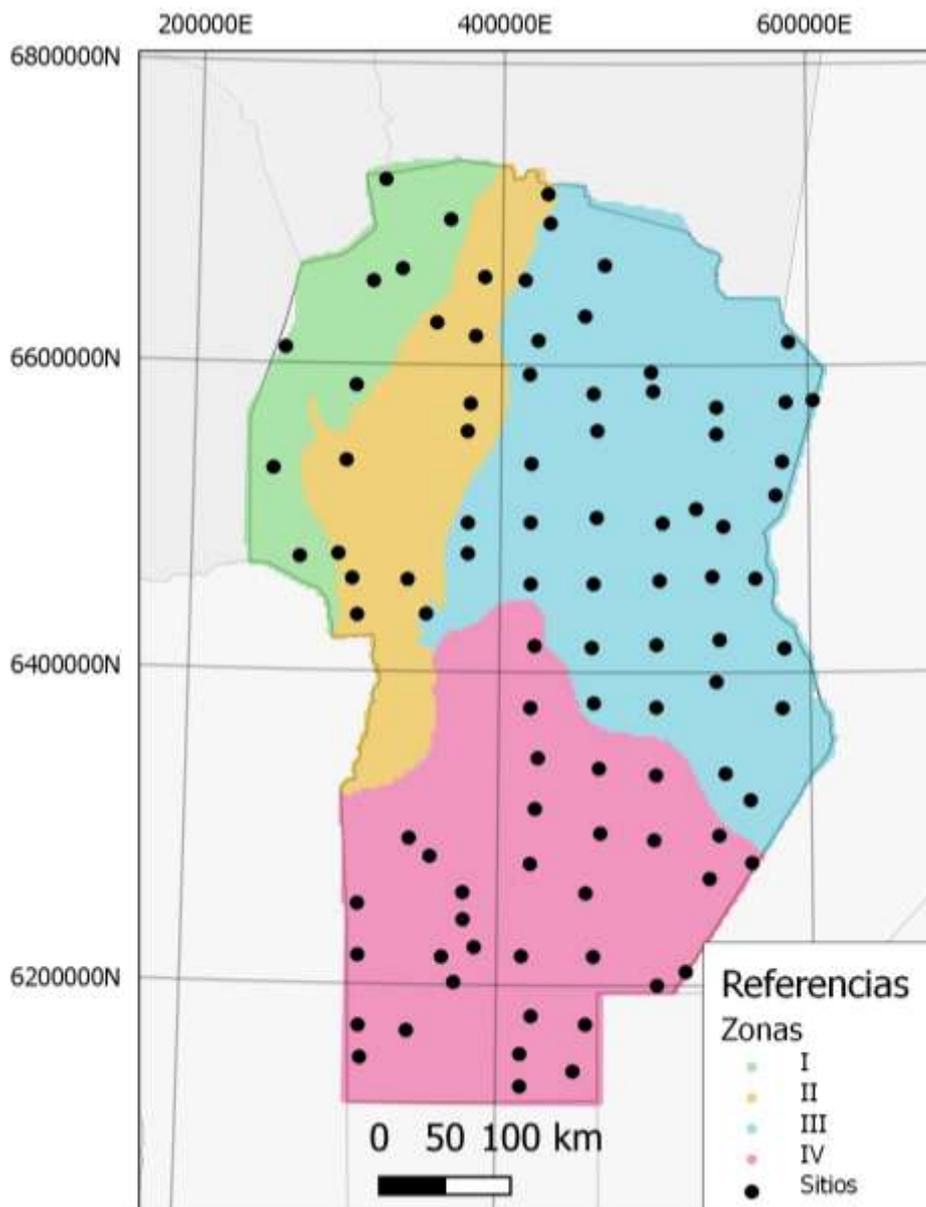


Figura 1: Sitios de muestreo y zonas edafoclimáticas homogéneas (Giannini Kurina et al., 2018)
 Figure 1: sample sites and edaphoclimatic zoning (Giannini Kurina et al., 2018)

Estos resultados concuerdan con estudios previos que destacan el mayor poder extractivo de la técnica de Mehlich-3 explicado por la composición y carácter ácido de la solución extractora (Makarim & Cox, 1983; Ziadi & Tran, 2007). Lindsay y Norvell (1978) reportaron que la cantidad extraída de Zn por Mehlich-3 es entre el 50% y 75%

de la extraída por DTPA-TEA. Para Cu Ziadi y Tran (2007) informan una relación de concentración extraída Mehlich-3/DTPA-TEA de 1,8.

Por otra parte, se observó que la abundancia de los elementos influyó en la diferencia de concentraciones de Mehlich-3 por sobre DTPA-TEA. Los elementos Fe y Mn, registraron valores



Tabla 2: Correlaciones y diferencias de medias entre concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn (mg kg⁻¹), extraídos por Mehlich-3 y DTPA-TEA.

Table 2: Mean differences and correlations between Fe, Mn, Cu y Zn (mg kg⁻¹), obtained by Mehlich-3 and DTPA-TEA.

Micronutriente	Metodo	Media mg/kg	CV%	†Diferencias de medias relativa	Coeficiente de correlación	††Media por Zona, mg kg ⁻¹			
						I n 7	II n 12	III n 42	IV n 33
Fe	Mehlich-3	114,7	** [59,4]	1,57	0,83*	31,9	** 70,1	** 122,5	** 138,5
	DTPA	49,9	[73,5]			3,5	25,7	45,2	74,5
Mn	Mehlich-3	150,8	** [46,6]	1,55	0,51*	152,8	** 146,3	** 191,6	** 100,1
	DTPA	68,2	[68,1]			23,2	43,3	100,8	45,4
Cu	Mehlich-3	1,6	** [64,5]	1,17	0,45*	1,8	2,1	** 2,1	** 0,8
	DTPA	1,4	[41,4]			1,2	1,0	1,7	1,1
Zn	Mehlich-3	1,3	** [90,2]	1,16	0,69*	0,8	1,8	1,6	** 0,9
	DTPA	1,1	[54,7]			0,9	1,1	1,2	0,8

†Diferencias de medias relativa: (Elemento Mehlich-3 - Elemento DTPA-TEA) / Elemento Mehlich-3*100.

* Correlación lineal de pearson estadísticamente significativa p-valor<0,05.

** Diferencia de medias estadísticamente significativa p-valor<0,05.

††Zonas edafoclimáticas homogéneas definidas en (Giannini Kurina et al., 2018)

promedios de 114,7 y 150,8 mg kg⁻¹ para Mehlich-3 y 49,9 y 68,8 mg kg⁻¹ para DTPA-TEA. Incluso para estos dos elementos todos los suelos analizados por Mehlich-3 registraron mayores concentraciones que las obtenidas por DTPA-TEA (Fig. 2a y 2b). En los dos elementos menos abundantes, Cu y Zn (valores promedios de 1,6 y 1,3 mg kg⁻¹ para Mehlich-3 y 1,4 y 1,1 mg kg⁻¹ para DTPA-TEA), la diferencia entre métodos creció con su concentración (Fig. 2c y 2d). A bajas concentraciones de Cu y Zn los resultados por ambos métodos difirieron escasamente, con oscilación aleatorias sin poder establecer concluyentemente que uno extrae más que otro.

Al incluir en el análisis el origen de las muestras por zonas edafoclimáticas homogéneas, la mayor capacidad de extracción de Mehlich-3 se comprobó para Fe y Mn (Fig. 2a y 2b), superando respectivamente cada zona en 89%, 63%, 63% y 46% (Fe) y 84%, 70%, 47%, y 55% (Mn) ($p < 0,05$) la extracción obtenida por DTPA-TEA. Para Cu (Fig. 2c) se detectó el mismo patrón de comportamiento de Fe y Mn en las zonas I, II y III, donde Mehlich-3 extrajo 33%, 52% y 19% más que DTPA-TEA. Por el contrario, en la zona IV DTPA-TEA

superó a Mehlich-3 en un 37% ($p < 0,05$). En el caso de Zn (Fig. 2d) las zonas I y IV, las más arenosas, no difirieron entre métodos, y las zonas II y III presentaron concentraciones de Zn extraído con Mehlich-3 superiores a DTPA-TEA en 39% y 25%, respectivamente.

Se ha descrito que los suelos arenosos y de bajo contenido de COT frecuentemente presentan bajos contenidos de Cu y Zn (Obrador et al., 2007). En el caso de Zn en las zonas I y IV, que comparten el mayor contenido de arena y el menor contenido de COT, no se observaron diferencias significativas entre métodos. Luego, a la diferencia de composición de los extractantes dependen de la abundancia del elemento en el suelo y los rasgos distintivos de la matriz.

La relación entre las propiedades de los suelos y las diferencias entre extractantes para cada elemento estudiado se presenta en el triplot de Fig. 3. Para hierro y manganeso las diferencias entre métodos fueron explicadas principalmente por pH. Las diferencias más amplias de Mehlich-3 por sobre DTPA-TEA se obtuvieron para los suelos con pH más alto, como pudo verificarse en la zona I cuyo valor de pH



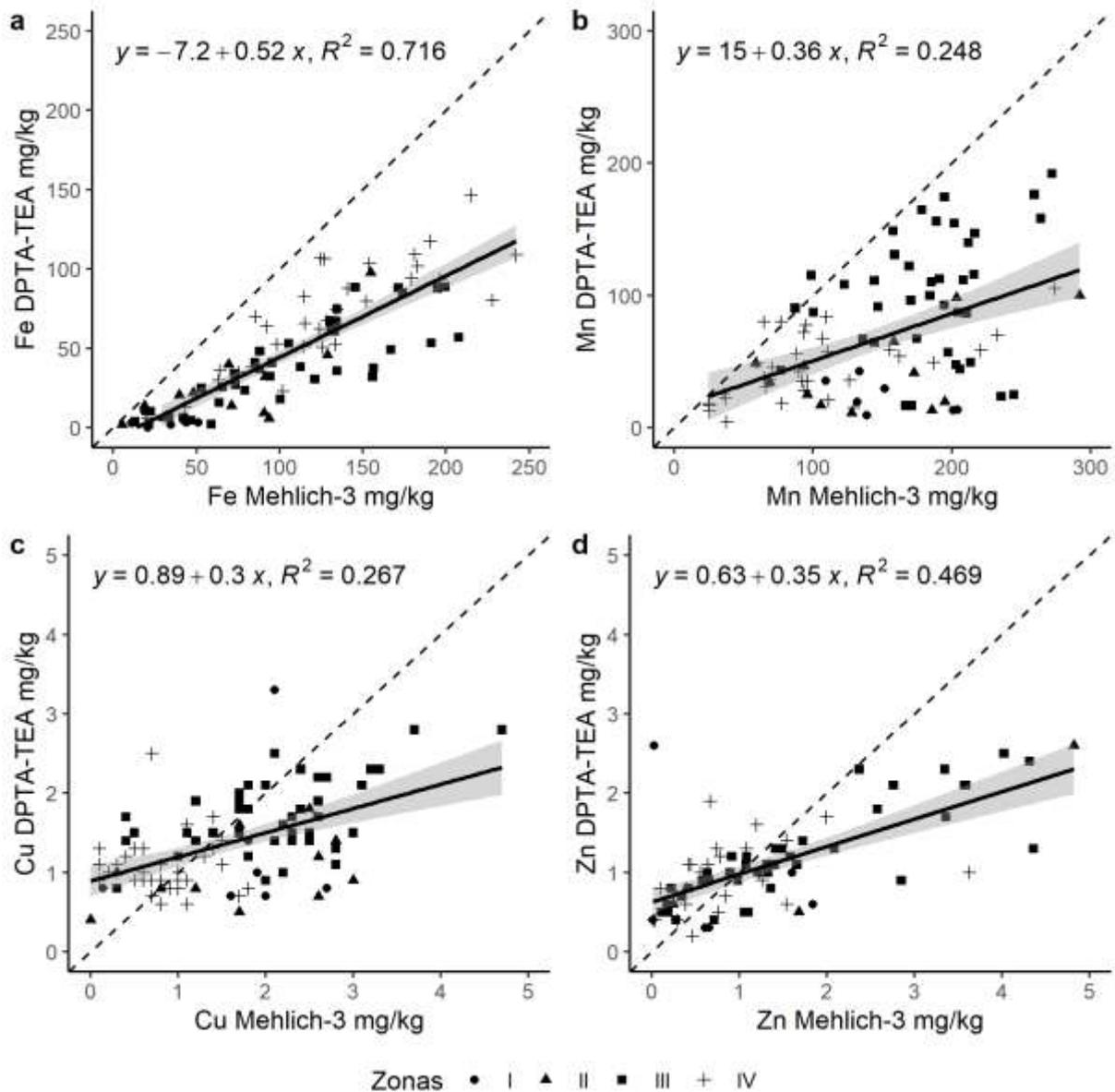


Figura 2: Concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn (mg kg⁻¹), extraídos por Mehlich-3 y DTPA-TEA, diferenciadas por zona edafoclimática homogénea.

Figure 2: Relationship between Fe, Mn, Cu y Zn (mg kg⁻¹) concentrations obtained by Mehlich-3 y DTPA-TEA identified by homogeneous edaphoclimatic zoning.

medio es de 7,6 presentó extracciones por Mehlich-3 que estuvieron próximas a duplicar los valores de Fe (1,89) y Mn (1,7) obtenidos con DTPA-TEA. Para Cu y Zn, se identificó que la DMR creció en suelos con mayor contenido de arcillas, materia orgánica, y capacidad de

intercambio catiónico (**Fig.3**). Este paso permitió seleccionar pH y arena como las propiedades de suelo que mejor describen la interacción suelo-extractora y consecuentemente se incluyeron posteriormente en la etapa de modelación.

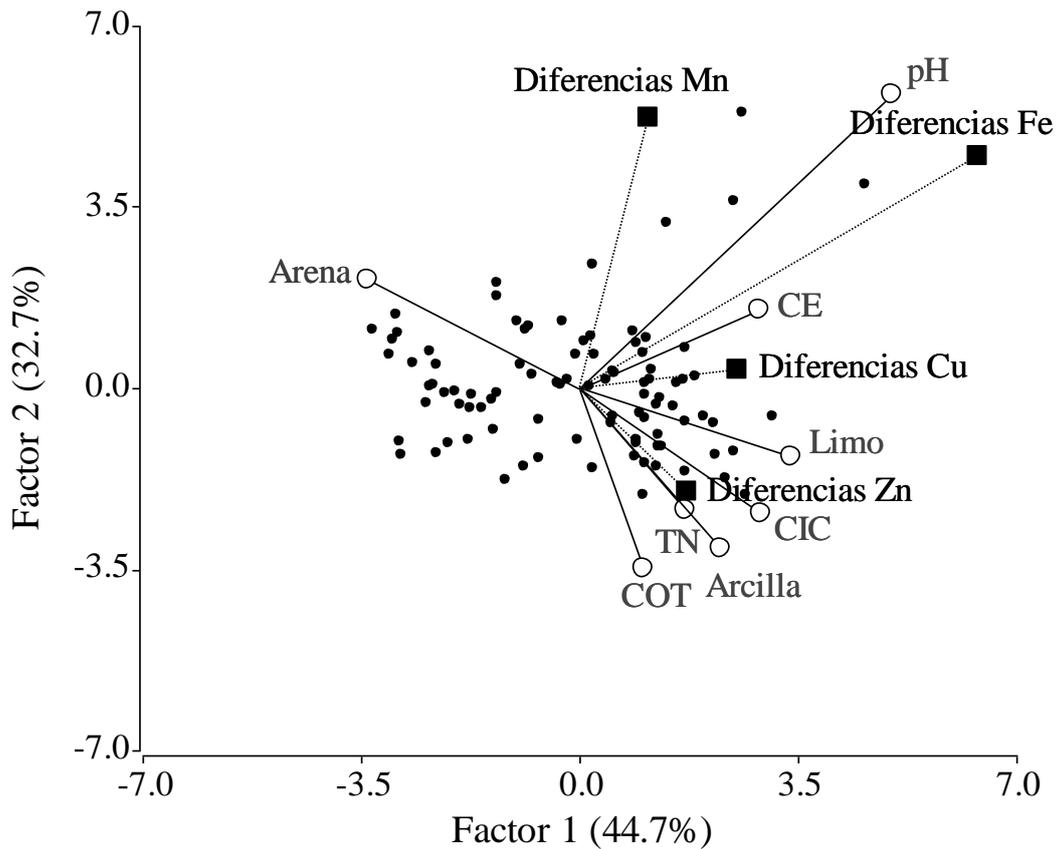


Figura 3: Diferencias entre concentraciones extraídas por Mehlich-3 y DTPA-TEA para concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn y su correlación con variables edáficas en 93 suelos.
Figure 3: Differences between concentrations obtained with the extraction solutions Mehlich-3 y DTPA-TEA for Fe, Mn, Cu y Zn and correlations with soil variables in 93 soils.

Los modelos de regresión ajustados para las concentraciones extraídas por DTPA-TEA en función de las extraídas por Mehlich- 3, se muestran en la Tabla 3. En la **Tabla 3** se muestran para cada micronutriente la estimación de los coeficientes de regresión del modelo ajustado (Coef.) y su error estándar (EE). Fijando valores para las propiedades de suelo, cada coeficiente de regresión indica, en mg kg^{-1} , cuánto se espera varíe la concentración por DTPA-TEA cuando aumenta en una

unidad la variable explicativa asociada al coeficiente. Por ejemplo, para Fe por cada unidad porcentual de arena la concentración extraída por DTPA-TEA aumenta $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$ con un error estándar de $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$; con un 95% de confianza, el incremento por unidad porcentual es entre $0,17$ y $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$. Los factores intervinientes en los modelos propuestos resumen abundancia, actividad de superficie y acidez, dado por concentración obtenida por Mehlich-3, arena y pH.



Tabla 3: Modelos de regresión para estimar los valores Fe, Mn, Cu y Zn que se obtendrían por extracción con DTPA-TEA en función de las concentraciones obtenidas por extracción con Mehlich-3.

Table 3: Regression models to estimate Fe, Mn, Cu y Zn concentrations obtained by DTPA-TEA as function of concentrations obtained by Mehlich-3 and edaphic properties.

†Términos del modelo	Fe mg kg ⁻¹		Mn mg kg ⁻¹		Cu mg kg ⁻¹		Zn mg kg ⁻¹	
	Coef.	E.E.	Coef.	E.E.	Coef.	E.E.	Coef.	E.E.
constante	288,25	82,15	289,12	30,25	3,32	0,33	2,15	0,36
Mehlich-3	0,38	0,03	0,15	0,06	0,07	0,04	0,37	0,03
ARENA	0,31	0,07	-1,18	0,17	-0,02	0,00	-	-
pH	-72,48	22,41	-29,19	4,28	-0,21	0,04	-0,23	0,05
pH ²	4,23	1,55	-	-	-	-	-	-
††ECMP (%)	33		39		22		31	
†††R ²	0,81		0,73		0,67		0,66	

†Los términos del modelo presentaron estadísticamente significativos (p-valor <0,05).
 ††Error Cuadrático Medio de Predicción expresado como porcentaje de la media.
 †††Coeficiente de determinación

Alternativamente al modelo propuesto se evaluaron modelos análogos que incluían además el efecto zona, sin embargo, la adición del efecto zona no mejoró los ajustes de modelos que incluían pH y arena como covariable. La mayor bondad del ajuste global sin efecto zona confiere al modelo estimado robustez y aplicabilidad en un rango más amplio de suelos. Sin embargo, es posible que modelos ajustados por zonas superen al ajuste global, pero para tal estimación es necesario mayor tamaño de muestra por zona.

Los términos correspondientes a las extracciones de cada elemento por Mehlich-3 mostraron para todos los modelos una pendiente positiva menor a uno, asociado a la mayor extracción de

Mehlich-3 por sobre DTPA-TEA. Los coeficientes para pH fueron negativos para los cuatro elementos. Por cada incremento de una unidad de pH la concentración del elemento predicha para DTPA-TEA decreció 72,48 mg kg⁻¹ (Fe), 29,19 (Mn), 0,21 (Cu), 0,23 (Zn). La variable arena se adicionó a los modelos de Fe, Mn y Cu. Para Mn y Cu su contribución resultó negativa mientras que para Fe fue positiva, posiblemente ligado al mayor pH de los suelos más arenosos de este estudio.

De las correlaciones de las concentraciones obtenidas por ambas soluciones extractoras para Cu y Zn se observa que las concentraciones obtenidas por Melich-3 no siempre son mayores a las extraídas por DTPA-TEA (Fig 2c y 2d). Esta inversión en el



comportamiento general se da por debajo de 1 mg kg^{-1} predominantemente en los suelos de la zona IV. La interpretación de estos valores no cambia en su utilidad para el manejo nutricional del cultivo.

Como medida de bondad de ajuste se presenta el coeficiente de determinación lineal (R^2) que expresa la proporción de la varianza total de la variable respuesta explicada por el modelo. Los mejores ajustes correspondieron a los elementos Fe y Mn que presentaron un R^2 de 0,81 y 0,73 mientras que para Cu y Zn fue de 0,67 y 0,66. La correlación entre valores observados de DTPA-TEA y valores predichos por los modelos propuestos se presenta en la Fig. 4. El error cuadrático medio de predicción relativo a la media mostró valores globales entre 22 % y 39 %. La implementación de los modelos en otros contextos dependerá de la similitud del nuevo escenario con algunos de los tipos de suelo incluidos en este análisis principalmente en características edáficas relacionadas al pH y al contenido de arena.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn obtenidas por las técnicas de extracción, Mehlich-3 y DTPA-TEA se

correlacionan positivamente y la variabilidad de las concentraciones entre suelos es detectada de manera similar por las dos soluciones extractoras.

La conversión de la concentración obtenida por Mehlich-3 a DTPA-TEA depende de la abundancia del elemento en suelo, actividad de superficie y acidez, dado por concentración obtenida por Mehlich-3, arena y pH, respectivamente.

Los modelos ajustados convierten exitosamente concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn obtenidas desde dos extractantes diferentes, Mehlich-3 y DTPA-TEA, cuando se incluye en la modelación el contenido de arena y pH.

Futuros estudios podrán aumentar la diversidad de suelos involucrados e identificar concentraciones obtenidas por cada técnica que generan alguna limitante o toxicidad en diversos cultivos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Agencia de Promoción de Ciencia y Tecnología (ANPCyT-PICT 2018), al Ministerio de Ciencia y Tecnología de la provincia de Córdoba (MinCyT-PIODO 2015) y al laboratorio de suelos de INTA Manfredi por su apoyo a esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA



- Balzarini, M, C Bruno; M Córdoba & I Teich. 2015. *CAVILA: Herramientas en el análisis estadístico multivariado*. Curso del Aula Virtual Latinoamericana, Córdoba, Argentina.
- Behera, SK & AK Shukla. 2014. Total and extractable manganese and iron in some cultivated acid soils of India: Status, distribution and relationship with some soil properties. *Pedosphere* 24(2): 196-208.
- Cancela, RC; A Roca Freire; C Aparecida de Abreu & A Paz González. 2001. Eficacia de cuatro extractantes en la evaluación de la disponibilidad de cobre para maíz y soja. *Bragantia* 60(3).
- Elith, J; JR Leathwick & T Hastie. 2008. A working guide to boosted regression trees. *J. Anim. Ecol.* 77(4): 802- 813.
- Giddens J. 1964. Micronutrients—the new dimension in agriculture. *Fert. Solutions Magazine* 7: 18-21.
- Gupta, UC; WU Kening & S Liang. 2008. Micronutrients in soils, crops, and livestock. *Earth Sci. Front.* 15(5): 110-125.
- Hang, S; GJ Negro; AM Becerra & AE Rampoldi. 2015. *Suelos de Córdoba: Variabilidad de las propiedades del horizonte superficial*. Maita Jorge Omar Editorial, Córdoba, Argentina.
- Hodgson, JF. 1963. Chemistry of the micronutrient elements in soils. In *Advances in Agronomy Vol. 15*, pp. 119- 159. Academic Press.
- Holmgren, GGS; MW Meyer; RL Chaney & RB Daniels. 1993. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. *J. Environ. Qual.* 22(2): 335-348.
- Johnson, SE; JG Lauren; RM Welch & JM Duxbury. 2005. A comparison of the effects of micronutrient seed priming and soil fertilization on the mineral nutrition of chickpea (*Cicer arietinum*), lentil (*Lens culinaris*), rice (*Oryza sativa*) and wheat (*Triticum aestivum*) in Nepal. *Experimental Agriculture* 41(4): 427-448.
- Lindsay, WL & WA Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42(3): 421-428.
- Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15(12): 1409-1416.
- Melgar, RJ; J Lavandera; MT Duggan & L Ventimiglia. 2001. Respuesta a la fertilización con boro y zinc en sistemas intensivos de producción de maíz. *Ciencia del Suelo* 19(2): 109-114.
- Modaihsh, AS. 1997. Foliar application of chelated and non-chelated metals for supplying micronutrients to wheat grown on calcareous soil. *Experimental Agriculture* 33(2): 237-245.
- Obrador, A; JM Alvarez; LM Lopez-Valdivia; D Gonzalez; J Novillo & MI Rico. 2007. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma* 137(3-4): 432- 443.
- Sparks, DL; PA Helmke & AL Page. 1996. *Methods of soil analysis: Chemical methods (No. 631.417/S736 V. 3)*. SSSA.
- Takkar, PN. 1993. Requirement and response of crop cultivars to micronutrients in India—a review. In: Randall P J, Delhaize E, Richards R A, et al. (eds.), *Genetic Aspects of Plant Mineral Nutrition*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. Pp: 341-348.
- Wang, JJ; DL Harrell; RE Henderson & PF Bell. 2004. Comparison of soil-test extractants for phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, zinc, copper, manganese, and iron in Louisiana soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 35(1-2): 145-160.

