

Efecto de tres sustancias húmicas en el nivel de algunos nutrientes en suelo *

por A. ABADIA

Estación Experimental de Aula Dei, ZARAGOZA.

Recibido el 20-XII-84

A B S T R A C T

ABADIA, A. 1984. Effect of three humic substances in the level of nutrients in soil. *An. Aula Dei*, 17 (1-2): 67-87.

The effects of three humic acid-containing materials (humic acid from lignite, potassium humate obtained from the same humic acid, and manure) on the level and dynamics of several nutrients in a calcareous soil has been studied. Doses of 0, 125, 250 y 500 mg/kg of humic acid in a dry-soil basis were used. The soil samples were maintained at field capacity for a period of 90 days.

Iron, Mn, Cu and Zn in three different soil extracts (0,1M potassium phosphate-pH 10, oxalic acid-0,2N oxalate-pH 3 and 1N ammonium bicarbonate-DTPA pH 7,6) were measured before and 15, 30, 60 and 90 days after humic acid additions. Phosphorus was also measured in the ammonium bicarbonate-DTPA extracts.

The fact that the three humic acid-containing substances used seem to have a very small effect on the extractability of the different microelements and P suggests that the promotory effect on growth observed when using these same substances may be due to modifications in the soil-root interface that make the nutrients more available to the plants.

I N T R O D U C C I O N

La formación de los componentes orgánicos del suelo conlleva dos tipos de reacciones fundamentales. Por una parte, los tejidos de los seres vivos se descomponen, convirtiéndose en compuestos químicos simples y en productos de mineralización completa. Por otra, se produce una síntesis de compuestos orgánicos de alto peso molecular y de naturaleza específica denominados sustancias húmicas.

Estos compuestos tienen muchos y variados efectos sobre el suelo, constituyendo una reserva potencial aprovechable para las plantas. La capacidad

(*) Trabajo financiado por la CAICYT (Proyectos 3333 y 33120-14)

de unión de las sustancias húmicas emana de la presencia de grupos funcionales, tales como fenoles, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, NH_2 y $=\text{C}=\text{O}$, ya que se ha demostrado que son estos grupos los que intervienen en las uniones metal-sustancias orgánicas (Griffith y Schnitzer, 1975; Lakatos, Koez y Meisel, 1977; Reverte, Hernández, Reverte y Costa, 1979; Prasad y Sinha, 1980).

Asimismo algunos autores han ofrecido series de estabilidad de los ácidos húmicos con diversos elementos (Van Dijk, 1971; Kerndorff y Schnitzer, 1980). Parece que la estabilidad de los complejos formados depende en gran medida de que los cationes ligados sean mono o polivalentes (Juste y Delas, 1970).

El presente trabajo pretende mostrar si la adición al suelo de tres sustancias húmicas de distinta procedencia (ácido húmico y humato de potasio procedentes del lignito y estiércol de oveja) produce influencia sobre el nivel de algunos elementos contenidos en el suelo, y sobre la evolución de elementos incorporados a éste, juntamente con los productos orgánicos.

Se ha empleado el humato de potasio ya que al estar en forma de sal, y por lo tanto fácilmente dissociable, se considera más fácil su entrada en reacción. El catión potasio se prefirió ante el sodio, aunque éste ha sido normalmente más utilizado en experiencias de laboratorio (Kerndorff y Schnitzer, 1980). Sin embargo, por las posibles repercusiones prácticas que pudieran tener las experiencias realizadas en el laboratorio y ante el riesgo de sodificación del suelo, o simplemente de efectos desfavorables sobre la estructura del mismo se ha preferido la realización del ensayo con potasio. Los humatos de potasio no han sido tan utilizados como los de sodio, pero se han introducido en algunas experiencias (Linehan, 1978).

Se ha incluido el estiércol en las incubaciones debido a que se conocen los efectos favorables derivados de su utilización en el campo. Sin embargo, no se ha hecho un estudio detallado de los mismos en experiencias de laboratorio. Al mismo tiempo sirve como sustancia orgánica de referencia.

M A T E R I A L Y M E T O D O S

En el cuadro 1 se pueden ver las características químicas del suelo utilizado. Los métodos usados para las distintas determinaciones han sido: pH, Grupo de Normalización de Métodos Analíticos (1973); Carbonatos totales, Duchafour (1975); Caliza activa, Droineau y Gouny (1951); Materia orgánica oxidable, Grupo de Normalización de Métodos Analíticos (1973); P asimilable, Burriel y Hernando (1950); K asimilable, Grupo de Normalización de Métodos Analíticos (1976), Sales 1/5, Chaves y Romero (1962); Capacidad de retención de agua, Piper (1950); Análisis de fracciones, Boyoucos (1962); Determinaciones en extracto de saturación, Abadía (1980); Microelementos totales, Cheng, Bray y Kurtz (1953) y Allan (1959).

Se puede observar en este cuadro, que se trata de un suelo franco-arcilloso, con un elevado contenido en carbonatos, muy frecuente en el valle

medio del Ebro. El contenido de materia orgánica bastante bajo y el pH son normales en este tipo de suelo.

CUADRO 1.— *Características químicas del suelo utilizado.*

pH en agua	8,35
pH en cloruro potásico	7,83
Carbonatos totales	33,93 %
Caliza activa	6,56 %
Materia orgánica oxidable	1,21 %
Fósforo asimilable	7,00 (mg P ₂ O ₅ /100g)
Potasio asimilable	26,40 (mg K ₂ O/100 g)
Arena	10,80 %
Arcilla	51,10 %
Limo	38,10 %
Capacidad de retención de agua	46,40 %
Conductividad eléctrica (1/5)	0,78 mmhos/cm
Conductividad eléctrica (extracto)	2,60 mmhos/cm
Cloruros	6,50 mEq/l
Sulfatos	11,98 mEq/l
Carbonatos	0,00 mEq/l
Bicarbonatos	6,11 mEq/l
Sodio	6,00 mEq/l
Calcio	13,72 mEq/l
Magnesio	8,64 mEq/l
Hierro total	25.250 mg/kg
Cinc total	64 mg/kg
Manganeso total	397 mg/kg
Cobre total	25 mg/kg
Cobalto total	21 mg/kg
Niquel total	45 mg/kg

Se han analizado distintos nutrientes en extractos obtenidos mediante varias soluciones:

—Fe, Mn, Cu y Zn extractados con pirofosfato potásico 0,1M (Bascombs, 1968; Webber y McKeague, 1974).

—Fe, Mn, Cu y Zn extractados con ácido oxálico-oxalato 0,1N (McKeague y Day, 1966; Webber y McKeague, 1974).

—Fe, Mn, Cu y Zn extractables con bicarbonato amónico 1N-DTPA (AB-DTPA) (Soltanpour y Schwab, 1977).

—P extractable con bicarbonato amónico-DTPA. El método seguido para la obtención del extracto es el mismo que para determinar los microelementos a partir del mismo extractante (Soltanpour y Schwab, 1977, Soltanpour y Workman, 1979; Soltanpour, Khan y Schwab, 1969).

Los niveles de los cuatro microelementos estudiados (Fe, Mn, Cu y Zn) han sido determinados en los extractos mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Para la determinación de P se ha efectuado una colorimetría sobre el extracto (Watanabe y Olsen, 1965).

Las sustancias húmicas utilizadas han sido:

—Acido húmico (H). Procedente del lignito, con un peso molecular aproximado de 2.000, determinado por crioscopia.

—Humato de potasio (K). Obtenido a partir del ácido húmico mencionado anteriormente, con una concentración de 99 gramos de humato de potasio/litro (pH = 8,57).

—Estiércol de oveja (E). Se ha utilizado en estado de humificación muy avanzado. Su contenido en humedad es 8,3%.

Los contenidos de microelementos (mg/kg) tanto de ácido húmico (H) como de estiércol (E) aparecen en el cuadro 2. Se puede apreciar que, en general, los valores más elevados corresponden al estiércol, a excepción de Cu y Ni. Tan solo en el caso del Fe total los valores obtenidos para el estiércol son mucho menores que los normales obtenidos en los análisis de suelo, en donde los valores de Fe suelen alcanzar los 20.000 mg/kg (Abadía, Abadía y Montañés, 1981).

CUADRO 2.— Microelementos contenidos en el ácido húmico (H) y en el estiércol (E) (mg/kg).

	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
H	147,5	8,0	3	39,0	4	40,0
E	6437,5	93,3	255	26,5	10	13,8

Las determinaciones de los nutrientes se efectuaron después de incubar el suelo con las distintas sustancias húmicas. Las incubaciones se realizaron en frascos que fueron cerrados herméticamente después de llevar el suelo a su capacidad de retención. Se conservaron a temperatura ambiente y en oscuridad.

Una primera experiencia realizada exclusivamente con ácido húmico, sirvió para determinar las dosis de sustancia húmica y los periodos de incubación más apropiados. El número de periodos de incubación utilizados en este ensayo fue de 9 (0, 1, 5, 10, 20, 45, 60, 75 y 90 días), disminuyéndose posteriormente a 6 (0, 15, 30, 60 y 90 días) al comprobar que el suelo sin ningún tipo de adición se comportaba de la misma manera que con la adición de las distintas dosis de sustancia húmica en los primeros periodos. Las dosis de sustancia húmica utilizadas han sido 0, 125, 250 y 500 mg de ácido húmico/kg de suelo seco.

Se han adicionado además nutrientes minerales (P, Fe, Mn, Cu y Zn) según las dosis y los productos que se muestran en el cuadro 3. El esquema de trabajo se puede ver en el cuadro 4.

CUADRO 3.— *Dosis y formas bajo las que han sido añadidos los elementos (P, Fe, Mn, Cu y Zn) a las incubaciones.*

<i>Dosis por Kg suelo</i>	<i>Compuesto</i>
500 mg P	KH ₂ PO ₄
300 mg Fe	FeSO ₄ .7H ₂ O
300 mg Mn	MnSO ₄ .H ₂ O
100 mg Zn	ZnSO ₄ .7H ₂ O
20 mg Cu	CuSO ₄ .5H ₂ O

CUADRO 4.— *Esquema del trabajo efectuado.*

<i>Incubación</i>	<i>Extractante</i>	<i>Elem. Determinado</i>
suelo+sustancia húmica (H,K,E)	AB-DTPA	P,Fe,Mn,Cu,Zn
	pirofosfato	Fe,Mn,Cu,Zn
	oxalato	Fe,Mn,Cu,Zn
suelo+sustancia húmica (H,K,E)+nutriente	AB-DTPA	P,Fe,Mn,Cu,Zn
	pirofosfato	Fe,Mn,Cu,Zn
	oxalato	Fe,Mn,Cu,Zn

siendo H = ácido húmico, K = humato de potasio, E = estiércol.

RESULTADOS

Para evaluar el comportamiento del suelo se han aplicado los métodos de extracción señalados en el capítulo de material y métodos que de alguna manera permiten detectar cuál es la situación de un determinado elemento en cada momento de la experiencia.

Así el pirofosfato potásico extrae los óxidos amorfos de Fe finamente divididos y la materia orgánica de los suelos. También puede extraer, en muy pequeñas cantidades, algunos óxidos de Fe cristalinos (Bascombs, 1968). La extracción en cuanto a los complejos orgánicos no se limita tan solo a los de Fe, sino que también extrae moléculas orgánicas ligadas a otros iones polivalentes (Bremner y Lees, 1949).

La extracción con ácido oxálico-oxalato disuelve la mayor parte de los materiales amorfos que contienen Fe, mientras que la cantidad de elemento procedente de óxidos cristalinos es muy pequeña (McKeague y Day, 1966). Esta extracción se ha ampliado en este estudio para la determinación de Mn, Cu y Zn.

La solución de bicarbonato amónico-DTPA (AB-DTPA) extrae los elementos que son fácilmente asimilables por las plantas (Soltanpour y Schwab, 1977). Esta fracción está formada por los elementos pertenecientes al complejo de cambio y pequeñas porciones tanto de óxidos amorfos como de elementos ligados a moléculas orgánicas de tamaño reducido.

Hierro

En la incubación suelo-sustancia húmica (figura 1), ninguna de las extracciones presenta variaciones en cuanto al comportamiento de las sustancias húmicas. Tan solo en el ácido húmico se han hecho determinaciones a lo largo de los 15 primeros días. Entre los días 0 y 1 se puede observar una disminución en las formas extractables por AB-DTPA estabilizándose posteriormente la cantidad de Fe extractada. En el caso del pirofosfato hay un ligero aumento de 0 a 1 días seguido de una disminución y posterior estabilización, y para el ácido oxálico-oxalato el efecto es el mismo pero bastante más acusado.

En las formas extractables por la solución de ácido oxálico-oxalato, dentro de esta misma figura 1, se observa que a partir del día 30 hay un ligero descenso ante la adición de humato, que no se producía ni con el estiércol ni con ácido húmico. Ello puede deberse a que el humato tiene mayor capacidad para fijar el Fe y por tanto, para que éste quede en forma inmovilizada. Sin embargo, esto no se refleja en las extracciones con pirofosfato, por lo que cabe deducir que estas formas no son orgánicas fácilmente extractables y por ello, su paso a forma de nutriente asimilable es difícil. A pesar de esto, si se observan los valores de las extracciones con AB-DTPA, en el caso del hu-

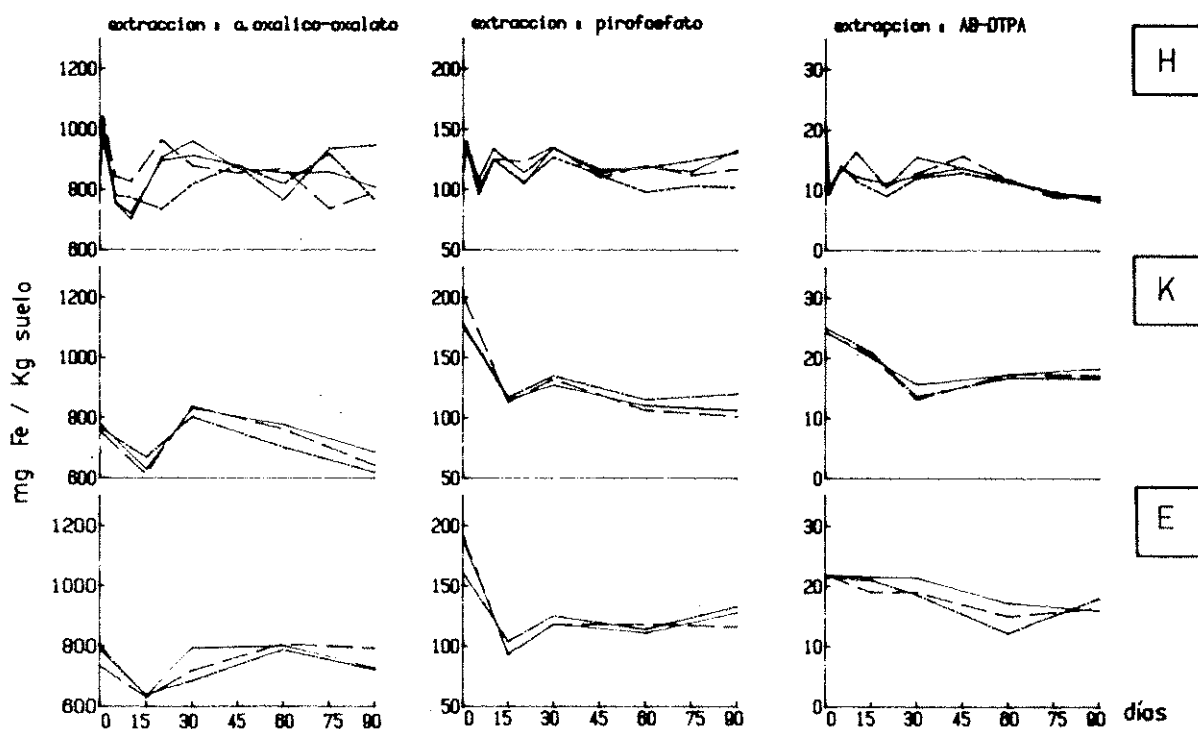


FIG. 1. — Miligramos de hierro extraídos por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS). Dosis de sustancia húmica expresada en mg de ácido húmico/kg de suelo:
 .. ——— .. ——— .. 0; ——— 125; . ——— . ——— . 250; ——— 500.

mato, se puede ver que a partir del día 30 hay un pequeño aumento de las formas asimilables.

También hay que resaltar el hecho de que el Fe, en presencia de estiércol, presenta una evolución diferente en la extracción con AB-DTPA de la observada con ácido húmico y con humato. Es a partir del día 30 cuando sufre un descenso, mientras que los periodos de incubación anteriores mantienen unos valores bastante constantes. Esto se refleja en un aumento de las formas extractables por ácido oxálico-oxalato también iniciado el día 30. Parece que el Fe se liga a los grupos orgánicos del estiércol permaneciendo en formas bastantes asimilables al principio, pero que luego son más fácilmente oxidadas que en los otros dos casos.

A pesar de todo lo expuesto anteriormente, las variaciones no son grandes y no pueden considerarse demasiado representativas.

Las incubaciones de suelo-sustancia húmica-nutriente (P, Fe, Mn, Cu y Zn) presentan en todos los casos comportamientos semejantes a los comentados anteriormente.

Tanto en la incubación con P como con Cu, el Fe extraído de la mezcla suelo-estiércol con AB-DTPA es mayor que los demás en la dosis más elevada.

En la incubación con Fe los valores de Fe extractado con todas las soluciones son mayores que en las demás incubaciones con los otros nutrientes. Se puede decir que el Fe añadido permanece en forma fácilmente extractable por las tres soluciones, y por lo tanto en forma presumiblemente asimilable para las plantas.

En la extracción con AB-DTPA y adición de Fe, se puede apreciar la rápida fijación que se produce hasta los días 30 o 60 en los que la concentración de Fe asimilable se puede considerar que es la mitad de la concentración inicial.

La extracción con ácido oxálico-oxalato ha presentado muchos problemas a la hora de la lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica por obstrucción del capilar de este aparato. Los valores obtenidos reflejan este hecho por la gran variación que se puede observar en ellos.

Manganeso

En la incubación de suelo-sustancia húmica (figura 2) se puede ver que hay diferencias de comportamiento entre este elemento y el Fe comentado anteriormente.

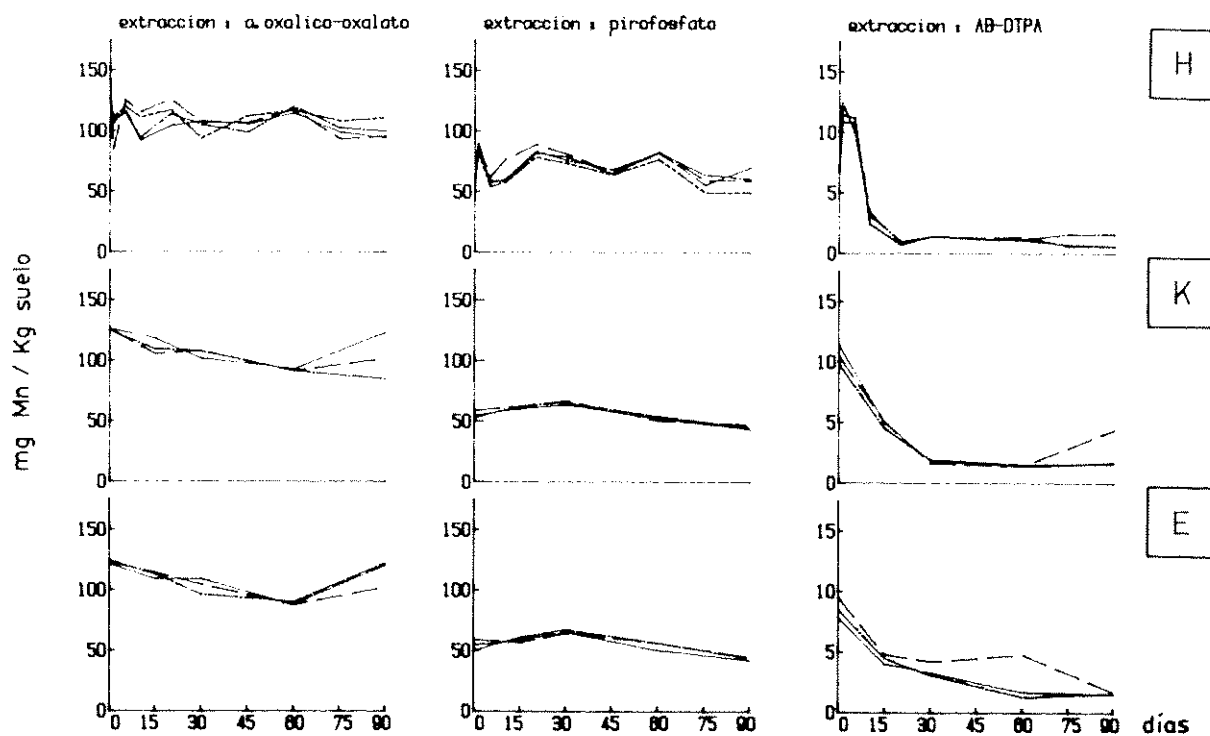


FIG. 2. — Miligramos de manganeso extractados por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. ——— .. 0; ——— 125; 250; ——— 500.

La extracción con pirofosfato presenta un aumento de los valores de Mn que se corresponde con una disminución en la forma extractada por ácido oxálico-oxalato en el mismo período de tiempo (0-1 días). Hasta el día 15 los aumentos de una de las formas vienen acompañados por una disminución de la otra.

En la extracción con AB-DTPA hay un aumento hasta los días 1 ó 5 dependiendo de las dosis (figura 2), y posteriormente el elemento extractado adquiere sucesivamente valores menores hasta llegar al día 30 en el que se estabiliza. En esta extracción hay una ligera diferencia de la dosis más alta de estiércol, que presenta mayores valores que las demás incubaciones. La disminución de la cantidad de Mn extractada que se observa hasta el día 30 se debe probablemente a la formación de óxidos. Esta formación no se refleja en la cantidad extractada por ácido oxálico-oxalato, por lo que se puede deducir que se trata de óxidos cristalinos o de tamaño de partícula elevado.

El Mn extractable por ácido oxálico-oxalato va disminuyendo hasta el día 60, tanto en el caso de las incubaciones con humato como en las de estiércol, probablemente por la unión del elemento con moléculas orgánicas. En períodos de incubación más largos, el Mn extractable por pirofosfato disminuye como consecuencia de la oxidación e hidratación a óxidos e hidróxidos insolubles (Dahiya y Singh, 1978), aumentando la cantidad extractable por ácido oxálico-oxalato.

En las figuras 3, 4, 5, 6 y 7 se pueden ver los resultados obtenidos para las incubaciones de suelo-sustancia húmica-nutrientes.

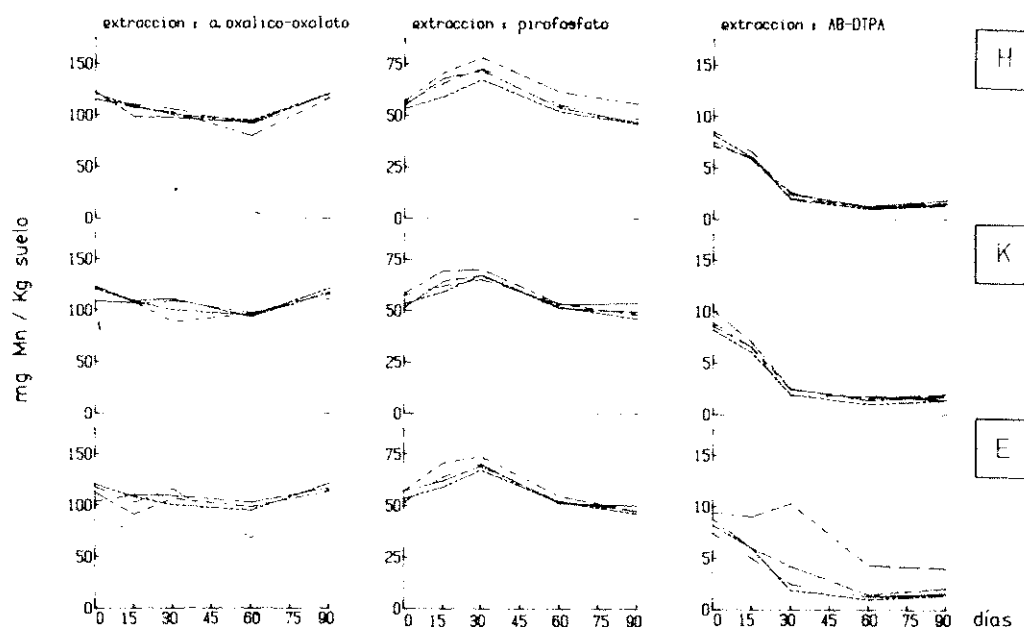


FIG. 3. — Miligramos de manganeso extraídos por kg de suelo en cada período de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS + P). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. — .. — .. 0; — — — — 125; 250; — — — — 500.

En la incubación con P (figura 3) y extracción con pirofosfato se puede ver que para las tres sustancias orgánicas, la tercera dosis ofrece unos valores más elevados que todas las demás hasta el día 60. En el período de 60 a 90 días esta diferencia sólo se conserva para el ácido húmico. Con esta solución extractante pasa lo mismo en la incubación con Zn y Mn (figuras 5 y 7). En el caso del Zn sólo sucede con el ácido húmico y en algunos períodos de incubación para humato y estiércol, mientras que con la adición de Mn este efecto aparece a partir del día 15, pero para humato y estiércol exclusivamente.

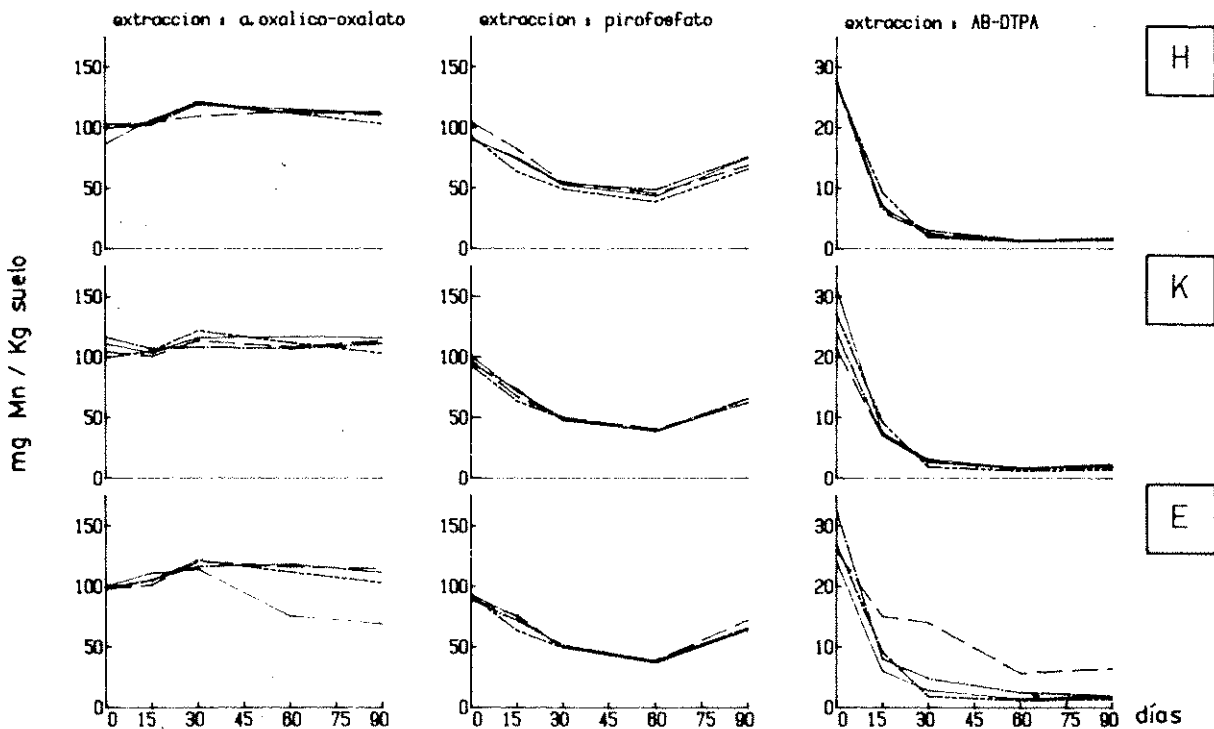


FIG. 4. — Miligramos de manganeso extraídos por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS + Fe). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: ... — .. 0; ————— 125; . - . - . 250; ———— 500.

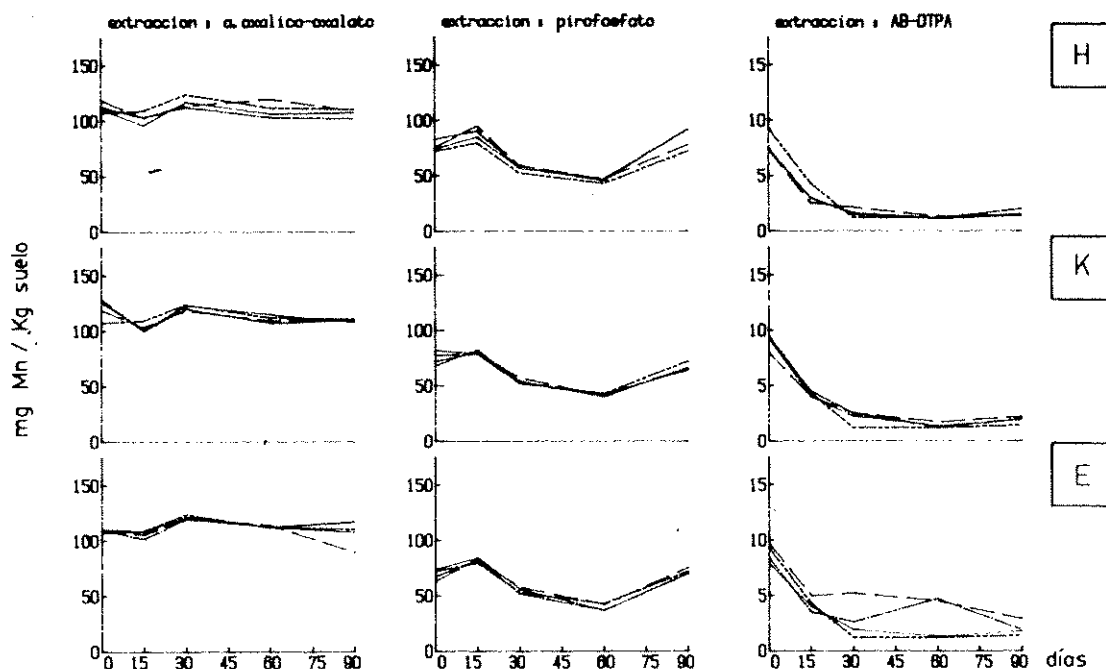


FIG. 5. — Miligramos de manganeso extraídos por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS + Cu). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. — .. 0; — 125; 250; — 500.

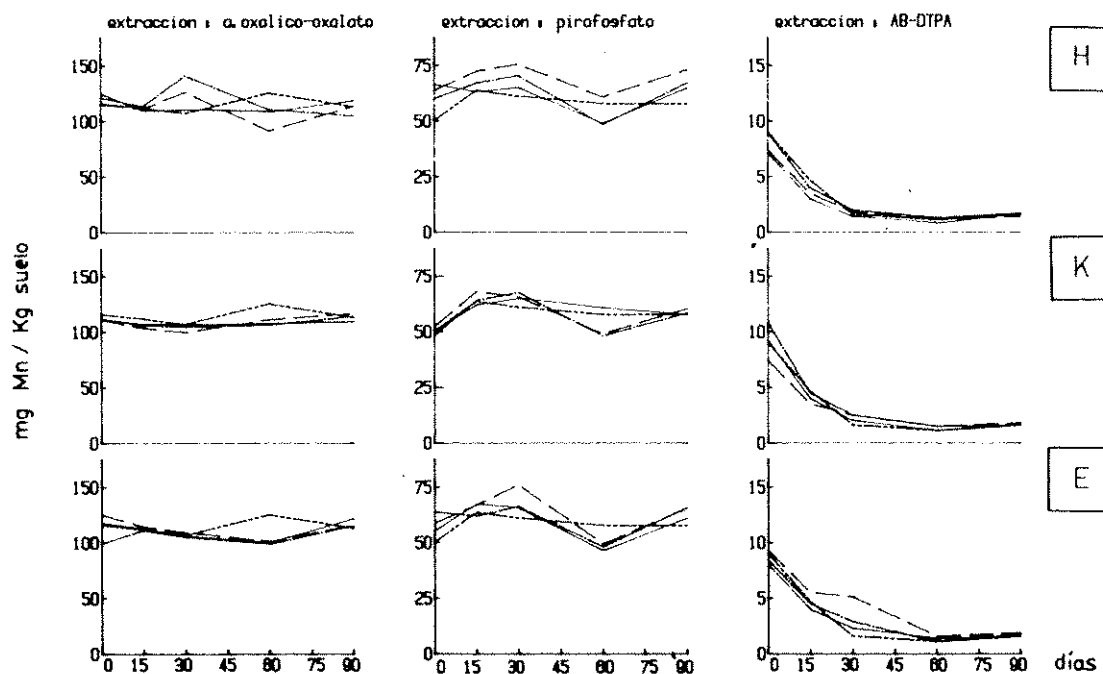


FIG. 6. — Miligramos de manganeso extraídos por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS + Zn). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. — .. 0; — 125; 250; — 500.

En la extracción con AB-DTPA se observa que la tercera dosis de estiércol siempre ofrece valores más elevados que todas las demás. Se puede ver asimismo que en la incubación con adición de Fe (figura 4), los valores alcanzados para el Mn extractado en seco (día 0) son mucho mayores que para las incubaciones con adición de P, Zn y Cu (figuras 3, 5 y 6). A pesar de ello, el Mn asimilable desciende rápidamente y alrededor del día 30 se estabiliza en unos valores ($\approx 1 - 2$ mg/kg) que no dependen del nutriente añadido.

El descenso del Mn añadido podría deberse a una rápida fijación de este elemento por pasar a forma de óxido. En aquellas incubaciones en las que los descensos son pronunciados (incubaciones con Fe y Mn, figuras 4 y 7) se puede ver un paralelo aumento en la cantidad de Mn extractable por ácido oxálico-oxalato, es decir, de Mn incluido en óxidos amorfos.

En la incubación con Mn (figura 7) los valores encontrados en los tres tipos de extracción son más elevados que para las otras incubaciones. Hay que señalar que también desciende la cantidad de Mn asimilable como sucedía en el caso del Fe, estabilizándose a valores inferiores a los encontrados para suelo seco. Aunque no se aprecie en la gráfica correspondiente debido a la escala utilizada, en esta ocasión hay diferencia entre las distintas dosis de estiércol.

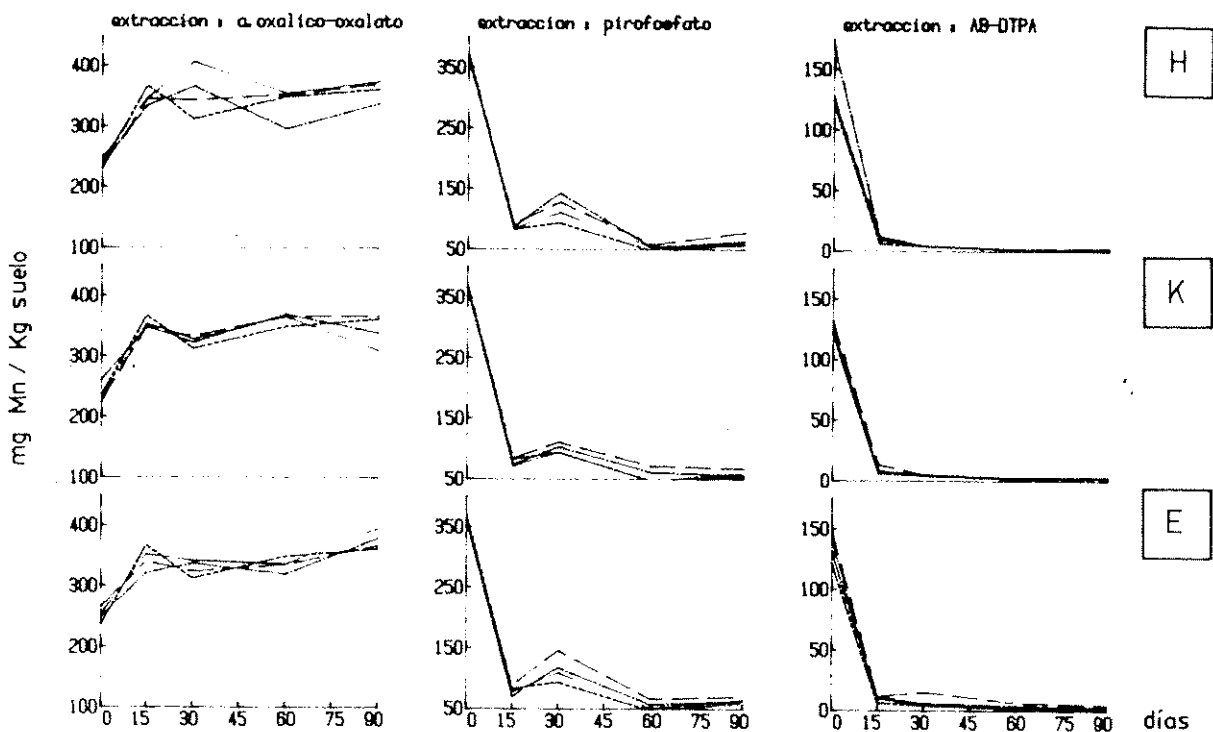


FIG. 7. — Miligramos de manganeso extraídos por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS + Mn). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: ... 0; — 125; - - - 250; - · - 500.

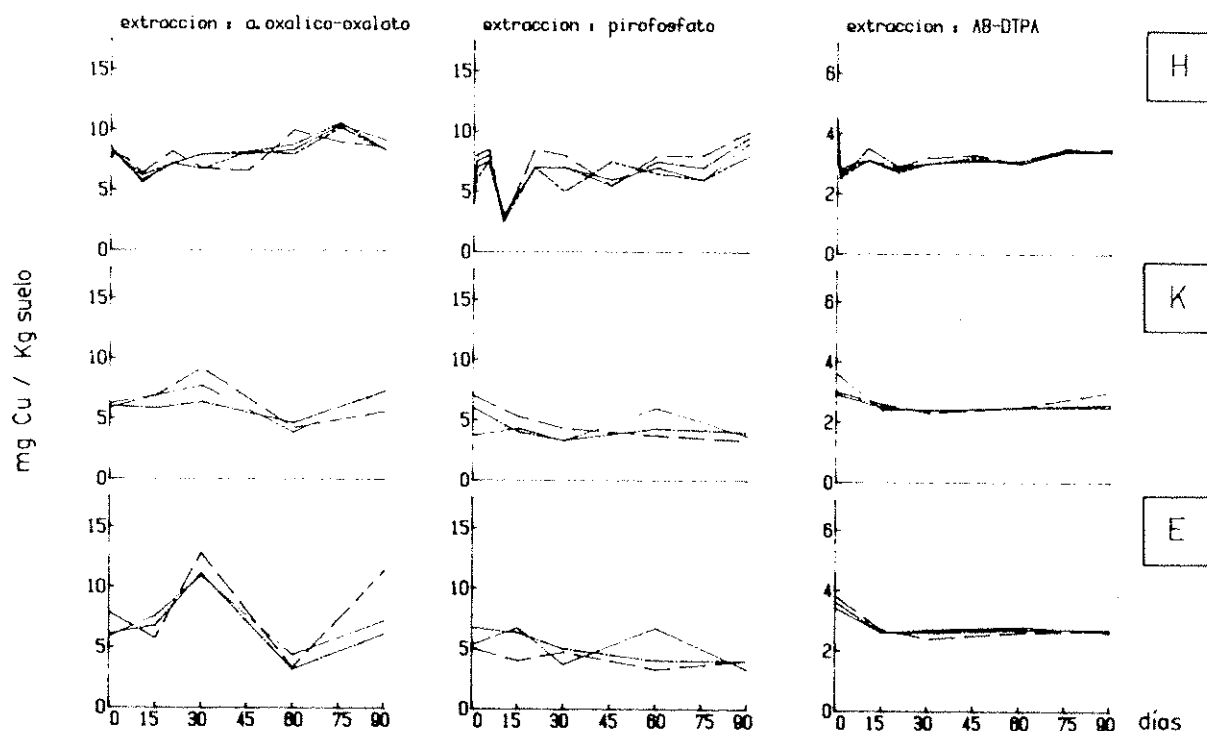


FIG. 8. — Miligramos de cobre extractados por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. 0; — 125; - - - 250; - · - 500.

Cobre

En la incubación suelo-sustancia húmica (figura 8) se puede ver, como en el caso de Fe, un ligero descenso en la cantidad de Cu extractado por AB-DTPA y que tiene lugar entre 0 y 1 días.

En las incubaciones con P, Fe, Mn y Zn no se pueden observar diferencias apreciables en el comportamiento del suelo ante la adición de las sustancias húmicas.

En la incubación con Cu (figura 9) se observa que los valores son mayores que en las demás incubaciones, para todos los extractantes. En el caso de la extracción con AB-DTPA, la fijación del elemento añadido se efectúa en los 30 primeros días, aunque no es tan fuerte como la que ocurría en el caso del Mn, y la concentración de elemento se mantiene bastante más elevada que en las incubaciones con el resto de los nutrientes.

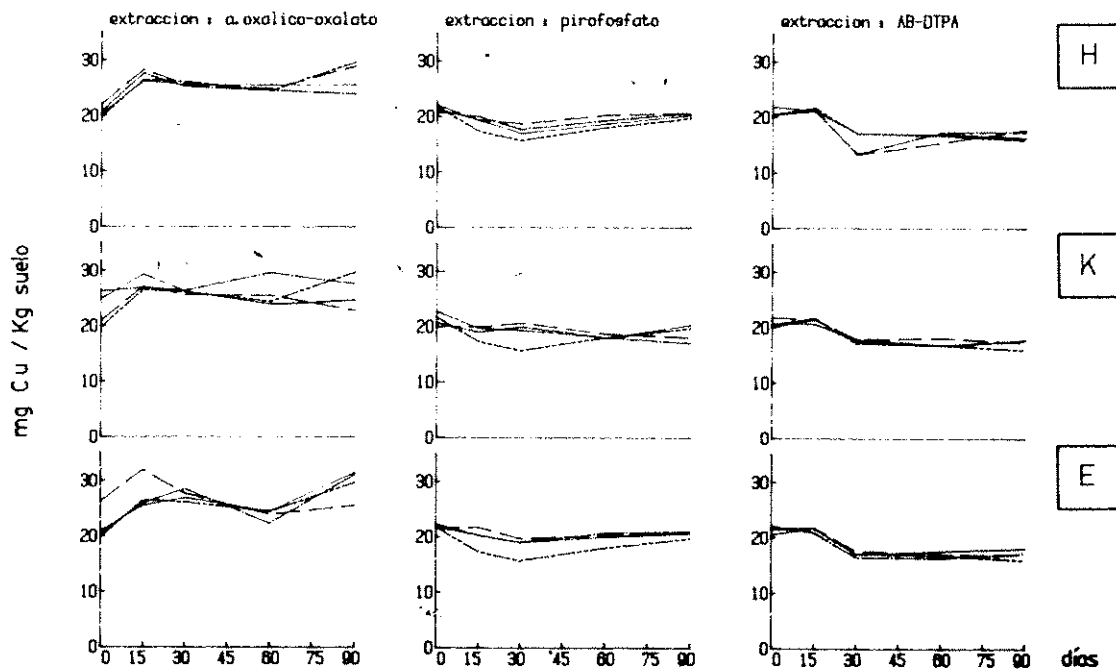


FIG. 9. — Miligramos de cobre extractados por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIAS HUMICAS + Cu). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. — .. — .. 0; — — — — 125; 250; — — — — 500.

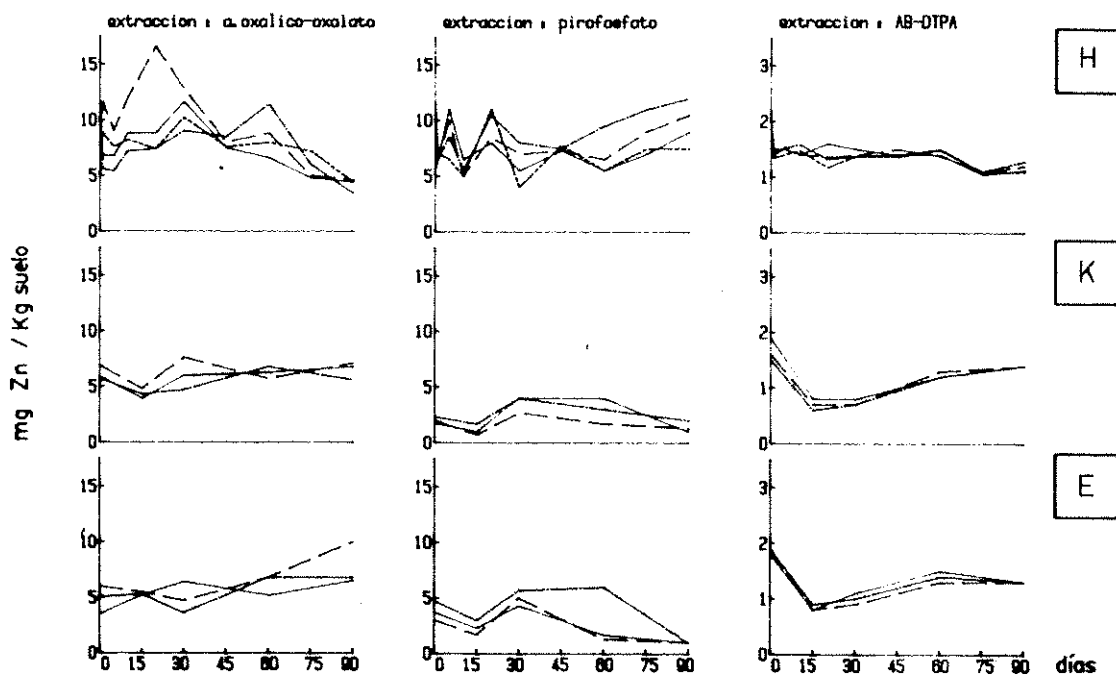


FIG. 10. — Miligramos de zinc extractados por kg de suelo en cada periodo de incubación (SUELO + SUSTANCIA). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. — .. — .. 0; — — — — 125; 250; — — — — 500.

Zinc

En la incubación de suelo con las sustancias húmicas (figura 10) solamente la extracción con pirofosfato presenta, a partir del día 30, una disminución bastante considerable, sobre todo en lo que respecta al estiércol.

En la extracción con AB-DTPA se puede observar un aumento en las cantidades de Zn obtenidas que se inicia el día 15, después de haber superado la primera disminución producida para este elemento al igual que para Fe y Cu. Este aumento parece deberse a formas ligadas a materiales orgánicos añadidos, ya que es independiente de la dosis introducida. Sin embargo este supuesto no se puede confirmar en nuestras condiciones de trabajo, porque como ha sido señalado por varios autores (Gaur, 1969, Fortun y Polo, 1982) aun utilizando dosis muy poco elevadas la influencia puede venir dada por las más bajas, mientras que las dosis mayores muestran un efecto cuantitativamente igual, y en algunos casos incluso menor.

En este caso, parece que parte del Zn ligado a la materia orgánica pasa a ser extractable por AB-DTPA, y por lo tanto se puede considerar asimilable.

En las incubaciones con sustancias húmicas y nutrientes no se puede ver ninguna diferencia apreciable. Es interesante observar que en la extracción con AB-DTPA después del primer descenso en el contenido de Zn asimilable producido hasta los días 15 o 30 se puede ver un ligero aumento, cosa que no había ocurrido en ninguno de los elementos hasta ahora estudiados.

También en este caso se puede observar que la cantidad que se mantiene como asimilable al cabo de los 90 días en la incubación realizada con Zn es mucho más elevada que la encontrada en las incubaciones con los demás nutrientes.

En todo caso, las formas de Zn añadidas ofrecen valores muy bajos, especialmente las ligadas a la materia orgánica y determinadas en la extracción con pirofosfato.

Fósforo

Por último, el fósforo solo se ha determinado en su forma asimilable, mediante la extracción con AB-DTPA.

La incubación de suelo-sustancia húmica presenta, en general, un descenso en la cantidad de P asimilable que dura hasta el día 15, aunque se comporta de diferente forma según sea ácido húmico, humato o estiércol el material añadido. Sólomente en la incubación con estiércol se puede ver un comportamiento diferenciado entre las dosis de producto que, sin embargo, no se conserva en el último período de incubación.

En la incubación suelo-ácido húmico-P se puede observar una disminución entre los días 0 y 1, al igual que se encontraba en los demás elementos estudiados exceptuando el Mn. Posteriormente hay un ligero aumento, que continúa en períodos de incubación sucesivos hasta alcanzar en las últimas fases valores semejantes a los iniciales.

En el caso del humato hay primero una disminución hasta el día 30, en el que las tres dosis de producto se comportan de la misma manera. A partir de este día se inicia un ligero aumento que en el día 60 sólo continúa con la tercera dosis, la más elevada. Para el estiércol la diferencia entre las dosis es muy acusada en los primeros períodos de la incubación, para ir disminuyendo posteriormente, al mismo tiempo que la cantidad extractada se estabiliza. El último día de la incubación (día 90) se puede ver que las tres dosis se han igualado.

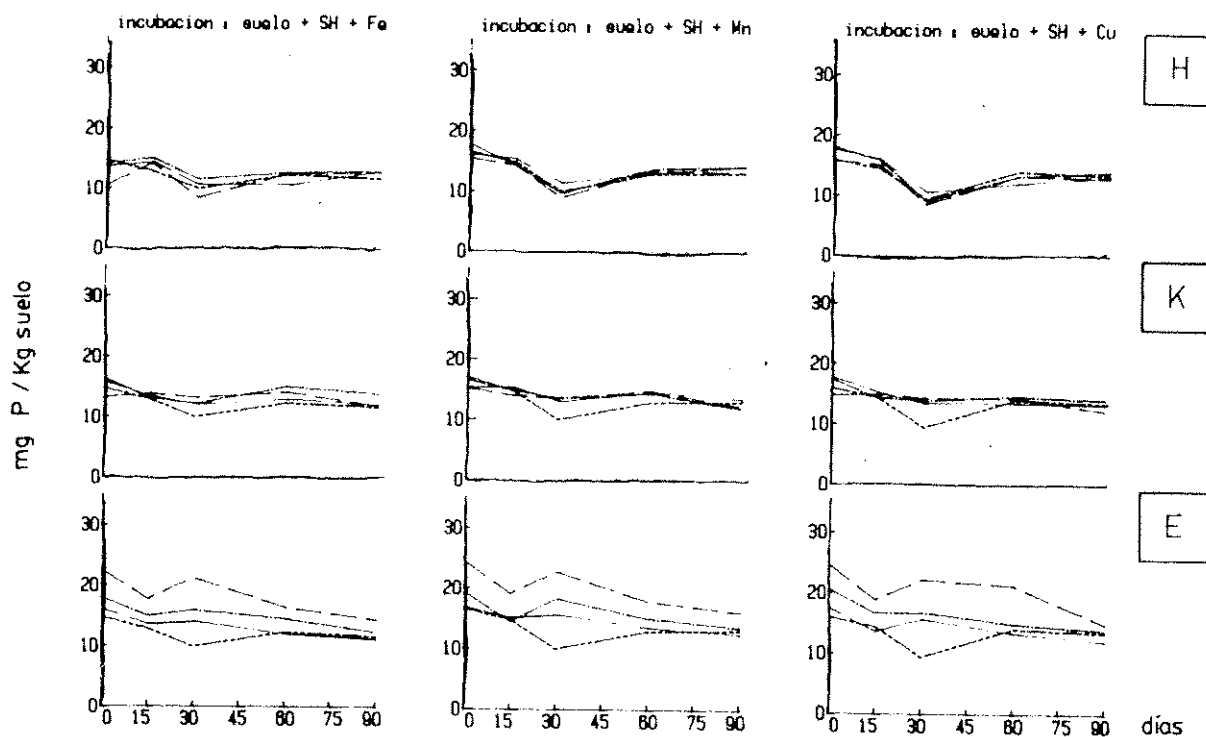


FIG. 11.— Miligramos de fósforo extraídos por kg de suelo en cada periodo de incubación (Extracción por AB-DTPA). Dosis de sustancia húmica expresadas en mg de ácido húmico/kg de suelo: .. ——— .. 0; ————— 125; . ——— . 250; - - - - - 500.

En las demás incubaciones, con estiércol y nutrientes, en los casos de Fe, Mn y Cu (figura 11) se aprecia una visible diferencia entre todas las dosis, alcanzando el valor más elevado la tercera de ellas. Sólomente en las incubaciones con P y Zn los valores obtenidos no siguen esta regla, siendo muy irregulares los comportamientos sobre todo en el caso del P, y en el de Zn (en la incubación con estiércol).

En la incubación con P además se puede ver que el P añadido se conserva como asimilable prácticamente durante todos los períodos de incubación.

Determinación de pH en las incubaciones de suelo-sustancia húmica

Debido a la influencia del pH en los procesos de fijación o movilización de los nutrientes en el suelo se han determinado los valores de este parámetro en las mezclas de suelo con las tres sustancias húmicas a lo largo de los 90 días de incubación (cuadro 5).

Como se puede ver no existen grandes diferencias de pH entre las distintas incubaciones. Sin embargo se puede apreciar que en los primeros períodos de la incubación sobre todo, hay una ligera tendencia a ofrecer las incubaciones con estiércol valores más elevados que con los demás productos orgánicos. Esta elevación de pH ante la adición de estiércol es un hecho ya reflejado en la bibliografía (Pomares y Pratt, 1979).

Sin embargo se puede decir que estas leves diferencias no producen una variación en el medio que pueda interferir en la evolución del mismo ni en el comportamiento observado sin adición de sustancias húmicas.

CUADRO 5.— Valores de pH en las incubaciones de suelo-sustancia húmica.

Sustancias Húmicas	días *dosis	0	15	30	60	90
H	125	8,38	8,20	8,30	8,30	8,31
	250	8,33	8,20	8,30	8,30	8,30
	500	8,30	8,30	8,30	8,39	8,37
K	125	8,41	8,30	8,33	8,30	8,30
	250	8,41	8,27	8,34	8,29	8,29
	500	8,38	8,39	8,32	8,30	8,32
E	125	8,50	8,50	8,41	8,37	8,32
	250	8,50	8,49	8,44	8,39	8,44
	500	8,44	8,42	8,40	8,39	8,45

*dosis de sustancia húmica en mg de ácido húmico/kg de suelo.

H, K, E = ácido húmico, humato de potasio y estiércol, respectivamente.

DISCUSION

Después de estudiar todas las incubaciones efectuadas se puede decir que es muy pequeño el efecto que las sustancias orgánicas ensayadas muestran a la hora de la movilización de nutrientes en el suelo.

Tanto en la extracción con pirofosfato como con ácido oxálico-oxalato, el comportamiento de los nutrientes en el suelo parece no sufrir modificaciones ante el aporte de las tres sustancias húmicas.

En los elementos extractados por AB-DTPA, excepto Mn, se observa ya un descenso del nivel de extracción a las 24 horas en el ensayo de incubación suelo-ácido húmico en el que, como se explicó en el apartado de Material y Métodos se han efectuado determinaciones en los días 0, 1, 5 y 10. Este hecho había sido observado ya anteriormente en Fe, Cu y Zn y ha sido atribuido a una fijación de carácter no microbiano de estos elementos (Khan y Soltanpour, 1978; Khan y Banwart, 1979; Khan, 1979).

El Mn se comporta de manera diferente, como había sido observado por Abadía (1981), produciéndose primero una liberación y fijación posterior del elemento al suelo hasta alcanzar valores de Mn asimilables semejantes a los proporcionados por el suelo seco. Parece que los procesos que se verifican en estos primeros períodos de incubación tienen origen microbiano, a diferencia de los microelementos comentados anteriormente.

El P extractado por AB-DTPA suele ser más elevado en la tercera dosis de estiércol que en todas las demás. Probablemente esta diferencia es debida sencillamente al contenido de P en el estiércol, que le hace presentar esta variación según la dosis. Por otra parte, este P aunque unido presumiblemente a grupos orgánicos debe tener uniones débiles o pertenecer a grupos de pequeño tamaño molecular para presentarse como asimilable para las plantas. Por ello, normalmente, los valores de P obtenidos para la tercera dosis son más elevados que los obtenidos para los demás tratamientos orgánicos.

Además se ha podido ver también que en todas las incubaciones de suelo-sustancia húmica-nutriente, cuando la extracción se refería al mismo nutriente que había sido añadido, éste alcanzaba durante todo el período de incubación (90 días) valores mayores que en los otros casos. Esto es especialmente interesante ya que al conservarse en formas asimilables durante largos períodos de tiempo pueden favorecer la posibilidad de su toma por la planta.

También hay que resaltar que este hecho no ha venido influido ni por las dosis ni por los tipos de producto orgánico utilizados, pero que puede ser importante si dichos productos orgánicos actúan variando de diferente manera la absorción de nutrientes de la planta o su metabolismo.

Por lo tanto se ha visto que las incubaciones en suelo no muestran influencias determinantes de las tres sustancias orgánicas sobre la movilización de nutrientes tanto pertenecientes al suelo como añadidos.

Sin embargo, en posteriores experiencias realizadas en invernadero con rye-grass (Abadía, 1984) se ha observado un aumento en el crecimiento del

material vegetal ante el aporte de las mismas sustancias húmicas que se han utilizado en las incubaciones. Este efecto se ha traducido en un mayor peso por planta ya observado anteriormente (Ortega et al. 1968), así como en una más elevada extracción de nutrientes (Ca, Mg, P, K, Na, Fe, Mn, Cu y Zn) también por planta, (Abadía, 1984, resultados no publicados).

Estos resultados sugieren la posibilidad de que la acción de las sustancias húmicas no se verifique en el suelo en cuanto a modificación de sus propiedades físicas y/o químicas, sino que actúe a través de procesos fisiológicos relacionados con la planta. Probablemente estos cambios comienzan en la zona de la rizosfera, influyendo directamente en la toma de los nutrientes por la planta.

RESUMEN

Se han estudiado los efectos de las tres sustancias húmicas de distinta procedencia (ácido húmico procedente del lignito, humato de potasio obtenido del ácido húmico, y estiércol de oveja) sobre el nivel y la evolución de varios nutrientes en un suelo calizo. Se han utilizado dosis de 0, 125, 250 y 500 mg de ácido húmico/kg de suelo seco.

Se han analizado Fe, Mn, Cu y Zn extractados mediante tres soluciones diferentes: pirofosfato potásico (0,1M), pH 10; ácido oxálico-oxalato (0,2N), pH 3; y bicarbonato amónico (1N)—DTPA, pH 7,6. En los extractos obtenidos con bicarbonato amónico-DTPA se ha analizado también fósforo. Los períodos de incubación utilizados fueron 0, 15, 30, 60 y 90 días.

Las tres sustancias húmicas parece que han tenido un muy pequeño efecto en el nivel y la movilidad de los nutrientes estudiados. Esto sugiere que los favorables efectos observados en el crecimiento ante el aporte de estas mismas sustancias puede ser debido a modificaciones fisiológicas, probablemente en la zona de la rizosfera, que podrían permitir que los nutrientes sean más fácilmente tomados por la planta.

REFERENCIAS

- Abadía, A. (1980). Metodología para la determinación de salinidad y C.E.C. en suelos. Tesina de Licenciatura, Facultad de Ciencias (sección Químicas), *Universidad de Zaragoza*.
- Abadía, J. (1981). Comportamiento de los suelos y respuesta de la planta ante el aporte de Manganeseo. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias (sección Químicas), *Universidad de Zaragoza*.
- Abadía, J.; Abadía, A.; Montañés, L. (1981). Fraccionamiento de microelementos (Fe, Mn y Cu) en suelos. *An. Aula Dei*, 15: 304-314.
- Abadía, A. y Montañés, L. (1984). Efecto de tres tipos de sustancias húmicas sobre el crecimiento y composición del Rye-Grass (*Lolium multiflorum* L.). I Congr. Nal. Ciencia del suelo. Tomo I: 427-436. *S.E.C.S. Madrid*.
- Allan, J.E. (1959). The determination of Fe and Mn by atomic absorption. *Spectrochim. Acta*, 15: 800.
- Bascombs, C.L. (1968). Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic in soils of various groups. *J. Soil. Sci.*, 19: 251-268.
- Boyucos, G.H. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 54: 464-465.
- Bremner, J.M.; Lees, H. (1949). Studies on soil organic matter. II. The extraction of organic matter from soil by neutral reagents. *J. Agr. Sci.*, 32: 274-279.
- Burriel, F.; Hernando, V. (1950). El fósforo en los suelos españoles. V. Nuevo método para determinar el fósforo asimilable en suelos. *An. Edaf. Fis. Veg.*, 9: 611-622.
- Chaves, M.; Romero, R. (1962). Suelos salinos. *Actas de la primera reunión plenaria del Instituto de Edafología y Agrobiología del C.S.I.C. Salamanca*.
- Cheng, K.L.; Bray, R.H.; Kurtz, T. (1953). Determination of total iron in soil by sodium dihydrogen ethylenediamine tetra-acetate titration. *Anal. Chem.*, 25: 347-348.
- Dahiya, S.S.; Singh, M. (1978). A study on some forms of soil manganese as influence by salinity, alkalinity, iron sources and incubation time. *Fert. Technology*, 15: 23-26.
- Droineau, G., Gouny, P. (1951). La mesure du pouvoir chlorosant des sols calcaires. *Extract. Congrès Int. des Engrais Chimiques, Rome, Octobre*.
- Duchafour, P. Manual de Edafología. *Toray Mason Ed. Barcelona*.
- Fortun, C.; Polo, A. (1982). Efecto de algunos tipos de compuestos húmicos sobre el crecimiento de las raíces de *Zea mays*. *Agrochimica*, 26: 44-54.
- Gaur, A.C. (1969). Studies on the availability of Phosphate in soils as influenced by humic acid. *Agrochimica*, 14: 62-65.
- Griffith, S.M.; Schnitzer, M. (1975). Analytical characteristics of humic acids extracted from tropical volcanic soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 861-867.
- Grupo de Normalización de Métodos Analíticos. (1973). Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos. I. pH, M.O. y N. *Anal. Edaf. Agrobiol.*, 32: 1153-1172.
- Grupo de Normalización de Métodos Analíticos. (1976). Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de métodos. II. Potasio, Calcio y Magnesio. *Anal. Edaf. Agrobiol.*, 35: 813-824.
- Juste, C.; Delas, J. (1970). Etude de quelques propriétés des complexes formés par les acides humiques et les cations. *Bull. Ass. fr. Etude Sol.*, 4: 39-49.
- Kerndorff, H.; Schnitzer, M. (1980). Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1701-1708.

- Khan, A. (1979). Effect of moist incubation and microbial inhibition on changes in DTPA-extractable Mn. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 10: 1185-1193.
- Khan, A.; Soltanpour, P.N. (1978). Effect of wetting and drying on DTPA-extractable Fe, Zn, Mn and Cu in soils. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.*, 9: 193-202.
- Khan, A.; Banwart, W.L. (1979). Effect of incubation and microbial inhibition at field moisture capacity on changes in DTPA-extractable iron, zinc and copper in soils varying pH. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.*, 10: 613-622.
- Lakatos, B.; Koez, L.; Meisel, J. (1977). Comparative study on the Mössbauer parameters of iron humates and poly-uronates. *Geoderma*, 19: 149-157.
- Linehan, D.J. (1978). Humic acid and iron uptake by plants. *Plant and Soil*, 50: 663-670.
- Mc Keague, J.A., Day, J.H. (1966). Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as acids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46: 13-22.
- Ortega, B.C.; Hernando, V.; Sánchez Conde, M.P. (1968). Diferencias entre las acciones del ácido húmico extraído de un estiércol y el extraído de una turba sobre las plantas de maíz. *Isotop. Radiat. Soil Org. Matter Stud., Proc. Symp. 2nd*: 541-553. *Int. At. Energy Agency, Vienna, Austria.*
- Piper, C.S. (1950). Soil and Plant Analysis. *University of Adelaida. U.S.A.*
- Pomares García, F.; Pratt, P.F. (1979). Efectos del estiércol y lodo de alcantarillado en algunas propiedades químicas del suelo. *Anales I.N.I.A.* 6: 97-111.
- Prasad, B.; Sinha, M.K. (1980). Physical and chemical characterization of soil and poultry litter humic and fulvic metal complexes. *Plant and Soil*, 54: 223-232.
- Reverte, P.; Hernández, T.; Reverte, L.; Costa, F. (1979). Estudio del umbral de coagulación de ácidos húmicos con Ca, Mn y Zn. *An. Edaf. Agrobiol.*, 38: 613-619.
- Soltanpour, P.N.; Schwab, A.P. (1977). A new soil test for simultaneous extraction of macro and micronutrients in alkaline soils. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.*, 8: 195-207.
- Soltanpour, P.M.; Workman, S. (1979). Modification of the NH_4HCO_3 -DTPA soil test to omit carbon black. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.*, 10: 1411-1420.
- Soltanpour, P.N.; Khan, A.; Schwab, A.P. (1979). Effect of grinding variables on the NH_4HCO_3 -DTPA soil test values for Fe, Zn, Mn, Cu, P and K. *Commun. in Soil Sci. and Plant Anal.*, 10: 903-909.
- Van Dijk, H. (1971). Cation binding of humic acids. *Geoderma*, 5: 53-67.
- Watanabe, F.S.; Olsen, S.R. (1965) Test of ascorbic acid for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29: 677-681.
- Webber, M.D.; Mc Keague, J.A. (1974). A comparison among nine Canadian laboratories of dithionite-, oxalate- and pyrophosphate extractable Fe and Al in soils. *Can. J. Soil Sci.*, 54: 293-298.