

## Parte II

# Purines *en* Vacuno de leche

## Métodos rápidos para su caracterización

Jesús M<sup>a</sup> Mangado Urdániz  
(ITG GANADERO)

Anayet Sanz Olleta  
Beatriz Soret Lafraya  
(UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA)

**P**ara utilizar de forma correcta el purín de vacuno leche como aporte fertilizante sobre parcelas en cultivo es preciso conocer, de la forma más ajustada posible, su contenido en una serie de elementos que inciden directamente sobre el valor agronómico de este residuo.

En el artículo "Producción de purines en vacuno leche. I.- Caracterización", publicado en el número 157 de la revista Navarra Agraria de Julio-Agosto-Septiembre de 2006, se aportan unos valores medios de diversos parámetros físico-químicos del purín producido en explotaciones de vacuno de leche de Navarra y su relación con diferentes características estructurales y de manejo de esas explotaciones. La obtención de estos parámetros físico-químicos es consecuencia del proceso "toma de muestra - envío a laboratorio - analítica - resultados - comunicación al interesado" que consume un

mínimo de 10 días.

Lo habitual es que, en ese tiempo, los interesados (agricultores, ganaderos) hayan tomado decisiones y hayan incorporado el purín a sus parcelas de cultivo, de forma que al recibir la comunicación de su composición podrán únicamente constatar si han actuado de manera correcta o incorrecta.

El objetivo del trabajo que ahora se presenta es el de conocer si resultan fiables una serie de **pruebas rápidas que se pueden realizar a pie de explotación**. Existen unos métodos que permiten realizar un análisis al tiempo de extraer el purín de la fosa para su carga y distribución sobre las parcelas de cultivo. Como se verá en este artículo, con esos sistemas se pueden caracterizar algunos de los parámetros de su composición y, de esa forma, utilizar ajustadamente los purines como fertilizante evitando problemas derivados de aportaciones escasas o excesivas.

# Métodos rápidos ensayados

## 1 toma de muestra

Los purines sobre los que se han llevado a cabo los métodos rápidos en este estudio son los mismos que se enviaron al laboratorio para el análisis de su composición y cuyos resultados se presentaron en el artículo de "Caracterización".

Para ello, en cada explotación se hizo una toma de muestra doble de 1,5 litros de purín cada una. Una de ellas se envió al laboratorio de análisis y sobre la otra se ensayaron los diferentes métodos rápidos. El total de muestras dobles tomadas fue de 28.

La toma de muestras se hace sobre el purín homogeneizado ("batido"), siendo ésta una práctica habitual en las explotaciones de vacuno leche, como labor previa a la carga de los equipos de distribución.

El tomamuestras utilizado y la forma de proceder están descritos en el artículo de "Caracterización".

Es muy importante filtrar la muestra tomada utilizando un tamiz que retenga los restos fibrosos (residuos de comida, materiales de cama) pero que deje pasar los sólidos en suspensión que existen en el purín.

Los métodos rápidos no exigen condiciones de trabajo especiales y se pueden llevar a cabo a pie de explotación. Se debe trabajar evitando condiciones extremas de temperatura, precipitación y viento, y con el equipamiento adecuado que se describe a continuación.

## 2 densidad

Lectura directa de la densidad del purín.

**Material:** densímetro de gravedad de 1000 - 1100 g/l., probeta de 250 cc y embudo

**Protocolo (ver fotografía 1):**

- Llenar la probeta hasta una altura superior a la del densímetro evitando la formación de espuma.
- Introducir el densímetro en la probeta evitando que contacte con las paredes y fondo.
- Tras la estabilización del densímetro en la masa de purín (10 a 15 segundos) lectura directa de la densi-



dad sobre la escala graduada del densímetro.

- El densímetro utilizado está calibrado para trabajar a 20 °C y ésta sería la temperatura adecuada para realizar la medición. No obstante entre los 15 y los 25 °C la variación de la densidad de los fluidos se sitúa al nivel de  $\pm 4$  puntos del tercer decimal, por lo que creemos que éste sería el rango de temperaturas adecuado para realizar esta medición.



Fotografía 1.- Lectura directa de la densidad.

## 3 conductividad eléctrica

Es la medida de su capacidad para conducir la corriente eléctrica y, de forma indirecta, es una medida de la concentración salina del purín.

**Material:** conductímetro portátil Crison® modelo CM 35 dotado con célula de titanio para trabajar con muestras "sucias".

**Protocolo: (fotografía 2):**

- Calibración del aparato utilizando para ello disoluciones patrón que acompañan al equipo. El rango de

las conductividades de los purines analizados, medidos en laboratorio, oscilaba entre 4,15 y 17,94 dS/m. Por ello se calibró el aparato con dos soluciones patrón, de conductividad conocida, de 1,413 dS/m y 12,88 dS/m.

- Lectura directa de la conductividad eléctrica, recogida en pantalla, al sumergir la célula en el purín. Así mismo mide la temperatura mediante un sensor incorporado a la célula y corrige y compensa automáticamente la lectura de conductividad en función de la temperatura de la muestra.
- En el caso de que la conductividad de la muestra sea superior a 13 dS/m se recomienda hacer una nueva lectura sobre una dilución 1:5 del purín, utilizando agua destilada para hacer esa dilución. La conductividad de purín será el resultado de multiplicar por 5 la lectura obtenida sobre la muestra diluida.



Fotografía 2.-  
Conductímetro portátil.

## 4 medición de nitrógeno amoniacal

### 4-1. Quantofix N - volumeter

Medida cuantitativa del nitrógeno amoniacal a través de la medida del nitrógeno elemental gaseoso liberado tras la reacción con hipoclorito sódico (lejía) del amoníaco contenido en el purín. La reacción química que se lleva a cabo es:



El nitrógeno gaseoso liberado desplaza un volumen de agua que se mide directamente sobre una escala graduada, calibrada para proporcionar el contenido de nitrógeno amoniacal en el purín en kg/m<sup>3</sup>.

El material utilizado y el protocolo de trabajo de este método están descritos en el artículo "Purines de por-

cino (III). Análisis en laboratorio y en campo" de Abaigar A., Iñigo J.A., Vidán S. y Martínez J., publicado en el número 117 (Diciembre de 1999) de la revista Navarra Agraria.



Fotografía 3.- Medición con Quantofix N - volumeter.

### 4-2. Métodos colorimétricos

Se ensayaron tres métodos colorimétricos para la determinación del nitrógeno amoniacal del purín. Los tres se basan en la coloración producida tras la reacción química entre el ión amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y el reactivo de Nessler (mezcla de ioduro mercúrico I<sub>2</sub> Hg e ioduro potásico IK) en medio alcalino conseguido con hidróxido sódico o potásico.

Tras la reacción el color puede variar entre el amarillo, característico de bajas concentraciones de nitrógeno amoniacal (0,4 a 5 mg/l), y el pardo rojizo que indica niveles de nitrógeno amoniacal próximos a los 500 mg/l.

#### Fotómetro

Método cuantitativo de determinación del nitrógeno amoniacal del purín. Se basa en la medición de la absorbancia del color adquirido por la muestra de purín tras la reacción química con el reactivo de Nessler, en medio alcalino, a una longitud de onda dada.

Material: **fotómetro portátil Hanna®** modelo HI 93733 dotado con diodo emisor de luz de 470 nm de longitud de onda y detección mediante fotocélula de silicio. Rango de detección de nitrógeno amoniacal de 0 a 50 mg/l. Reactivo para la alcalinización de la muestra. Reactivo Nessler con boca dosificadora. Cubeta.

Protocolo:

- Calibrar el aparato con una muestra de purín sin reactivos en la cubeta de análisis.
- Sobre la cubeta de análisis limpia y seca tomar 1 cc de purín a analizar y añadir 9 cc del reactivo de alcalinización.

- Añadir 4 gotas dosificadas del reactivo Nessler.
- Agitar la cubeta e introducirla en el fotómetro.
- Tras 3 ½ minutos, lectura directa en pantalla del contenido en nitrógeno amoniacal de la muestra

### Tiras Quantofix® Amonio

Método colorimétrico semicuantitativo para la determinación del nitrógeno amoniacal. Se basa en la medición de la intensidad del color adquirido sobre un soporte impregnado con reactivo de Nessler tras ser introducido en una muestra del purín a analizar en un medio alcalino.

La determinación del contenido en  $\text{NH}_4^+$  se hace por comparación con una escala colorimétrica de concentraciones conocidas (fotografía 4).

El rango de determinación oscila entre 0 y 400 mg/l por lo que, dados los niveles habituales que alcanza este parámetro en el purín de vacuno, se precisa trabajar con diluciones 1:10.

El coeficiente de paso de  $\text{NH}_4^+$  a nitrógeno elemental es 0,778.

Fotografía 4.-  
Método Quantofix Amonio.  
Comparación colorimétrica.



**Material:** varillas de ensayo impregnadas con 3,5 mg de tetraiodomercurato potásico (reactivo de Nessler). Reactivo para la alcalinización de la muestra, tubos de ensayo y patrón colorimétrico.

#### Protocolo:

- Diluir 50 cc de purín en 450 cc de agua destilada.
- Tomar una muestra de 5 cc del purín diluido.
- Alcalinizar la muestra con 10 gotas del reactivo de alcalinización (28 % de hipoclorito sódico).
- Sumergir la varilla de ensayo en la muestra durante 5 segundos.
- Comparar el color que adquiere la varilla de ensayo con el patrón colorimétrico.
- Multiplicar por 10 la concentración de amonio obtenida en la comparación colorimétrica para obtener su concentración en el purín.

### VACUettes® de amonio

Método colorimétrico semicuantitativo para la determinación del nitrógeno amoniacal. El fundamento es el mismo que en el de los dos casos anteriores, es decir, el cambio de color que se da en un fluido tras la reacción del nitrógeno amoniacal con el reactivo de Nessler en medio alcalino.

En este método, la comparación se hace con un patrón colorimétrico líquido (fotografía 5) que alcanza hasta los 500 mg/l de concentración de ion amonio. Por ello, al igual que en el caso anterior, se precisa trabajar con diluciones 1:10 de la muestra de purín. El coeficiente de paso de  $\text{NH}_4^+$  a nitrógeno elemental es 0,778.

**Material:** ampollas (vacuettes) herméticamente cerradas conteniendo 0,5 cc de reactivo Nessler. Patrones colorimétricos de rango bajo (0 a 50 mg/l) y alto (50 a 500 mg/l), tubo de micro test y vaso de diluyente.

#### Protocolo:

- Diluir 50 cc de purín en 450 cc de agua destilada.
- Llenar una probeta con una muestra del purín diluido y colocar la ampolla dentro en posición lo más horizontal posible. El capuchón de plástico que lleva la ampolla absorberá por capilaridad una porción de la muestra.
- Colocar la ampolla en un vaso con agua destilada y quebrar el extremo incluido en el capuchón plástico. La ampolla se rellenará con la cantidad fijada en el tubo capilar.
- Mezclar el contenido de la ampolla, secar el exterior, esperar un minuto para el desarrollo del color y compararlo con el patrón adecuado.
- Multiplicar por 10 la concentración de amonio obtenida en la comparación colorimétrica para obtener su concentración en el purín.



Método VACUettes Amonio. Comparación colorimétrica.



# Resultados obtenidos



**Da**do que para cada muestra de purín tomada en cada explotación se disponía de su composición fisico-química (analizada en laboratorio) y los resultados de los métodos rápidos ensayados sobre ellas, se buscaron correlaciones entre estos y alguno de los parámetros analizados en laboratorio. Es preciso anotar que el objetivo

es muy pragmático. Se trata de buscar aproximaciones razonables entre los resultados obtenidos mediante los métodos rápidos y algunas características de los purines empleados, de forma que se pueda ajustar su uso agrícola y se economice tiempo en la toma de decisiones.

A continuación resumimos las mejores correlaciones obtenidas por sistema.

## 1 densidad

Se encontraron buenas correlaciones ( $R^2 \geq 0,7$ ) entre la densidad del purín y el contenido en materia seca, el contenido en materia orgánica total (sobre materia fresca) y el contenido en fósforo (sobre materia fresca) proporcionados por el análisis laboratorial.

### 1-1. Densidad y materia seca (gráfico 1)

Para los purines con un contenido en materia seca inferior al 10 % (21 de los 28 estudiados) se encontró una relación polinomial ( $R^2 > 0,72$ ) entre este parámetro y la densidad. La fórmula de la curva de relación es:

$$\text{materia seca (\%)} = -6436,6 D^2 + 13287 D - 6847,9$$

siendo D la densidad del purín en kg/l ó t/m<sup>3</sup>.

### 1-2. Densidad y materia orgánica (gráfico 2)

Para los purines con un contenido en materia orgánica total inferior a 80 kg/m<sup>3</sup> de materia fresca (22 de los 28 estudiados) se encontró una relación polinomial ( $R^2 > 0,71$ ) entre este parámetro y la densidad. La fórmula de la curva de relación es:

$$\begin{aligned} \text{materia orgánica total (kg/m}^3 \text{ mat. fresca)} &= \\ &= -84054 D^2 + 172580 D - 88517 \end{aligned}$$

siendo D la densidad del purín en kg/l ó t/m<sup>3</sup>.

Gráfico nº 1.- Relación entre densidad y materia seca.

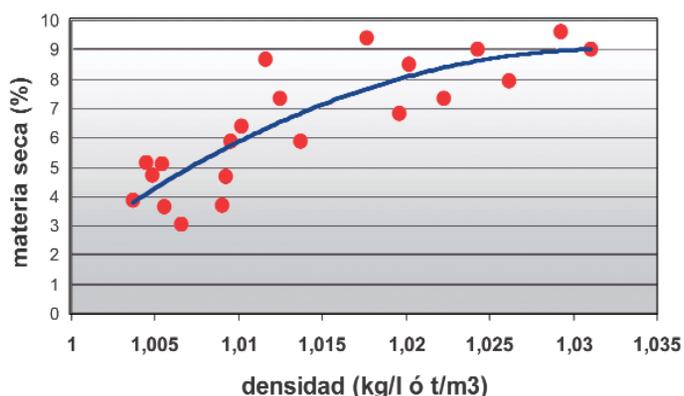
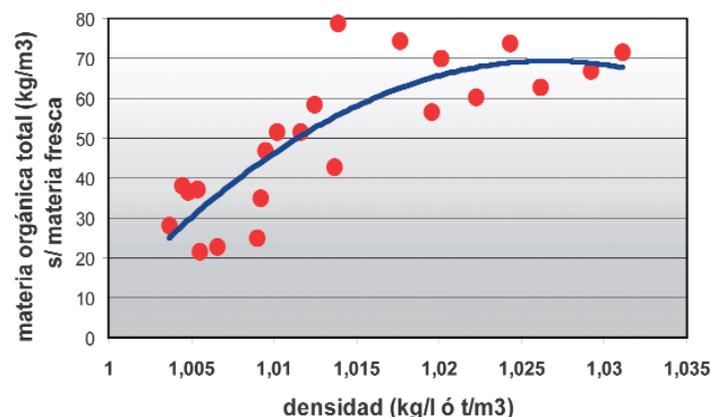


Gráfico nº 2.- Relación entre densidad y materia orgánica total.





### 1-3. Densidad y fósforo (gráfico 3)

Para los purines con un contenido en fósforo ( $P_2O_5$ ) comprendido entre 0,2 y 0,5  $kg/m^3$  de materia fresca (20 de los 28 estudiados) se encontró una relación polinomial ( $R^2 = 0,68$ ) entre este parámetro y la densidad. La fórmula de la curva de relación es:

$$\text{fósforo (P}_2\text{O}_5\text{) total (kg/m}^3\text{ mat. fresca) = } \\ = - 390,26 D^2 + 800,14 D - 409,67$$

siendo D la densidad del purín en  $kg/l$  ó  $t/m^3$ .

Gráfico nº 3.- Relación entre densidad y fósforo.

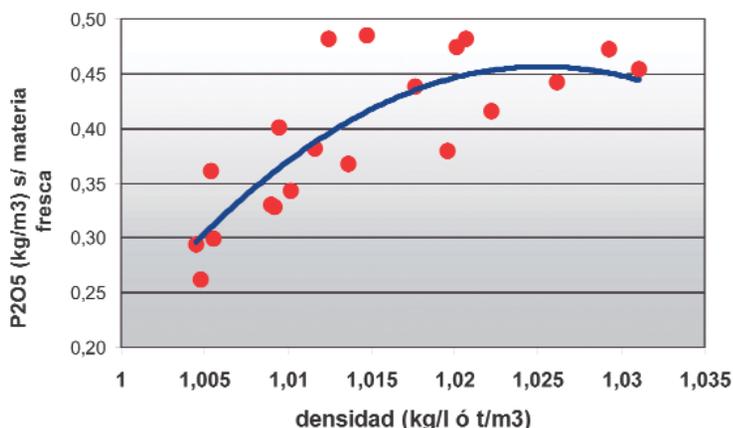
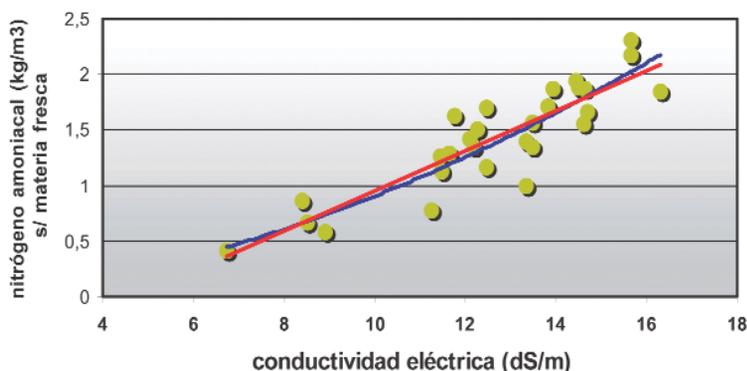


Gráfico nº 4.- Relación entre conductividad eléctrica y nitrógeno amoniacal.  
En azul relación potencial, en rojo relación lineal.



## 2 conductividad eléctrica

Se encontró una buena correlación ( $R^2 > 0,82$ ) entre la conductividad eléctrica y el contenido en nitrógeno amoniacal del purín proporcionado por el análisis laboratorial. (Ver gráfico 4)

La curva que los relaciona es potencial y su fórmula es:

$$\text{nitrógeno amoniacal (kg/m}^3\text{ mat. fresca) = } \\ = 0,0145 CE^{1,7951}$$

siendo CE la conductividad eléctrica del purín en  $dS/m$ .

Al objeto de facilitar los cálculos también se puede operar con la relación lineal entre estos dos parámetros que presenta un coeficiente de correlación ligeramente inferior ( $R^2 > 0,78$ ). Su ecuación es:

$$\text{nitrógeno amoniacal (kg/m}^3\text{ mat. fresca) = } \\ = 0,1807 CE - 0,858$$

Daudén, del S.I.A. de Aragón (comunicación personal), trabajando con purín de porcino, encontró correlaciones lineales más ajustadas que las recogidas en este trabajo entre la conductividad eléctrica y tanto el nitrógeno amoniacal como el nitrógeno total presente en el purín. En nuestro caso no se ha encontrado relación entre la conductividad y el contenido de nitrógeno total en el purín de vacuno leche.



# 3 nitrógeno amoniacal

no amoniacal del purín proporcionado por el análisis laboratorial.

## 3-1. Quantofix N - volumeter

No se encontraron correlaciones aceptables entre el nitrógeno amoniacal medido con este método y el contenido del purín en este elemento proporcionado por el análisis laboratorial.

## 3-2. Fotómetro

El equipo portátil utilizado está diseñado para la detección de nitrógeno amoniacal sobre aguas con grado alto de transparencia y no resultó adecuado para muestras como el purín, con presencia alta de sólidos en suspensión y elevada opacidad.

## 3-3. Tiras Quantofix® Amonio

Se encontró una buena correlación ( $R^2 > 0,78$ ) entre la lectura de las tiras y el contenido en nitrógeno amoniacal del purín proporcionado por el análisis laboratorial (gráfico 5).

La curva que los relaciona es polinómica y su fórmula es:

$$\text{nitrógeno amoniacal (kg/m}^3 \text{ mat. fresca)} = -2E-05 \text{ LT}^2 + 0,0146 \text{ LT} - 0,612$$

siendo LT la lectura directa sobre el patrón colorimétrico.

En este trabajo la lectura directa es de concentración de ión amonio en mg/l sobre una muestra en dilución 1:10. Si se quiere obtener la concentración real de nitrógeno amoniacal en g/l ó kg/m<sup>3</sup> se debe multiplicar la lectura de las tiras por:

$$0,778 * 10/1000 = 0,00778$$

donde 0,778 es el contenido en nitrógeno elemental existente en la molécula de ión amonio.

## 3-4. VACUettes® de amonio

Se encontró una buena correlación ( $R^2 > 0,82$ ) entre la lectura colorimétrica de las ampollas y el contenido en nitróge-

La curva que los relaciona es potencial y su fórmula es:

$$\text{nitrógeno amoniacal (kg/m}^3 \text{ mat. fresca)} = 0,0242 \text{ LA}^{0,7814}$$

siendo LA la lectura directa sobre el patrón colorimétrico.

Al objeto de facilitar los cálculos también se puede operar con la relación lineal entre estos dos parámetros que presenta un coeficiente de correlación ligeramente inferior ( $R^2 > 0,79$ ). Su ecuación es:

$$\text{nitrógeno amoniacal (kg/m}^3 \text{ mat. fresca)} = 0,064 \text{ LA} + 0,2469$$

En este trabajo la lectura directa es de concentración de nitrógeno amoniacal en mg/l sobre una muestra en dilución 1:10. Si se quiere obtener la concentración real de nitrógeno amoniacal en g/l ó kg/m<sup>3</sup> se debe multiplicar la lectura colorimétrica de las ampollas por 0,01.

En el gráfico 6 se recogen las relaciones potencial y lineal entre los datos proporcionados por el método rápido y la concentración de nitrógeno amoniacal del purín.

Gráfico nº 5.- Relación entre la lectura de las tiras de Quantofix® Amonio y el nitrógeno amoniacal.

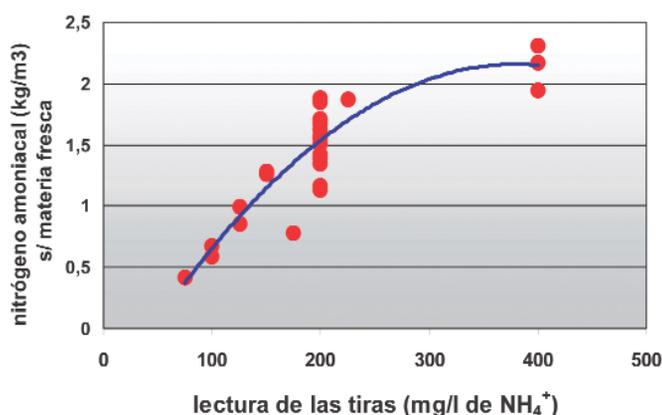
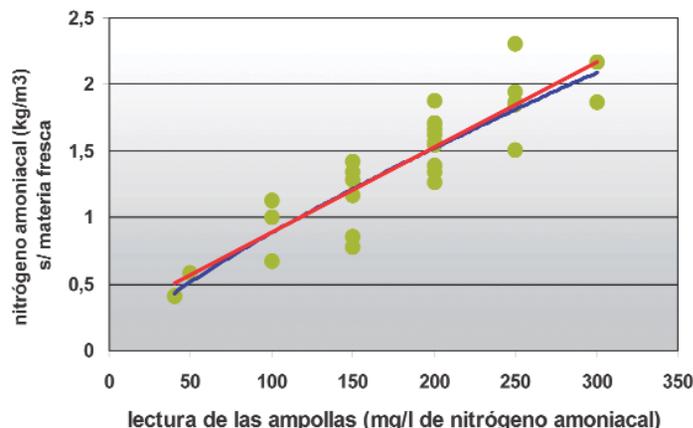


Gráfico nº 6.- Relación entre la lectura de las ampollas (VACUettes) y nitrógeno amoniacal. En azul relación potencial, en rojo relación lineal.





## Conclusiones



■ Es recomendable analizar los purines a pie de explotación con alguno de los métodos rápidos que han dado resultados aceptables en las pruebas efectuadas por el ITG Ganadero.

En las condiciones en las que se ha desarrollado este trabajo se puede concluir que para purines producidos en explotaciones de vacuno de leche:

- La medida directa de la densidad del purín a pie de explotación puede ser un predictor aceptable de su contenido en materia seca siempre que ésta se encuentre por debajo del 10 %. Esto ocurre en el 75% de los purines ensayados en este trabajo.
- La medida directa de la densidad del purín a pie de explotación puede ser un predictor aceptable de su contenido en materia orgánica total siempre que ésta se encuentre por debajo de 80 kg/m<sup>3</sup> de purín. Esto ocurre en el 79 % de los purines ensayados en este trabajo.
- La medida directa de la densidad del purín a pie de explotación puede ser un predictor aceptable de su contenido en fósforo (medido como óxido fosfórico P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) dentro del rango de valores de 0,2 a 0,5 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por metro cúbico de purín. Esto ocurre en el 71 % de los purines ensayados en este trabajo.
- La medida de la conductividad eléctrica del purín con equipo portátil, a pie de explotación, puede ser un predictor aceptable del contenido en nitrógeno amoniacal del purín medido en kg/m<sup>3</sup> de purín fresco.
- La medición del nitrógeno amoniacal utilizando el equipo "Quantofix N - volumeter" no se correlaciona con ningún parámetro de composición del purín. En las condiciones de la experiencia no se considera adecuado este equipo como método rápido de caracterización de purines de vacuno leche.
- El equipo fotométrico utilizado para la estimación del contenido en nitrógeno amoniacal no se adaptó a las características físicas (opacidad) de los purines de vacuno leche ensayados.
- La medición semicuantitativa del ión amonio utilizando el método rápido "tiras Quantofix® amonio" puede ser un predictor aceptable del contenido en nitrógeno amoniacal del purín medido en kg/m<sup>3</sup> de purín fresco.
- La medición semicuantitativa del nitrógeno amoniacal utilizando el método rápido "VACUettes® de amonio" puede ser un predictor aceptable del contenido en nitrógeno amoniacal del purín medido en kg/m<sup>3</sup> de purín fresco.