

Fluorescencia total de rayos X como método alternativo para la determinación de microelementos en suelos de la depresión de Quíbor (Venezuela)

Total X-Ray Fluorescence (TXRF) as an alternative method for the determination of micronutrients in soils of the Quíbor depression (Venezuela)

  Duilio Torres-Rodríguez¹;
 Lué Merú Marcó²;
 Carlos Gómez³;
 Yelitza García-Orellana⁴

¹ Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Cabudare-Venezuela, duiliotorres@ucla.edu.ve

² Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Cabudare-Venezuela, mparra@ucla.edu.ve

³ Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Cabudare, Venezuela, cgomez@ucla.edu.ve

⁴ Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Cabudare-Venezuela, velitzagarcia@ucla.edu.ve

ISSN-p: 0123-7799
ISSN-e: 2256-5337

Vol. 25, nro. 53, e2195, 2022

Recibido: 13 octubre 2021
Aceptado: 09 marzo 2022
Disponible: 29 marzo 2022

©Instituto Tecnológico Metropolitano
Este trabajo está licenciado bajo
una Licencia Internacional
Creative Commons Atribución
(CC BY-NC-SA)



Cómo citar / How to cite

D. Torres-Rodríguez; L. Merú-Marcó; C. Gómez; Y. García-Orellana, "Fluorescencia total de rayos X como método alternativo para la determinación de microelementos en suelos de la depresión de Quíbor (Venezuela)", *Tecnológicas*, vol. 25, nro. 53, e2195, 2022. <https://doi.org/10.22430/22565337.2195>

Resumen

El uso de métodos analíticos alternativos es una necesidad para la determinación de microelementos con fines de fertilidad de manera rápida, de menor costo y con resultados similares a los procedimientos analíticos ya estandarizados, por lo cual el objetivo de este trabajo fue comparar el método con fluorescencia total de rayos X (TXRF) con los resultados obtenidos para la determinación de los microelementos Cu, Mn, Fe y Zn por absorción atómica. Para ello, se cuantificaron los contenidos de Cu, Mn, Zn y Fe en dos aridisoles, uno ubicado en un bosque natural con alto contenido de materia orgánica (PS1), y otro con bajo contenido de materia orgánica (PS2), como consecuencia de la actividad agrícola intensiva, cuyas muestras se tomaron a una profundidad de diez centímetros. La cuantificación de los microelementos se realizó mediante absorción atómica (método estándar) y con TXRF, método alternativo propuesto. En ambos casos se realizó, previamente, la extracción de los microelementos con acetato de amonio. Para cada condición se tomaron tres muestras con diez repeticiones para treinta unidades experimentales. Los datos fueron analizados mediante prueba de T de Student, con un valor de $P < 0.05$. Los resultados mostraron que en ambos suelos el método por difracción de rayos X presentó valores similares a los obtenidos por absorción atómica para el Mn y el Zn, pero sobreestimó los valores de Cu y Fe, por lo que el uso de este método analítico puede ser usado con seguridad para determinar Mn y Zn, pero no de Cu y Fe. El uso de este método es atractivo debido a su rapidez y menor uso de reactivos, disminuyendo los riesgos de contaminación y obteniendo resultados confiables para la determinación de microelementos con fines de fertilidad o análisis de riesgos de contaminación.

Palabras clave

Análisis químico, contaminación del suelo, impacto ambiental, microelementos.

Abstract

In soil fertility evaluation, new alternative analytical methods should be proposed to determine microelements in a fast and inexpensive way, but with results similar to those obtained with standardized analytical procedures. Therefore, the objective of this study was to compare the results of the determination of four microelements (Cu, Mn, Fe, and Zn) by two methods: (1) Total X-Ray Fluorescence (TXRF) and (2) atomic absorption. For this purpose, Cu, Mn, Zn, and Fe contents were quantified in two aridisols: one located in a natural forest with high organic matter content (PS1) and another one with low organic matter content (PS2) as a result of intensive agricultural activity. The samples were taken at a depth of ten centimeters. The quantification of microelements was carried out by TXRF (alternative method proposed here) and atomic absorption (standard method). In both cases, microelements were previously extracted with ammonium acetate. At each location, three samples were taken with ten replicates, which totals thirty experimental units. The data were analyzed using Student's t-test with a p-value < 0.05 . The results showed that, in both soils, TXRF presented values similar to those obtained by atomic absorption regarding Mn and Zn, but it overestimated the values of Cu and Fe. Hence, TXRF can be safely employed to determine Mn and Zn, but not Cu or Fe. This method is attractive due to its speed and lower use of reagents, decreasing the risks of contamination and obtaining reliable results for the determination of microelements for soil fertility or contamination risk analysis.

Keywords

Chemical analysis, soil contamination, environmental impact, microelements.

1. INTRODUCCIÓN

Los denominados microelementos son aquellos que se encuentran a bajas concentraciones en el suelo [1] en comparación a los llamados macroelementos principales, como el P, K, Ca y Mg; entre ellos están el Cu, Zn, Mn, Fe, Co y B; si bien estos se encuentran en cantidades pequeñas cumplen funciones importantes para el metabolismo de las plantas; sin embargo, cuando su concentración está en cantidades elevadas en el suelo se constituyen en metales pesados, lo cuales son, en su mayoría, tóxicos [2].

Muchos de estos microelementos constituyen la base de fungicidas a base de cobre, que representan hasta un 14 % del total de agroquímicos usados [3], lo que puede conllevar a la acumulación de metales pesados en el suelo. En el caso de Zn, Mn y Fe, la deposición inadecuada de desechos sólidos urbanos (DSU) y el uso excesivo de abonos orgánicos sin tratamiento previo pueden llevar a la acumulación de estos metales en el suelo [4].

Metales pesados es un término global, el cual es empleado para referirse a aquellos metales clasificados como contaminantes ambientales, que poseen características intermedias entre los metales y los no metales de acuerdo con sus propiedades de enlace y ionización [5].

Entre los metales pesados se encuentran dos grupos limitantes que son elementos esenciales como el Fe, Mn, Zn, Cu, Co y Mo, presentándose como elementos beneficiosos Ni, Cr y los no esenciales, los cuales se considera que no tienen ninguna función biológica como el Cd, Hg, Pb y As, llegando a ser tóxicos cuando su aporte es excesivo y afectan negativamente el crecimiento y reproducción de los organismos, pudiendo causar hasta la muerte [6].

Los metales pesados pueden contaminar el suelo y el agua, siendo las principales fuentes de contaminación la actividad minera [7], riego con agua residuales [8], deposición prolongada de residuos, los cuales interactúan en el suelo y pasan al agua por lixiviación, el uso de algunos agroquímicos que contienen estos elementos en su composición y el uso de abonos orgánicos compostados inadecuadamente.

La importancia de los microelementos en la producción vegetal ha sido reportada por [9], quienes encontraron un aumento en los rendimientos del tomate (*Solanum lycopersicum*) cuando fue suplementado con diferentes concentraciones de los microelementos Fe, Cu y Zn.

El papel de estos microelementos en la fisiología vegetal ha sido reportado por diversos autores, por ejemplo, el Fe, Cu y Zn son importantes en la producción de biomasa y calidad de hortalizas [10], mientras que el Zn es un activador enzimático [9] y el Cu desempeña un papel importante en la fotosíntesis, respiración, desintoxicación de radicales superóxidos y lignificación [11].

Dada la importancia de los microelementos, bien sea por las funciones que cumplen dentro de las plantas, o por los riesgos para la salud que constituyen los metales pesados, ya que su exposición está asociada a problemas de salud como cáncer [12], problemas hepáticos renales o neurológicos [13], es necesario su cuantificación para minimizar el riesgo de las actividades asociada a su presencia, promover actividades mineras y agrícolas sostenibles y proponer acciones de biorremediación.

Entre las técnicas usadas para la cuantificación se encuentra la absorción atómica, la cual requiere pasos previos como la extracción con acetato de amonio, sodio o cloruro de amonio, lo que puede incrementar el costo por el uso de reactivos químicos, así como a la eficiencia del método al determinar menos muestras [14].

A pesar de las desventajas de este método, su eficiencia puede ser mejorada usando la técnica de digestión de muestra asistida por microondas, la cual ha sido probada con éxito en la determinación foliar de micronutrientes [15] y en suelos [16]. Adicionalmente, en años recientes se han desarrollado técnicas más rápidas y seguras como la fluorescencia de rayo X de reflexión total (TXRF), la cual permite la medición directa de la muestra, reduciendo el uso

de extractante y aumentando el rendimiento de la muestra; sin embargo, es necesario estandarizar las mismas con los protocolos existente para la determinación de metales pesados o microelementos en suelos [17].

Entre las técnicas analíticas más frecuentemente empleadas para determinar el contenido de microelementos metales pesados se encuentran la espectrometría de masa inducida por plasma [18], la espectrometría de emisión atómica inducida por plasma y el análisis por activación neutrónica [19].

Aunque los métodos de análisis anteriormente mencionados son muy sensibles para la identificación y cuantificación de los microelementos, las mismas son muy costosas en relación con la espectroscopia de absorción atómica (EAA), la cual es muy empleadas en la mayoría de los laboratorios analíticos de suelo.

Dada las desventajas de la EAA debido a los altos costos, exposición a reactivos que aumentos los riesgos de enfermedades laborales, a la dificultad para la eliminación de residuos, cuya eliminación es difícil, además de las limitaciones para procesar un gran número de muestras en periodos cortos de tiempo, surgen alternativas como la TXRF, cuyo protocolo ha sido estandarizado, resultando en una precisión y reproducibilidad, al momento de las terminaciones analíticas.

Las ventajas de este método están en la reducción del tiempo de análisis, el menor uso de reactivos y la disminución de los riesgos de contaminación ambiental y enfermedades profesionales, por la exposición a agentes químicos, sin embargo, su confiabilidad para la determinación de microelementos con fines de fertilidad en suelo o de metales pesados para análisis de contaminación debe ser comprobada.

Adicionalmente, para la determinación de microelementos en suelos por fluorescencia de rayos X se requiere una infraestructura relativamente menos costosa, es una técnica instrumental no destructiva y de mínimos requerimientos para la preparación de las muestras, particularmente reactivos, como se mencionó previamente; no obstante, se requiere la realización de ensayos de laboratorio para la estandarización del protocolo de determinación.

En este sentido, [20] afirman que uno de los procedimientos que ha resultado más eficientes y cuyos límites están dentro de los rangos de detección al compararse con muestras certificadas es la fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (FRX-ED), la cual es una técnica nuclear no destructiva que permite el análisis multielemental de grandes volúmenes de muestras, de manera independiente del estado físico en que se encuentre y a un costo relativamente bajo.

En este mismo orden de idea, [21] señalan que la técnica FRX-ED para la determinación de las concentraciones de Cu, Fe, Mn, Ni y Zn ha sido validada con herramientas estadísticas en muestras de suelos, teniendo como ventaja que la misma no requiere de tratamiento previo en la preparación de los estándares

Tomando como base la importancia de la determinación de microelementos con fines de fertilidad, pero usando protocolos de análisis confiables y ambientalmente seguros, el objetivo de este trabajo fue comparar el método TXRF con los resultados obtenidos para la determinación de los microelementos Cu, Mn, Fe y Zn por absorción atómica. Dado que la investigación se llevó a cabo en dos suelos contrastantes uno con alto contenido de materia orgánica y vegetación natural (SP1), y otro bajo condiciones de fuerte intervención antrópica y bajo contenido de materia orgánica (SP2), además de la estandarización del método con fines de fertilidad bajo las condiciones edafoclimáticas antes descritas, el método podrá ser usado para cuantificar el impacto ambiental sobre la concentración de metales pesados en suelos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Descripción de área de estudio

El estudio se llevó a cabo en la depresión de Quíbor (estado Lara, Venezuela), la cual se caracteriza por tener once series de suelos, entre ellas las series: Chaimare (8 %), Quíbor (30 %) y Palo Negro (3 %) que abarcan más del 40 % de las 37 286 has. El estudio se realizó en dos sectores, el sector Quíbor, ubicado en las coordenadas 433 874 m este y 1 096 272 m norte, y el sector Ojo de Agua, ubicado en las coordenadas 428 987 m este y 1 105 744 m norte.

2.2 Suelos a estudiar

Para el estudio se usaron dos muestras de suelos contrastantes; la primera pertenece a un suelo clasificado como Typic Haplocambids, denominado (PS1), ubicado en la serie Quíbor, el cual se caracterizó por ser arcillosa fino, mixta, no ácida, isohipertérmica, que tiene una CE menor a 1.0 dS m^{-1} , el suelo posee alto porcentaje de limo, lo que hace que sea susceptible de ser erosionado [22].

La segunda muestra corresponde a un suelo clasificado como Vertic Haplocambids, denominado PS2, ubicado en la serie Palo Negro, la cual es una de las mayores actividades agrícolas en la depresión de Quíbor, el cual se caracterizó por arcilloso muy fino, mixto, no ácido, isohipertérmico, con arcilla $> 50 \%$, con la diferencia que su conductividad eléctrica fue $> 2.0 \text{ dS m}^{-1}$. En la Tabla 1 se describen las características texturales y químicas de ambos suelos.

Tabla 1. Características físicas y químicas de suelos bajo estudio. Fuente: elaboración propia.

Muestras	Arena	Limo	Arcilla	Clase textural	MO	pH	CE
PS1	12	51	37	FAL	44.16	7.44	0.36
PS2	8	42	50	AL	28.63	8.02	2.93

Nota: F: franco; FL: franco limoso; FAL: franco arcillo limoso, Unidades: arena, limo y arcilla (%); MO (g kg^{-1}), pH (adimensional); CE (dS m^{-1})

El criterio para establecer que los suelos son contrastantes se basa en el tipo de uso de la tierra, dado que desde el punto de vista taxonómico ambos pertenecen a la misma clase de suelo (Haplocambids). En el primer suelo, el uso de la tierra es bosque natural, lo que hace que posea mayor materia orgánica, mientras que, en el segundo suelo, el uso de la tierra ha sido agrícola, para la producción de hortalizas, donde el uso excesivo de agroquímicos ha conducido a la alcalinización y salinización del suelo, a pesar de poseer condiciones edafoclimáticas similares al primero. Este criterio fue aplicado previamente en la zona para estudios de calidad de suelo [23] y [24].

En relación con la vegetación y el tipo de uso, ambos sitios se caracterizan por presentar una vegetación natural muy escasa, compuesta principalmente por plantas xerofíticas como el cují (*Prosopis juliflora*). El primer sitio se encuentra bajo vegetación natural observando la presencia de islas de vegetación con asaciones de vegetación con costras biológicas de musgos y líquenes, mientras que el segundo se encuentra fuertemente intervenido, principalmente por el pastoreo extensivo del ganado ovino y caprino.

2.3 Diseño experimental

El experimento fue completamente al azar y se evaluaron dos tipos de contrastante de suelo, uno denominada PS1 con alto contenido de materia orgánica, bajo vegetación natural y no salino, ubicada en la serie Quíbor, y otro denominado PS2, el cual es altamente intervenido por actividad agrícola, tiene bajo contenido de materia orgánica y es salino, ubicado en la serie Palo Negro. En ambos suelos se tomaron muestra alteradas a una profundidad de diez centímetros, tomando treinta muestras por suelo, en cada uno se evaluaron dos métodos de cuantificación: uno por absorción atómica y otro por TXRF. En total se evaluaron dos suelos (PS1 y PS2), en cada uno de ellos se hicieron diez repeticiones y dos métodos (absorción atómica y fluorescencia de rayo X de reflexión total) con tres réplicas cada uno para treinta unidades experimentales

2.4 Diseño de muestreo

Para realizar el muestreo y las determinaciones en campo se realizó un reconocimiento preliminar en cada sitio y se identificaron al menos tres condiciones: un suelo con costra biológica dentro del parche de vegetación (PS1) y un suelo sin costra biológica ni vegetación visible (PS2).

Con base en este reconocimiento se hizo un muestreo aleatorio estratificado, ubicando en cada condición tres (3) microparcels de 0.5 x 0.5 m c/u, dentro de un área de 10 x 10 m. La profundidad de muestreo fue de (0-2.5 cm). Se tomaron cinco muestras no disturbadas, utilizando cilindros metálicos de 2.5 cm de altura y 7.5 cm de diámetro. Estas muestras fueron extraídas utilizando un martillo de goma y una tabla para introducir el cilindro en el suelo, teniendo la precaución de no alterar la costra.

2.5 Determinación por absorción atómica

Para la cuantificación se usó el método de espectrometría en llama por aspiración directa, usando un equipo Analyst 2000 de Perkin Elmer; previo a ello, los elementos a analizar (Cu, Mn, Fe y Zn) fueron extraídos del suelo usando como extractante ácido acético 0.1 M en una relación 10:1. Una vez extraído, se cuantificó por absorción atómica en llama de acetileno a una longitud de onda de 228.8 nm en un rango de calibración de 0.5-5 mg L⁻¹.

2.6 Análisis por fluorescencia de rayo X de reflexión total (TXRF)

Las muestras fueron pasadas por un tamiz de 2 mm y procesadas en un mortero de ágata. Para el análisis se pesaron 0.5 g de suelo, por cada muestra se añadieron 10 ml de ácido acético 0.1 M (extractante), se agitó por treinta minutos y se dejó reposar; para la cuantificación se hicieron tres repeticiones por muestra, los cuales fueron colocados en viales de Eppendorf. Se agregó a cada muestra 0.5 ml de una solución de Cobalto (10 mg L⁻¹) como patrón interno, se preparó un blanco de ácido acético 0.1 M + 0.5 ml de Cobalto, se colocaron las muestras sobre reflectores de cuarzo, se secaron sobre plancha de calentamiento y se llevaron al equipo para irradiar por tres minutos.

2.7 Análisis de los datos

Para establecer las diferencias entre los métodos evaluados se aplicó la prueba de T de Student, usando el paquete estadístico Infostat para la comparación de muestras pareadas, usando un valor de probabilidad de $P < 0.05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados observados en la Tabla 2, muestran que en la muestra de suelo PS1 los valores de Cu y Fe fueron sobreestimados cuando se determinaron por TXRF, mientras que para el caso de del Mn y el Zn los valores fueron estadísticamente similares, por lo que el uso de TXRF es confiable para la determinación de estos dos últimos elementos.

Tabla 2. Valores de microelementos en suelos con alto contenido de materia orgánica y bajo condición natural (PS1) determinado por dos métodos analíticos. Fuente: elaboración propia.

Elemento	TXRF	Absorción atómica	Valor de P	Significancia
Cu	1.25	0.94	0.0017	**
Mn	1.65	1.67	0.92	NS
Fe	5.31	4.26	0.01	*
Zn	0.68	0.61	0.16	NS

Nota: Muestras analizadas 30; valores de Cu, Mn, Fe y Zn expresados en mg kg^{-1} valor de probabilidad usado $P < 0.05$.

Un comportamiento similar fue observado para el caso de la muestra del suelo TXRF, donde los valores de Cu y Fe fueron sobrestimados cuando se cuantificaron por TXRF, no así para el caso del Mn y el Zn, donde no se obtuvieron valores estadísticamente iguales, cuando se compararon los métodos.

Los valores de Cu cuantificados por ambos métodos están por debajo de los reportado por [24], quienes en suelo mexicanos encontraron valores entre 1.8 y 2.8 mg kg^{-1} . Cabe destacar que estos autores señalan que el Cu se asocia fuertemente a la materia orgánica debido a su facilidad para formar complejos órgano-minerales, disminuyendo así su biodisponibilidad. Particularmente, los suelos del sitio PS1 poseen un alto contenido de materia orgánica.

Los valores de Mn están por debajo de los reportados por [25] en suelos agrícolas, cuyos valores oscilaron entre 20.0 y 79.0 mg kg^{-1} , lo que contradice lo reportado por diversos autores, quienes señalan que en suelos con pH alcalino y alto contenido de carbonatos aumenta la disponibilidad de este elemento, a diferencia de lo proporcionado por estos autores, quienes no encontraron Fe disponible en los sitios muestreados (PS1 y PS2), reportando valores entre 4.26 y 5.31 mg kg^{-1} .

Los resultados encontrados se consideran bajos y se corresponden a la naturaleza y uso de los suelos, ya que el Fe está asociado bien a la presencia de óxidos de Fe, condición típica de suelos ácidos, o al Fe residual por la actividad industrial; asimismo, en el Zn los valores fueron relativamente bajos al ser determinado por ambos métodos, siendo el Zn un elemento asociado a la fracción mineral y otro parte a la fracción orgánica del suelo (ver Tabla 3).

Tabla 3. Valores de microelementos en suelos con bajo contenido de materia orgánica y fuerte intervención antrópica (PS2) determinados por dos métodos analíticos. Fuente: elaboración propia.

Elemento	TXRF	Absorción atómica	Valor de P	significancia
Cu	2.79	1.97	0.0001	**
Mn	1.52	1.49	0.8131	NS
Fe	6.33	5.20	0.0093	**
Zn	1.31	1.18	0.5514	NS

Nota: Muestras analizadas 30; valores de Cu, Mn, Fe y Zn expresados en mg kg⁻¹ valor de probabilidad usado P<0.05

En el caso de la muestra PS2, la cual posee un contenido de MO menor a la muestra PS1, los valores de Cu superan a los encontrados en la muestra SP1, por lo que el Cu no puede estar asociado a la formación de complejos órgano-minerales, sino más bien a una fuente de contaminación antropogénica. Es de enfatizar, que la segunda zona evaluada corresponde a suelo de una actividad agrícola marcada y, posiblemente, al uso de fungicidas con alto contenido de cobre [3].

Para el caso del Mn no se observaron diferencia ente los valores obtenidos por ambos métodos analíticos, los cuales fueron ligeramente inferiores a los reportados en la muestra PS1 a pesar de que la disponibilidad de Mn puede aumentar en suelos de pH alcaliño y a mayor contenido de sales. Como corresponde a las características edáficas de la muestra PS2, no se observó un incremento de este.

Con respecto al Fe, los valores encontrados fueron superiores a los reportados en la muestra PS1. Esta tendencia fue observable para ambos métodos analíticos. Como se mencionó previamente, el Fe está asociado a la presencia de óxidos de Fe en el suelo, principalmente aquellos de naturaleza acida, o producto a la contaminación industrial. En el caso de la muestra PS2, el Fe puede provenir de la fracción oxidable, sin embargo, estos suelos presentan bajo contenido de materia orgánica.

En relación con el contenido de Zn, los valores fueron estadísticamente similares entre ambos métodos analíticos (P<0,05), los mismos superaron los observados en la muestra PS1, por los que el bajo contenido de materia orgánica, los valores de Zn no están asociado a la formación de organoelementos, pero sí puede estar relacionado en la fracción asociada a los carbonatos, dado que los suelos de la muestra PS2 son de una fuerte reacción calcárea. Estos resultados contradicen a los reportados por [25], quienes no encontraron que Zn estuviese asociado ni a la fracción orgánica ni la de carbonatos en suelos agrícolas mexicanos.

Cuando se compara la tasa de error entre ambos métodos (Tabla 4), se observa que para el caso del Cu y el Fe en ambas muestras (PS1) y (PS2) la tasa de error supera el 10 %, siendo mayor el error en el suelo con mayor contenido de materia orgánica, mientras que la tasa de error fue menor del 10 % para el caso del Mn y el Zn, sin embargo, se observó un ligero aumento del error en el suelo con mayor contenido de sales.

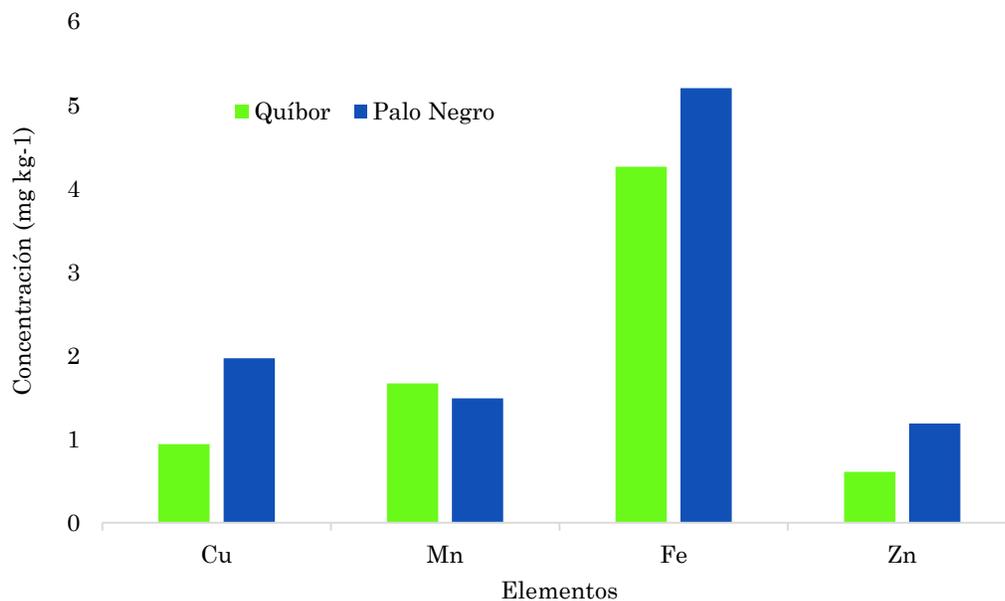
Los resultados son contrarios a los reportados por [21], quienes encontraron que, al comparar los valores de Cu, Fe, Mn, Ni y Zn con patrones certificados, estos presentan límites de detección y cuantificación dentro de los criterios de aceptación, con porcentajes de reproducibilidad y repetitividad por debajo del 5 %. En esta investigación, este resultado fue similar para el caso del Mn y Zn, pero difirió en el caso del Cu y el Fe, cuya tasa de error fue superior al 5 %, contradiciendo lo encontrado por estos investigadores, que reportaron que para el Fe el error se encuentra por debajo del 1 %.

Tabla 4. Porcentaje error al comparar la cuantificación de microelementos por TXRF con espectroscopia de absorción atómica en dos ardisoles contrastante. Fuente: elaboración propia.

Elemento	PS1	PS2
Cu	32.97	29.39
Mn	-1.19	1.97
Fe	24.64	17.85
Zn	0.07	9.92

La calidad de este método analíticos puede ser interpretado en función de los criterios señalado por [26], quien considera que el método es aceptable si está entre 25 % y 50 %, e inaceptable para la cuantificación si el error supera el 50 %. Para esta investigación resultó excelente para el Mn y el Zn, y aceptable para el Cu y el Fe, según lo anteriormente expuesto.

Cuando se comparan los valores de los elementos químicos en ambas muestras de suelo mediante TXRF (Figura 1), se tiene que los elementos químicos fueron más elevados en las muestra PS2 que corresponde a suelos con fuerte intervención antrópica, particularmente los valores más elevados se observaron en el Fe; el aumento de la concentración de estos elementos químicos es debido a la fuerte actividad antrópica, particularmente del uso excesivo de agroquímicos y a la aplicación de abonos orgánicos sin supervisión de su calidad [3] y[4].

**Figura 1.** Valores de microelementos en ardisoles contrastante determinados por TRXF Fuente: elaboración propia.

En el caso de las determinaciones realizadas por absorción atómica (Figura 2) se observa el mismo comportamiento, encontrándose que los valores más altos se hallaron en el suelo con mayor intervención antrópica y bajo contenido de materia orgánica (PS2). Como se mencionó previamente, el aumento de la concentración de microelementos obedece a un uso excesivo de fertilizantes y a la posible aplicación de abonos orgánicos con residuos de metales pesados por un inadecuado proceso de compostaje.

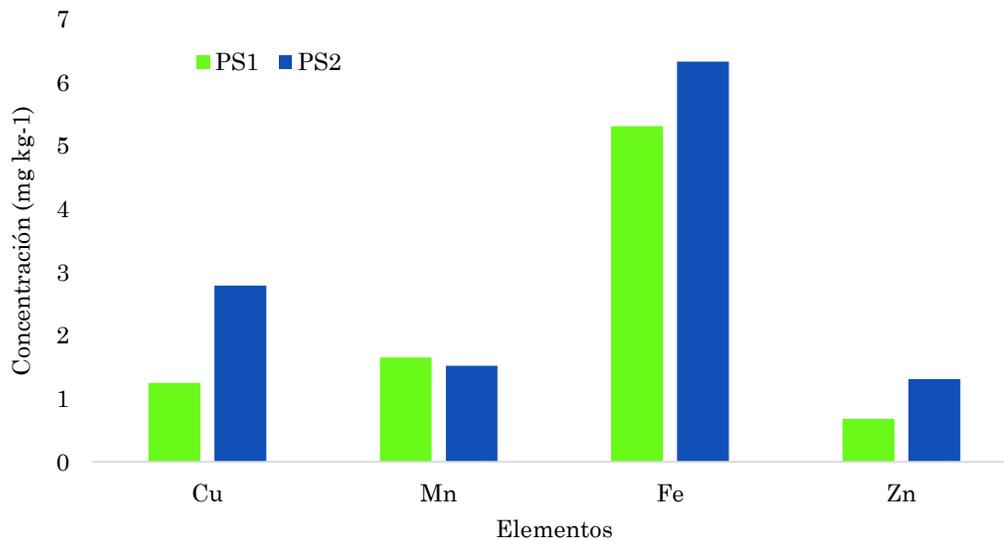


Figura 2. Valores de microelementos en aridisoles contrastantes determinados por absorción atómica
Fuente: elaboración propia.

Los valores de cobre por ambos métodos están por debajo de lo reportado en países de Europa central con alta actividad minera e industrial. [27] reportan valores de 53.41 mg kg⁻¹ en Chipre, 41.22 mg kg⁻¹ en Italia; 33.11 en Malta, 27.97 mg kg⁻¹ en Grecia, 27.71 mg kg⁻¹ en Bulgaria y 23.38 mg kg⁻¹ en Rumania. La mayor concentración de cobre en Chipre está relacionada con la actividad minera [28]; asimismo, la aplicación de fungicidas y el uso de estiércoles está asociada a la contaminación por cobre.

Para el caso de del Zn, los valores están por debajo del promedio reportado por [20] en suelos agrícolas (140 mg kg⁻¹), de las normas de regulación holandesa (700 mg kg⁻¹) y el límite permitido en suelo (300 mg kg⁻¹). Respecto al Fe, los valores fueron similares, incluso en la muestra PSI, con 6.33 mg kg⁻¹, superando al valor encontrado por [20] en suelos contaminados cubanos con 5.95 mg kg⁻¹.

En el caso del Mn, los valores para ambos suelos fueron superiores a los reportados por [29], quienes encontraron valores entre 0.5 y 1.2 mg kg⁻¹ en 3 regiones agrícolas del Perú dedicadas a la siembra de cacao (*Teobroma cacao*); sin embargo, los valores encontrados no fueron considerados fitotóxicos. Estos autores señalan que las variaciones estuvieron asociadas al contenido de arcilla y pH. Se ha reportado que el contenido de Mn es mayor en suelos con alto contenido de CaCO₃ como ocurre en la mayoría de los aridisoles.

Los resultados obtenidos muestran que la técnica de fluorescencia de rayos X de reflexión total es técnicamente factible para el monitoreo de la presencia de microelementos en suelos, particularmente en zonas con riesgos de contaminación, bien sea por actividad industrial, minera o asociada al uso excesivo de agroquímico. Esta técnica ofrece ventajas comparativas a la absorción atómica por ser más rápida y usar menos cantidad de reactivos, lo cual minimiza los costos y ofrece resultados confiables a corto plazo.

4. CONCLUSIONES

El uso de TRXF resultó eficiente para la cuantificación de Mn y Zn al encontrarse valores similares cuando se cuantificaron por absorción atómica, lo que constituye una alternativa

viable para la determinación de microelementos con fines de fertilidad y de metales pesados en suelos, así como evaluar los riesgos de contaminación y su impacto sobre el ecosistema derivados de actividades antrópicas, como la minería, la explotación de hidrocarburos y la agricultura, siendo esta última la principal actividad económica de la depresión de Quíbor.

La cuantificación por TRXF sobreestimó los valores de Cu y Fe, particularmente en los suelos con valores elevados de materia orgánica, como los encontrados en el suelo bajo vegetación natural (PS1) ubicada en la serie de suelo Quíbor, lo que constituye una limitación para la determinación de microelementos en suelos orgánicos, así como aquellos sometidos a un manejo agroecológico a largo plazo basado en el uso de compost, la cual es una práctica agronómica en aumento en la zona.

Los valores más altos de todos los elementos evaluados se encontraron en las muestras de suelo donde se reportó una mayor actividad antrópica, debido al empleo excesivo de agroquímicos y la aplicación de abonos orgánicos sin control alguno, lo cual puede estar conllevando a la contaminación del suelo, por lo que se requiere de una rápida y precisa cuantificación de los mismos que ayudaría a diseñar estrategias de biorremediación y fitorremediación para su eliminación y evitar así los riesgos ambientales y sanitarios por la exposición estos, particularmente en los suelos de la serie Palo Negro, donde los valores de Fe y Mn son superiores a los reportados en otras zonas agrícolas de Latinoamérica, producto ellos de una explotación hortícola intensiva basada en el uso prolongado de agroquímicos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo, Humanístico y Tecnológico (CDCHT) por el apoyo logístico y financiamiento a través del Programa de Estímulo a la Investigación (PEILA).

CONFLICTOS DE INTERÉS DE LOS AUTORES

Los autores manifiestan que no existe ningún conflicto de interés, ya sea financiero, profesional o personal que pudiera surgir de la publicación del presente artículo, ya que el financiamiento principal de este trabajo proviene de una institución pública sin fines de lucro: la Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado.

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Duilio Torres: planteamiento y desarrollo de la investigación, así como el asesoramiento y la revisión del manuscrito.

Lué Merú Marcó: asesor del trabajo de investigación.

Carlos Gómez: colaboración en el desarrollo de metodología.

Yelitza García-Orellana: asesoramiento y revisión del manuscrito.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Kicińska; J. Wikar, "The effect of fertilizing soils degraded by the metallurgical industry on the content of elements in *Lactuca sativa* L.", *Scientific Reports*, vol. 11, no 1, pp. 1-17. 2021.

- <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83600-7>
- [2] Z. Tang *et al.*, “Contamination and health risks of heavy metals in street dust from a coal-mining city in eastern China”, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 138, pp. 83–91, Apr. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.003>
- [3] F. Pierre; P. Betancourt, “Residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en el cultivo de cebolla en la depresión de Quíbor, Venezuela”, *Bioagro*, vol. 19, no 2, pp. 69-78. Jan. 2007. <http://www.revenyct.ula.ve/storage/repo/ArchivoDocumento/bioag/v19n2/articulo2.pdf>
- [4] D. Torres; B. Mendoza; L. M. Marco; C. Gómez, “Riesgos de salinización y sodificación por el uso de abono, orgánicos en la depresión de Quíbor-Venezuela”, *Multiciencias*, vol.16, no. 2, pp. 133-142. 2016. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=90452745003>
- [5] H. Ali; E. Khan, “Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health”, *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.*, vol. 25, no. 6, pp. 1353–1376, Aug. 2019. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1469398>
- [6] N. Shaheen; N. M. Irfan; I. N. Khan; S. Islam; M. S. Islam; M. K. Ahmed. “Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh”, *Chemosphere*, vol. 152, pp. 431–438, Jun. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.060>
- [7] Z. Martínez; M. S. González; J. Paternina; M. Cantero. “Contaminación de suelos agrícolas por metales pesados, zona minera El Alacrán, Colombia”, *Temas Agrar.*, vol. 22, no. 2, pp. 21–31, Jul. 2017. <https://doi.org/10.21897/rta.v22i2.941>
- [8] A. Atamaleki *et al.*, “A systematic review and meta-analysis to investigate the correlation vegetable irrigation with wastewater and concentration of potentially toxic elements (PTES): a Case study of spinach (*Spinacia oleracea*) and radish (*Raphanus raphanistrum* subsp. *sativus*)”, *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 199, pp. 792-799, May. 2021. <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02181-0>
- [9] M. Santis; M. Cabrera De la Fuente; A. Benavides Mendoza; A. Sandoval Rangel; H. Ortega Ortíz; A. Robledo Olivo, “Rendimiento agronómico del jitomate suplementado con microelementos Fe, Cu y Zn”, *Rev. Mex. Ciencias Agrícolas*, vol. 10, no. 6, pp. 1379-1391, Sep. 2019. <https://doi.org/10.29312/remexca.v10i6.1822>
- [10] J. F. Briat; C. Dubos; F. Gaymard, “Iron nutrition, biomass production, and plant product quality”, *Trends Plant Sci.*, vol.20, no. 1, pp. 33-40, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2014.07.005>
- [11] F. V. Barraza, “Uptake of Fe, Mn, Zn, Cu, and B in a cucumber (*Cucumis sativus* L.) crop”, *rev. colomb. cienc. hortíc.*, vol. 12, no. 3, pp. 611-620, Sep. 2018. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2011-21732018000300611
- [12] K. Rehman; F. Fatima; I. Waheed; M. S. H. Akash, “Prevalence of exposure of heavy metals and their impact on health consequences”, *J. Cell. Biochem.*, vol. 119, no. 1, pp. 157-184, Jan. 2018. <https://doi.org/10.1002/jcb.26234>
- [13] D. Rodríguez Heredia, “Intoxicación ocupacional por metales pesados”, *MediSan*, vol. 21, no. 12, pp. 3372-3385, 2017. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1029-30192017001200012
- [14] A. L. Chaparro-García; A. Quijano-Parra; R. Rodríguez-Martínez; L. F. Lizarazo-Gutiérrez, “Desarrollo y validación de un método ambientalmente amigable para la determinación de carbofurano en suelos”, *Corpoica Cienc. y Tecnol. Agropecu.*, vol. 18, no. 1, p. 89-102, Dec. 2016. https://doi.org/10.21930/rcta.vol18_num1_art:560
- [15] B. Mendoza; L. Almao; L. M. Marcó Parra; V. Rodríguez, “Evaluación de dos métodos de digestión ácida en el análisis de tejido foliar de caña (*Saccharum officinarum* L.)”, *Rev. Cienc. y Tecnol.*, vol. 7, no. 2, pp. 9–20, Jun. 2014. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5070240>
- [16] S. Gwebu; N. T. Tavengwa; M. J. Klink; F. M. Mtunzi; S. J. Modise; V. E. Pakade, “Quantification of Cd, Cu, Pb and Zn from sewage sludge by modified-BCR and ultrasound assisted-modified BCR sequential extraction methods”, *African J. Pure Appl. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 9–18, Feb. 2017. <https://doi.org/10.5897/AJPAC2016.0712>
- [17] E. K. Towett; K. D. Shepherd; G. Cadisch, “Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF)”, *Sci. Total Environ.*, vol. 463-464, pp. 374-388, Oct. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.068>
- [18] J. Mao *et al.*, “Determination of heavy metals in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with internal standard method”, *Electron. Sci. Technol. Appl.*, vol. 4, no. 1, pp. 23-31, Jul. 2017. <https://doi.org/10.18686/esta.v4i1.36>
- [19] R. K. Soodan; Y. B. Pakade; A. Nagpal; and J. K. Katnoria, “Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review”, *Talanta*, vol. 125, pp. 405–410, Jul. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.033>
- [20] A. R. Guzmán-Morales; O. C. L. Paz; R. Valdés-Carmenate, “Efectos de la contaminación por metales pesados en un suelo con uso agrícola”, *Rev Cie Téc Agr*, vol. 28, no. 1, 2019.

- http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2071-00542019000100004
- [21] M.I. Chambi Tapia; M. R. Cori Mamani; J. C. Castro; S. Fernández Alcazar; O. E. Ramos, “Validación del método analítico de fluorescencia de rayos x (FRX-ED) para la determinación de metales en suelos del municipio de Colquencha”, *Rev. Bol. Quim*, vol. 36, no. 3, pp. 139-147, Jul. 2019. <https://www.redalyc.org/jatsRepo/4263/426360706004/426360706004.pdf>
- [22] M. A. Pulido-Moncada; D. Lobo-Luján; Z. Lozano-Pérez, “Asociación entre indicadores de estabilidad estructural y la materia orgánica en suelos agrícolas de Venezuela”, *Agrociencia*, vol. 43, no. 3, pp. 221-230, Apr. 2009. <https://www.redalyc.org/pdf/302/30211225001.pdf>
- [23] D. Torres; M. Aparicio; M. López; J. Contreras; I. Acevedo, “Impacto del tipo de uso de la tierra sobre propiedades del suelo en la depresión de Quíbor,” *Agronomía Trop.*, vol. 59, no. 2, pp. 207-217, Jun. 2009. http://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S0002-192X2009000200009&script=sci_arttext
- [24] I. Acevedo; A. Sánchez; B. Mendoza, “Evaluación del nivel de degradación del suelo en dos sistemas productivos en la depresión de Quíbor. I. Análisis multivariado”, *Bioagro*, vol.33, no. 1, pp. 59-66. 2021. <https://revistas.uclave.org/index.php/bioagro/article/view/3023>
- [25] E. García-Gallegos; E. Hernández-Acosta; O. A. Acevedo-Sandoval; F. Prieto-García; H. S. Luna-Zendejas, “Cu, Fe, Mn y Zn en suelos agrícolas localizados al noroestes de Tlaxcala, México”, *ReIbCi*, vol. 1, no. 2, pp. 205-212, Jul. 2014. <http://www.reibci.org/publicados/2014/julio/2200128.pdf>
- [26] F. Echevarría, Niveles de concentración de metales pesados en suelos urbanos de La Habana por FRX, (Tesis Doctoral), Instituto de Tecnología Nuclear (InSTEC), Departamento de Física Nuclear, La Habana, Cuba), 2010.
- [27] P. Panagos *et al.*, “Potential Sources of Anthropogenic Copper Inputs to European Agricultural Soils”, *Sustainability*, vol. 10, no. 7, p. 2380, Jul. 2018. <https://doi.org/10.3390/su10072380>
- [28] A. M. Zissimos; D. R. Cohen; I. C. Christoforou, “Land use influences on soil geochemistry in Lefkosia (Nicosia) Cyprus”, *J. Geochemical Explor.*, vol. 187, pp. 6–20, Apr. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.03.005>
- [29] E. Arévalo-Gardini; M. E. Obando-Cerpa; L. B. Zúñiga-Cernades; C. O. Arévalo-Hernández; V. Baligar; Z. He, “Metales pesados en suelos de plantaciones de cacao (*Theobroma cacao* L.) En tres regiones del Perú”, *Ecol. Apl.*, vol. 15, no. 2, pp. 81-89, Dec. 2016. <http://dx.doi.org/10.21704/rea.v15i2.747>