

ANALISIS DE SUELOS DEL VALLE DEL RIO NEGRO

II. DETERMINACION DE LA FRACCION EXTRAIBLE DE LOS ELEMENTOS MENORES (OLIGOELEMENTOS), Y SU POSIBLE RELACION CON SUSCEPTIBILIDAD DE FRUTALES A HELADAS

POR JULIO CESAR MERODIO * Y JOSE A. CATOGGIO *

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) referido a la determinación del contenido total de elementos esenciales en suelos del Alto Valle del Río Negro, se hace mención a la preocupación creciente que ha suscitado en los técnicos del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (I.N.T.A.), la grave expansión que se observa en el mal que ha atacado a manzanos y perales cultivados en la zona del Valle del Río Negro, y que se traduce en una susceptibilidad especial a las heladas, con síntomas perfectamente definidos y que fueron descritos por el Ingeniero Sarasola en un trabajo publicado en el año 1960 (2).

En dicho estudio se establece que la sintomatología de la enfermedad "corresponde a daños típicos producidos por temperaturas anormalmente bajas durante la estación invernal", describiéndose algunos "posibles factores predisponentes y procedimientos de lucha".

Con el objeto de definir un posible factor determinante de este fenómeno, y ante el resultado negativo de un intento anterior (1) de correlación con los contenidos totales de micronutrientes en suelos, se ha encarado el estudio químico-analítico de algunos suelos de la

* Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. República Argentina.

región afectada, efectuando la determinación de la fracción extraíble de los elementos menores manganeso, cinc, cobre, boro y molibdeno (oligoelementos), sobre las mismas muestras de suelos.

TOMA DE MUESTRA Y AREA ESTUDIADA

Se analizaron las treinta muestras de suelos que fueron utilizadas para determinar el contenido total de los elementos esenciales, correspondientes a catorce chacras distribuidas a lo largo del Alto Valle del Río Negro, en una extensión que comprende desde la zona de Villa Regina hasta la de Cinco Saltos. La identificación de grado de susceptibilidad y ubicación de los suelos ensayados es la tabulada en el trabajo aludido (1).

PROCEDIMIENTO

A) ENSAYO PREVIO.

Las muestras a analizar se prepararon de modo ya indicado (1) usando la fracción que pasa a través de tamiz de malla de 2 mm de abertura.

Con el objeto de observar el comportamiento de los suelos frente a la fuerza extractiva de diferentes sistemas constituidos por distintas soluciones, con tiempos de agitación y relaciones de suelo: solución variados, se procedió a realizar un ensayo comparativo en el que se emplearon para la extracción de los oligoelementos en una muestra elegida al azar, cuatro soluciones diferentes: HCl 0,1 N (pH 1,0); CH_3COOH 0,5 N- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,5 N (pH 4,7); CH_3COOH 2,5 % (pH 2,5) y $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N (pH 7). Con la solución de HCl 0,1 N se estudiaron los elementos cinc y cobre, utilizándose 10 gramos de suelo en relación de 1:10 con la solución, y un tiempo de agitación de una hora, mediante un dispositivo vaivén a razón de 200 desplazamientos por minuto. Con las otras tres soluciones, la relación fue de 1:40, con dos tiempos de agitación diferentes: 1 hora y 12 horas, aplicándose la extracción a los cinco elementos menores. Los resultados obtenidos constan en la tabla I.

Puede observarse que a igualdad de las demás condiciones, la extracción de manganeso, cinc, cobre y boro disminuye a medida

TABLA I

Extracción de elementos menores. Tabla comparativa de diferentes soluciones extractivas, empleando diversos tiempos de agitación y relaciones suelo : solución

Muestra de suelo : 55°2

Temperatura : ambiente

Elemento	Contenido total (p. p. m.) (1)	Rel. suelo : sol. = 1: 10	Relación suelo : solución = 1 : 40					
		Extraíble con HCl 0,1 N (pH 1,0)	Extraíble con AcH 2,5 % (pH 2,5)		Extraíble con AcH-AcNH ₄ (pH 4,7)		Extraíble con AcNH ₄ N (pH 7,0)	
		Tiempo de agitación	Tiempo de agitación		Tiempo de agitación		Tiempo de agitación	
		1 hora	1 hora	12 horas	1 hora	12 horas	1 hora	12 horas
		(p. p. m.)	(p. p. m.)	(p. p. m.)	(p. p. m.)	(p. p. m.)	(p. p. m.)	(p. p. m.)
Manganeso *..	580	—	60	117	38	100	3	20
Cinc.....	100	5,0	2,8	3,0	2,7	2,8	1,0	1,0
Cobre.....	40	0,65	1,0	1,1	1,1	1,2	0,10	0,35
Boro **	22	—	15	15	11	12	6	8
Molibdeno ...	2	—	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	0,07

* Con este elemento se practicó además la extracción con CH₃COONH₄ N (pH 7), relación suelo : solución 1 : 10 (8), seguido del tratamiento con CH₃COONH₄ N + 0,2 % de pirogalol, en las mismas condiciones de relación y tiempo de agitación, obteniéndose en el ensayo 11,7 p. p. m. y 92,0 p. p. m. de Mn en cada una de las dos etapas de 6 horas.

** Se practicó además el tratamiento con agua, con relación suelo : solución de 1 : 2 y 5 minutos de ebullición a reflujo (5), extrayéndose 1,00 p. p. m.

que el pH del sistema aumenta. Esto es previsible de acuerdo con las propiedades químicas de estos elementos y el tipo de compuestos que los mismos forman en el sistema complejo de un suelo. Por la misma razón, el comportamiento del molibdeno es opuesto: la cantidad extraída a pH 7 con $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ N, es superior a la de los demás sistemas, como puede esperarse de su creciente aptitud para formar molibdatos solubles en medio neutro o progresivamente alcalino.

Los ensayos practicados demuestran que, en esas condiciones, el único elemento considerado para el que la fracción extraída aumenta en función del tiempo de agitación, es el manganeso. Está claro que la disolución progresa lentamente como consecuencia de la débil acción reductora del ácido acético sobre los estados de oxidación superior del manganeso.

Los restantes elementos, no manifiestan diferencia o sólo suficientemente pequeña, como para considerarla no significativa a los fines de una aplicación agronómica.

Puede observarse que las cantidades de boro extraídas con los sistemas ensayados son elevadas, alcanzando el 70 % de su contenido total, en la extracción con ácido acético.

Está suficientemente comprobado (3-4) que, por regla general la planta responde únicamente al boro que se encuentra al estado de boratos solubles en agua, mientras que el boro adsorbido o que forma compuestos insolubles en sistemas acuosos (complejos órgano-metálicos, compuestos sílico-cálcico-bóricos, etc.), no interviene en la nutrición (al menos en forma inmediata, sino como fuente potencial). Por todo esto, en la muestra de ensayo se practicó, además, la extracción de boro con agua, con una relación suelo: agua de 1:2 (5 gramos : 10 ml) y 5 minutos de ebullición a reflujó (5), habiéndose extraído 1,00 p.p.m. del elemento.

Se consideró de interés ensayar en la extracción del manganeso, el sistema sucesivamente estudiado y ordenado por Piper (6), Leeper (7) y Sherman y col. (8), quienes llegaron a establecer que el manganeso disponible para la planta está integrado por la suma del soluble en agua, el intercambiable y el fácilmente reducido con hidroquinona en solución al 0.2 %. Por ello se practicó, además de las técnicas ya descriptas, la extracción del manganeso de acuerdo al esquema propuesto por Sherman y col. (8), obteniéndose en una primera etapa de 6 horas, la suma del soluble más el intercambiable (valor que para el caso de la muestra ensayada alcanzó

a 11,7 p.p.m.), y en una segunda extracción de igual duración con $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -hidroquinona, se obtuvo la fracción fácilmente reducible (con un tenor de 92,0 p.p.m. de manganeso en la muestra).

B) EQUIPOS UTILIZADOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS.

Todas las extracciones fueron practicadas con un agitador de movimiento horizontal de vaivén. Las determinaciones fotocolorimétricas se realizaron utilizando un fotómetro a red de difracción Bausch y Lomb, modelo Spectronic 20. Las valoraciones de cobre y cinc, extraídos con HCl 0,1 N, fueron realizadas por espectrofotometría de absorción atómica con llama, en un equipo Jarrell-Ash, modelo 82-251 (Atomsorb) ¹.

Practicada la extracción en las diferentes condiciones elegidas, las soluciones fueron filtradas a través de un filtro Buchner con papel de porosidad intermedia aplicando vacío, y evaporadas en baño de arena hasta total sequedad. Posteriormente se destruyó materia orgánica por tratamiento con ácido nítrico concentrado y agua oxigenada 100 % (perhidrol). Finalmente el residuo fue disuelto en solución acuosa de un ácido adecuado: para los elementos cobre, cinc y molibdeno, se utilizó solución acuosa 0,1 N de HCl , y para el manganeso, solución acuosa de H_2SO_4 (1 + 1).

La determinación de boro extraído con agua, se practicó directamente en el extracto acuoso, previa su separación de la fase sólida por centrifugación.

El estudio de los resultados obtenidos en el ensayo previo, en el que se verificó el comportamiento extractivo de los diferentes sistemas aplicados a una misma muestra de suelo, permitió efectuar una selección de los mismos. Para los elementos manganeso, cinc y cobre se adoptaron dos sistemas. La tabla II resume las condiciones empleadas en cada caso y la técnica analítica aplicada a la determinación del elemento en estudio en el extracto ácido, libre de materia orgánica.

El tratamiento con la solución reguladora $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COO}-\text{NH}_4$, así como la extracción de boro con agua fueron aplicados a veinte muestras de suelos; los demás extrayentes se ensayaron sobre treinta muestras.

¹ La unidad de este equipo fue donada a la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, por la Fundación F.O.R.G.E. (The Fund For Overseas Research Grants and Education. N. York. E.E. U.U. N.A.

TABLA II

Condiciones de extracción y técnicas de valoración aplicadas a los oligoelementos contenidos en suelos del Alto Valle del Río Negro

Elemento	Condiciones de extracción			Técnica de valoración
	Solución extrayente	Relación suelo : soluc.	Tiempo de agitación	
Manganeso	AcH-AcNH ₄ (pH 4,7)	1 : 40	1 hora	Fotocolorimetría. Oxidación a HMnO ₄ con KIO ₄ en medio sulfúrico (15).
	a) AcNH ₄ N seguido de	1 : 10	6 horas (a)	Idem.
	b) AcNH ₄ N + 0,2 % hidroquin.		6 horas (b)	
Cinc	ACII-AcNH ₄ (pH 4,7)	1 : 40	1 hora	Fotocolorimetría. Extracción del complejo ditizionato de cinc en CCl ₄ (16).
	HCl 0,1 N (pH 1,0)	1 : 10	1 hora	Espectrofotometría de absorción atómica con llama (17).
Cobre	AcH-AcNH ₄ pH 4,7)	1 : 40	1 hora	Fotocolorimetría. Extracción del complejo dietil-ditiocarbamato de cobre en CCl ₄ (18).
	HCl 0,1 N (pH 1,0)	1 : 10	1 hora	Espectrofotometría de absorción atómica con llama (19).
Boro	Agua	1 : 2	5 minutos de ebullición a reflujo sin agitación.	Fotocolorimetría. Reacción con curcumina. (5).
Molibdeno	AcNH ₄ N (pH 7)	1 : 40	1 hora	Fotocolorimetría. Extracción del complejo molibdeno reducido-tiocianato en acetato de butilo

A fin de lograr resultados más fácilmente comparables, y siguiendo el criterio adoptado para la determinación del contenido total de los elementos esenciales (1), se aplicó en los ensayos la técnica de análisis apareado sobre muestras de grado cero y de grado dos o cuatro, correspondientes a una misma chacra.

RESULTADOS Y DISCUSION. ESTUDIO ESTADISTICO

Los valores obtenidos en la determinación del contenido extraíble de manganeso, cinc, cobre, boro y molibdeno se consignan en las tablas III (Mn), IV (Zn y Cu) y V (Mo). A efectos comparativos se han incorporado en ellas los datos correspondientes a los contenidos totales de cada elemento (1) en las mismas muestras de suelo.

La tabla VI resume los resultados, consignando los valores promedios de los datos analíticos y sus límites de fluctuación, para cada elemento y sistema aplicado.

De acuerdo con la bibliografía (7-9), los valores de manganeso asimilable hallados están dentro de los límites normales para estos tipos de suelo; el nivel mínimo de contenido de la fracción soluble e intercambiable, compatible con el crecimiento normal de las plantas es de 2 a 3 p.p.m., y el del fácilmente reducible alcanza a 25 p.p.m.

Según Lipman y Dean (10) los valores menores de 0,60 p.p.m. de cinc extraído con $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{CH}_3\text{COONH}_4$, corresponden a suelos deficientes en este elemento. En las muestras analizadas se han obtenido valores superiores al mínimo establecido por dichos autores.

La misma conclusión puede extraerse respecto de los datos de cinc extraído con HCl 0,1 N, pues según Wear y Sommer y otros (11), los límites de deficiencia y de toxicidad de este elemento, extraído en las condiciones señaladas, son de 1 y 100 p.p.m., respectivamente.

Respecto del cobre todas las muestras analizadas alcanzan un valor superior al de 0,10 p.p.m., establecido por Wood (12) como suministro mínimo para el crecimiento normal de las plantas.

De Turk y Olson (3) y Stinson (13), concluyeron que los suelos arenosos (a cuya categoría pertenecen los analizados), con menos de 0,30 p.p.m. de boro soluble en agua son deficientes. En este

TABLA III

Manganeso extraído en muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro

Muestra de suelo identificada (1)	Manganeso (p. p. m.)				
	Contenido total	Extraído			
		Extrayente : $\text{AcH}-\text{AcNH}_4$ (pH 4,7) 1 hora agit.	Solub.+intere. Extrayente : $\text{AcNH}_4 \text{ N}$ (pH 7) 6 horas agit. (A)	Facil. reduc. Extrayente : $\text{AcNH}_4-0.2\%$ hidroquinona 6 horas agit. (B)	Asimilable (A+B)
11°0	736	27,0	30,0	128,0	158,0
11 4	736	34,6	28,3	108,0	136,3
22 0	775	18,0	21,6	170,0	191,6
22 4	658	30,0	20,0	164,0	184,0
25 0	535	—	21,6	76,0	97,6
25 4	535	—	25,0	66,0	91,0
40 2	595	35,0	43,3	52,0	95,3
40 4	927	36,6	21,6	126,0	147,6
43a°0	736	30,0	36,6	156,0	192,6
43a 2	738	46,6	23,3	160,0	183,3
43a 4	736	36,6	13,3	160,0	173,3
43c 0	658	43,3	23,3	104,0	127,3
43c 4	658	40,0	23,3	126,0	149,3
46°0	720	46,6	18,3	184,0	202,3
46 4	542	36,6	21,6	192,0	213,6
55 0	565	37,0	13,3	110,0	123,3
55 2	580	38,0	11,7	92,0	107,3
55 4	580	47,0	10,0	84,0	94,0
57 0	595	—	21,7	192,0	213,7
57 4	535	—	20,0	208,0	228,0
58 0	643	—	33,3	168,0	201,3
58 4	643	—	40,0	208,0	248,0
65 0	760	17,0	16,7	58,0	74,7
65 4	775	37,0	20,0	56,0	76,0
67 0	620	—	28,3	104,0	132,3
67 4	643	—	28,3	72,0	100,3
70a°0	760	—	16,7	140,0	156,7
70a 4	852	—	23,3	132,0	155,3
71a 0	643	35,0	30,0	124,0	154,0
71a 4	595	43,3	21,7	160,0	181,7

TABLA IV

Cinc y cobre extraídos en muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro

Muestra de suelo identificada (1)	Cinc (p. p. m.)			Cobre (p. p. m.)		
	Total	Extraído		Total	Extraído	
		AcH-AcNH ₄ (pH 4,7)	HCl 0,1 N (pH 1,0)		AcH-AcNH ₄ (pH 4,7)	HCl 0,1 N (pH 1,0)
11°0	92	2,5	18,2	36	0,60	2,30
11 4	100	2,0	15,4	30	0,75	2,05
22 0	70	1,8	13,8	48	1,00	1,60
22 4	105	1,6	7,6	56	1,05	0,95
25 0	62	—	17,2	52	—	5,60
25 4	71	—	16,7	60	—	5,10
40 2	90	2,5	7,4	57	1,40	3,45
40 4	90	2,7	8,0	60	1,00	3,10
43a 0	80	2,1	9,2	44	1,00	2,10
43a 2	70	0,70	9,1	50	0,90	2,00
43a 4	90	1,9	8,4	44	0,90	1,80
43c 0	62	2,8	7,2	50	1,02	1,20
43c 4	70	1,8	7,8	52	1,00	1,65
46 0	162	2,4	9,1	48	0,50	2,60
46 4	150	2,4	8,7	58	0,50	1,75
55 0	100	3,3	3,8	30	1,40	0,25
55 2	100	2,7	5,0	40	1,10	0,65
55 4	80	3,0	6,9	36	0,90	0,80
57 0	75	—	6,6	40	—	3,20
57 4	73	—	7,2	52	—	4,70
58 0	200	—	18,7	62	—	6,15
58 4	96	—	19,5	56	—	6,85
65 0	100	2,5	4,2	44	0,75	2,75
65 4	100	3,2	5,7	36	0,55	2,05
67 0	77	—	9,2	60	—	2,30
67 4	77	—	6,8	56	—	1,65
70a 0	126	—	9,1	48	—	1,95
70a 4	160	—	7,6	44	—	1,60
71a 0	71	2,3	9,8	44	0,65	2,30
71a 4	62	1,4	6,3	44	0,75	2,30

TABLA V

Boro y molibdeno extraídos en muestras de suelos del Alto Valle del Río Negro

Muestra de suelo identific. (1)	Boro (p.p.m.)		Molibdeno (p.p.m.)	
	Total	Extraído con agua	Total	Extraído con AcNH ₃ N (pH 7)
11°0	20	0,80	5	0,09
11 4	22	0,78	5	0,11
22 0	17	0,70	5	0,10
22 4	16	0,90	4	0,08
25 0	22	—	3	0,10
25 4	22	—	3	0,04
40 2	16	0,92	2	0,06
40 4	26	1,60	3	0,04
43a°0	23	0,75	4	0,08
43a 2	17	0,70	3	0,07
43a 4	17	0,70	4	0,07
43c°0	28	1,15	6	0,15
43c 4	18	0,50	6	0,10
46°0	15	0,20	5	0,09
46 4	21	2,40	5	0,12
55 0	23	0,78	4	0,07
55 2	22	1,00	2	0,07
55 4	17	1,05	3	0,07
57 0	27	—	6	0,12
57 4	9	—	4	0,12
58 0	28	—	16	0,16
58 4	20	—	5	0,12
65 0	19	0,75	6	0,16
65 4	15	0,61	5	0,07
67 0	12	—	5	0,12
67 4	16	—	5	0,10
70a°0	15	—	3	0,08
70a 4	14	—	4	0,12
71a 0	20	0,65	5	0,08
71a 4	23	0,90	3	0,07

caso se ha encontrado solamente una muestra (suelo 46 grado cero) con un tenor menor del límite establecido por los autores señalados, y precisamente al pie de una planta que no exhibe signos de susceptibilidad especial a las heladas.

TABLA VI

Valores promedios generales y límites de fluctuación de las fracciones extraídas de los oligoelementos en suelos del Valle del Río Negro

Elemento	Condiciones de extracción	Valor promedio \bar{X}	Límites	
			Inferior	Superior
Manganeso	AcH-AcNH ₄	36,2	17,0	47,0
	A) AcNH ₄ Sol. + interc.	23,5	10,0	43,3
	B) AcNH ₄ -0,2 % hidroq. Facil. reduc.	129,3	52,0	208,0
	A + B Asimilable	152,9	74,7	248,0
Cinc.....	AcH-AcNH ₄	2,28	0,70	3,30
	HCl 0,1 N	9,67	3,8	19,5
Cobre.....	AcH-AcNH ₄	0,89	0,50	1,40
	HCl 0,1 N	2,56	0,25	6,85
Boro	Agua	0,89	0,20	2,40
Molibdeno.....	AcNH ₄ N	0,09 ⁴	0,04	0,16

En general se considera que valores superiores a 0,01 p.p.m. de molibdeno asimilable, son suficientes para el crecimiento normal de las plantas. En los suelos analizados los resultados obtenidos son superiores a dicho límite.

Independientemente de las conclusiones arriba señaladas, según las cuales los tenores encontrados para los distintos elementos superan en general a los valores que la bibliografía establece como límites mínimos para suelos normales, se ha procedido, por vía de un estudio estadístico, a aplicar la prueba de hipótesis sobre promedios (prueba t de Student), a las poblaciones constituidas por las muestras de grado cero y de grado cuatro, a fin de analizar una posible diferencia estadísticamente significativa en el valor de los promedios de cada elemento en los dos tipos de muestras.

TABLA VII

Prueba de hipótesis sobre promedios (Prueba t de student), aplicada a pares de muestras de suelos de grado cero y grado cuatro

Elemento	Condiciones de extracción	Promedio \bar{X}		Promedio de las diferencias	Desviación standard de las diferencias S_d	Valor de t
		Grado cero	Grado Cuatro			
Manganeso.....	AcH-AcNH ₄	31,7	38,1	6,4	3,25	1,969
	AcNA ₄ + AcNH ₄ -0,2 °/° hidroquin.)	151,4	155,6	4,2	7,25	0,579
Cinc.....	AcH-AcNH ₄	2,46	2,16	0,30	0,19	1,579
	HCl 0,1 N	10,4	9,6	0,83	0,67	1,238
Cobre.....	AcH-AcNH ₄	0,86	0,80	0,06	0,09	0,667
	HCl 0,1 N	2,63	2,57	0,06	0,19	0,314
Boro.....	Agua	0,72	0,98	0,26	0,30	0,873
Molibdeno	AcNH ₄ N	0,105	0,092	0,013	0,019	0,684

El sistema adoptado para la toma de la muestra y la valoración de los diferentes elementos, permite aplicar válidamente el criterio enunciado de acuerdo al esquema de análisis con variantes pareadas (14).

En los sistemas en que se trabajó con la solución de $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$ se formaron ocho pares de muestras (pares constituidos por las muestras grado cero y grado cuatro de una misma chacra); en las condiciones restantes se integraron trece pares.

Los resultados obtenidos (tabla VII) muestran que en ningún caso se ha constatado en los promedios diferencias estadísticamente significativas.

Agradecimiento. — Los autores agradecen al señor Stelio Faedo, contratado por la Facultad de Agronomía de La Plata con carácter de auxiliar de investigación, por la colaboración prestada en la preparación de las muestras y en las determinaciones analíticas efectuadas.

SUMARIO. — Dado que la determinación de los contenidos totales de elementos nutrientes en suelos, no ha permitido encontrar algún factor determinante, responsable del mal que ha atacado a las plantaciones de manzanos y perales en la zona del Alto Valle del Río Negro, se ha ampliado la búsqueda a través de la determinación de la fracción extraíble de los oligoelementos en muestras de suelos de la zona, aplicando distintos sistemas extractivos, cuya eficiencia se ha estudiado previamente en forma comparativa.

Los resultados obtenidos muestran que los niveles de los elementos analizados (manganeso, cinc, cobre, boro y molibdeno), corresponden a los valores que la bibliografía especializada considera como normales.

Con el objeto de verificar si existe diferencia estadísticamente significativa entre los promedios de las poblaciones formadas por los suelos extraídos al pie de plantas aparentemente normales y afectadas, se aplicó la prueba de hipótesis sobre promedios (prueba *t* de Student), con resultado negativo.

SUMMARY. — **Analysis of soils from the Valle del Río Negro. II. Determination of the extractible fraction of minor elements (oligoelements) and their eventual relation with susceptibility of fruit-trees to frosts,** by JULIO CÉSAR MERODIO and JOSÉ A. CATOGGIO. — As the determination of the total contents of nutrient elements in soils has not allowed to find a determining factor responsible for the disease associated with frost susceptibility which has affected apple and pear trees in the Alto Valle del Río Negro, additional studies were conducted in an attempt to establish such a correlation with the extractible fraction of minor elements in said soil samples. With this purpose in mind, efficiency of extracting media was tested before comparatively.

Experimental data show that the existing level of the determined elements (manganese, zinc, copper, boron and molybdenum), both in soils close to healthy and affected plants, fall within limits considered to be normal in current literature.

The « t » test of Student was unsuccessfully applied to the average values of populations formed both with soils near apparently normal and affected plants looking for a statistically significant difference between them.

BIBLIOGRAFIA

1. MERODIO, J. C. y CATOGGIO, J. A. *Análisis de suelos del Valle del Río Negro*. I Presentado al Xº Congreso Latinoamericano de Química. San José (Costa Rica), febrero 2-9, 1969. Esta Revista pág.
2. SARASOLA, A. A. *El decaimiento del peral en el Valle del Río Negro*. I.N.T.A. Instituto de patología vegetal. Publicación Nº 60, 14 pág., Buenos Aires (1960).
3. DE TURK, E. E. y OLSON, L. C., *Soil. Sci.* 52, 351 (1941).
4. HATCHER, J., BLAIR, G. Y. y BOWER, C. A., *Soil Sci.* 88, 98 (1959).
5. DIBLE, W. T., TRUOG, E. y BERGER, K. C., *Anal. Chem.* 26, 418 (1954).
6. PIPER, J., *J. Agron. Sci.* 21, 762 (1931).
7. LEEPER, G. W., *Proc. Roy. Soc. Victoria*, 47, (II), 225 (1935).
8. SHERMAN, G. D., MCHARGUE, J. S. y HORDKISS, W. S., *Soil Sci.* 54, 253 (1942).
9. LEEPER, G. W., *Soil Sci.*, 63, 79 (1947).
10. LYMAN, C. y DEAN, L. A., *Soil Sci.*, 54, 315 (1942).
11. WEAR, J. y SOMMER, A. L., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12, 143 (1947).
12. WOOD, L. K., *J. Am. Soc. Agron.*, 37, 282 (1945).
13. STINSON, C. H., *Soil Sci.*, 75, 31 (1953).
14. CALZADA BELSA, J. *Métodos estadísticos para la investigación*. Ed. Lima-Madrid S. A. 2º edición. Lima (1964).
15. WILLARD, H. H. y GREATHOUSE, L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 2366 (1917).
16. SANDELL, E. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publishers, Inc. New York (1950). 3ª edición (1959).
17. ALLAN, J. E., *Analyst*, 86, 530 (1961).
18. BEAR, F. E. Editor. *Química del suelo*. Ed. Interciencia. Madrid (1963).
19. ALLAN, J. E., *Spectrochim. Acta*, 17, 459 (1961).