## PÉRDIDA DE DISPONIBILIDAD Y NIVELES CRÍTICOS DE FÓSFORO MEHLICH 3 EN SUELOS NO CALCÁREOS DE ASTURIAS

#### E. AFIF KHOURI Y J.A. OLIVEIRA PRENDES

Departamento de Biología de Organismos y Sistemas. Escuela Universitaria de Ingenierías Técnicas. Universidad de Oviedo. Calle Gonzalo Gutiérrez de Quirós s/n. 33600 Mieres (España). E-mail: elias@uniovi.es

#### RESUMEN

En diez suelos no calcáreos del occidente Asturiano se estimó el nivel crítico de fósforo asimilable mediante extracción con el reactivo químico Mehlich 3 (M3) en condiciones controladas de crecimiento de trébol violeta en macetas. Las correlaciones significativas obtenidas entre el índice de disponibilidad (ID) del fosfato añadido (proporción entre el incremento del fósforo M3 analizado y el total aplicado a los suelos) y ciertas propiedades del suelo a los 30 días de incubación, sugieren que los óxidos de aluminio y hierro no cristalinos son los sorbentes más activos en este tipo de suelos. La media de los niveles críticos calculados a partir de los parámetros de las ecuaciones simples de Mitscherlich para un rendimiento del 80% del máximo, fue de 10 mg P kg<sup>-1</sup>. Las correlaciones obtenidas entre los niveles críticos del fósforo M3 y las propiedades del suelo mostraron que el nivel crítico tiende a ser más bajo en suelos con un alto contenido de variables que expresan la medida de la superficie disponible para la adsorción de fosfato, entre estas últimas están los óxidos de hierro y aluminio de poca cristalinidad y el contenido de arcilla.

Palabras clave: adsorción de fósforo, análisis de suelo, fósforo asimilable, trébol violeta.

## INTRODUCCIÓN

El fósforo del suelo está distribuido en varios reservorios interconectados, estando regulado el flujo entre ellos, en ausencia de fertilización, principalmente por la absorción de iones ortofosfato por las raíces de las plantas (Mengel y Kirkby, 2001): (1) el fósforo en la disolución del suelo completamente accesible, muy frecuentemente del orden de 0,1 mg P L<sup>-1</sup>; (2) el fósforo del suelo inaccesible o insoluble, denominado no lábil, que supone más del 90% del fósforo total y que se puede encontrar en los fosfatos minerales primarios, en el humus, en los fosfatos insolubles de calcio, hierro y aluminio y en óxidos e hidróxioxidos de hierro y aluminio y (3) el fósforo insoluble pero accesible,

denominado lábil, que está en equilibrio rápido con el fosfato de la solución del suelo y que se libera cuando el fósforo en disolución es extraído por las raíces de las plantas. No obstante, al agregar un gránulo de superfosfato al suelo, el agua empapa al gránulo y el fosfato monocálcico presente en el abono se disuelve dando lugar a fosfato dicálcico y ácido fosfórico, formándose una disolución con un pH de 1 a 1,5, capaz de disolver Al, Fe, K, Ca y Mg de los componentes del suelo. En suelos ácidos el Fe y Al reaccionan con el fosfato para dar fosfatos insolubles de dichos elementos, mientras en suelos calcáreos, el fosfato reacciona con el Ca y Mg, dando lugar también a fosfatos insolubles. Una vez que el gránulo se disuelve completamente y empieza la difusión hacia el suelo circundante, baja la concentración y predominan las reacciones de adsorción (Mendoza y Barrow, 1987).

El proceso de adsorción de fosfato es una propiedad importante del suelo, ya que los iones  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  en la disolución reaccionan con la superficie de los constituyentes del suelo, afectando la disponibilidad del fosfato para las plantas. Los resultados de distintos autores como Sharpley *et al.* (1989), Torrent *et al.* (1991), Cajuste *et al.* (1992), Holford (1997), Monterroso *et al.* (1999) y Afif *et al.* (2004) sobre el efecto de los diferentes componentes del suelo en la pérdida de disponibilidad del fosfato aplicado no son comparables, aunque es probable que muchos factores influyan en el proceso, tanto de composición del suelo como ambientales.

Experimentalmente, cuando la concentración del fosfato de la disolución se hace variar respecto a la concentración en equilibrio (aquella en la que no se produce ni adsorción ni desorción de fosfato), se obtiene la llamada curva de adsorción o curva cantidad (Q) / intensidad (I) que relaciona la cantidad de fosfato ganado o perdido por la fase sólida del suelo. La curva Q/I también es muy usada en estudios sobre la disponibilidad de otros nutrientes como, por ejemplo, el potasio (Olsen y Khasawneh, 1980).

Por otro lado, la capacidad del suelo para amortiguar las pérdidas o ganancias del nutriente en la disolución es lo que se conoce como "poder o capacidad tampón", de manera que a cualquier nivel de fosfato lábil, a mayor poder tampón, menor es la concentración de fosfato en la disolución (Fassbender, 1984). Como consecuencia, la proporción de fosfato lábil disponible para la planta por unidad de tiempo estará negativamente relacionada con la capacidad tampón de fosfato. En términos estrictos, la capacidad tampón es la pendiente de la curva Q/I. Esto explica que cultivos desarrollados sobre suelos, cuyos análisis dan un contenido de fósforo bajo, no presentan deficiencia de este elemento debido a que la extracción de la solución efectuada por las raíces se ve compensada por una renovación procedente de la fase sólida del suelo.

A pesar del progreso realizado en el conocimiento de las curvas de adsorción, éstas no han sido muy utilizadas para estimar las necesidades de los nutrientes. Se han

#### PASTOS 2005

empleado, en cambio, otros índices como el fósforo isotópicamente intercambiable, el fósforo extraído con resina o el fósforo extraído con reactivos químicos. Quizá este último sea el más común y cómodo de usar (Holford, 1980).

Los extractantes deben ajustarse a unos criterios de bondad. En primer lugar, deberían simular el sistema radical de las plantas al extraer una cantidad de fósforo que esté relacionada directamente con el fosfato lábil. Al mismo tiempo, la cantidad de fósforo extraído debe estar correlacionada inversamente con la capacidad tampón; es decir, la capacidad tampón de fosfato del suelo debe ejercer el mismo efecto en la extracción de fosfato lábil por la planta que por el extractante (Holford, 1997). En segundo lugar, el fósforo extraído debería estar correlacionado con parámetros de crecimiento de las plantas, como el porcentaje de rendimiento o el fósforo tomado por la planta (Kamprath y Watson, 1980). En tercer lugar el nutriente extraído debería ser medido con exactitud y rapidez. En términos generales, las anteriores condiciones no se cumplen. Ello es debido a una cuestión conceptual básica, ya que las plantas responden, al menos, a dos factores: cantidad e intensidad y el extractante da solamente un valor de disponibilidad. Esto explica que no haya un extractante universal, sino que cada extractante es adecuado solamente para un determinado grupo de suelos para los que integra de forma aceptable los factores del suministro de fósforo a la planta (Matar y Somel, 1987).

La mayoría de los laboratorios de análisis de suelo emplean el método de Olsen (Olsen y Sommers, 1982) desarrollado originalmente para suelos calcáreos, como método oficial de determinación de fósforo asimilable (Buondonno et al., 1992). Los métodos Bray 1 y Bray 2 (Jackson, 1964) se utilizan a menudo en la determinación de fósforo asimilable en suelos ácidos (Holford, 1997). Los extractantes multi-elemento, también llamados extractantes universales, capaces de extraer simultáneamente un elevado número de macro- y micronutrientes, son utilizados de forma creciente en los últimos años (Raij, 1994). Su principal ventaja es un considerable ahorro de tiempo y de dinero en la realización de los análisis. Entre los extractantes universales destaca el reactivo Mehlich 3 (Mehlich, 1985) ampliamente usado en Estados Unidos y Canadá, si bien su uso es poco habitual en los países europeos (Buondonno et al., 1992). De todos los métodos anteriores, el Mehlich 3 altamente correlacionado con la extracción de fósforo por la planta y con el rendimiento vegetal, parece el más adecuado para la estimación de fósforo asimilable en una amplia gama de suelos no calcáreos, ya que los de Bray 2 y Olsen parecen sobreestimar el fósforo asimilable en suelos ricos en componentes no cristalinos (Fernández, 1997; Monterroso et al., 1999).

En la predicción de las necesidades de fósforo por los cultivos ha sido necesario establecer los niveles críticos de fósforo, considerando como nivel crítico aquella concentración de fósforo del suelo determinado por un extractante que permite obtener el 90% del rendimiento máximo, teniendo siempre presente que los niveles críticos dependen principalmente del tipo de cultivo, propiedades del suelo y condiciones ambientales. Diversos autores han dado como nivel crítico de fósforo extraído por el reactivo Mehlich 3 en plantas jóvenes de maíz valores de 30 mg dm<sup>-3</sup> (Mehlich, 1985), 30-60 mg kg<sup>-1</sup> (Buondonno *et al.*, 1992) y 25 mg kg<sup>-1</sup> (Cox, 1996). Sims (1989) considera alto un nivel de más de 84 mg dm<sup>-3</sup>. Estas respuestas de las plantas jóvenes (15 días en cámara de crecimiento) al fósforo extraído posiblemente no son generalizables a plantas con un sistema radicular más desarrollado (Holford, 1997). Es importante destacar que las concentraciones críticas de fósforo establecidas en macetas pueden ser de poco uso cuando se aplican a las plantas bajo condiciones de campo. Debido al volumen limitado de suelo en macetas, el desarrollo de las raíces es restringido, lo que limita el valor de las concentraciones críticas obtenidas en experimentos con macetas frente a los cultivos en el campo (Kamprath y Watson, 1980; Holford, 1997).

Uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar la pérdida de disponibilidad del fosfato aplicado, a corto plazo, en relación con las propiedades de diez suelos de la zona occidental del Principado de Asturias y que comprenden Udorthent, Eutrudept y Dystrudept (clasificación Soil Taxonomy) desarrollados en distintos materiales parentales (areniscas, cuarcitas apizarradas, manto aluvial sobre pizarra, granito y gneis). Por otra parte, se estudió la relación entre nivel crítico de fósforo Mehlich 3 para trébol violeta en macetas y las propiedades de los suelos seleccionados, con especial referencia a las propiedades mineralógicas de los mismos.

## **MATERIAL Y MÉTODOS**

Para la realización de este trabajo se tomaron de cada localidad 10 kg de suelo de la capa arable (20 cm de profundidad). El suelo recogido en ningún caso había sido abonado recientemente con fosfato. Las muestras se secaron al aire a temperatura ambiente, se desmenuzaron, trituraron suavemente y se hicieron pasar por un tamiz de 2 mm de luz de malla circular para quitar los elementos gruesos. Una pequeña parte de la tierra fina se almacenó para los análisis físico-químicos y con el resto se realizó un experimento de agotamiento para obtener un nivel de fósforo Mehlich 3 bajo (PM3 < 5 mg kg<sup>-1</sup>), cultivándose varias veces (2-3 repeticiones, dependiendo del fósforo Mehlich 3 en el suelo inicial) con una alta densidad de *Lolium multiflorum* (variedad del País – Ordenes) en bandejas rectangulares de 5 cm de profundidad y capacidad aproximada de 5 kg de suelo, en invernadero, a temperatura constante de 19  $\pm$  3 °C. Para conseguir un mayor desarrollo de las plantas se utilizó abono nitrogenado NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (33% N) añadiendo 10 g por bandeja. Las plantas se cortaron 40 días después de la siembra. Al suelo, una vez seco al aire, se le eliminaron las raíces y se tamizó para repetir de nuevo el experimento de agotamiento, tal como se ha descrito.

Entre las propiedades físico-químicas se determinó la textura según el método de la pipeta usando hexametafosfato sódico más  $Na_2CO_3$  como dispersante. Para hallar la capacidad de campo (CC) se utilizaron embudos cilíndricos tapados con algodón por la base, llenándolos con muestras de suelo y añadiendo el agua suficiente para humedecer, transcurridas 48 h, tres cuartas parte del suelo. Finalmente se tomó una muestra de la zona central de la parte húmeda y se determinó la humedad. El carbono orgánico se determinó por ignición; el pH potenciométricamente en una suspensión suelo:agua 1:2,5; sales solubles en el extracto 1:5; bases extraíbles + Al de cambio, con ClNH<sub>4</sub> 1 N, por absorción atómica; el fósforo disponible se determinó por el método de Mehlich 3 (Mehlich, 1985); los óxidos de hierro y aluminio pobremente cristalinos fueron extraídos con oxalato-amónico ácido según el método de Blakemore (1978). El reactivo disuelve óxidos amorfos, óxidos hidratados, aluminosilicatos no cristalinos y posee una acción muy limitada sobre óxidos cristalinos. El contenido de hierro y aluminio ligados a la materia orgánica fue extraído con pirofosfato sódico 0,1 M por el método de Bascomb (1968).

Muestras de 100 g de suelo procedentes del experimento de agotamiento se incubaron con cantidades crecientes de fosfato monoamónico  $(NH_4H_2PO_4)$  (0, 30, 60, 90 y 150 mg P kg<sup>-1</sup>) en vasos de polietileno a 22 ± 2 °C. Se adicionó el fosfato en disolución para todos los niveles (dos repeticiones para cada nivel), agregando diariamente la cantidad de agua necesaria para llevar el suelo a capacidad de campo. De estos suelos se tomaron 10 g después de 30 días, a fin de analizar el fósforo extraíble por el reactivo Mehlich 3. La razón de este experimento fue calcular el coeficiente de fijación de fósforo (la proporción entre el fósforo total aplicado y PM3 obtenido tras 30 días de incubación, restando el PM3 correspondiente al suelo agotado) (Afif *et al.*, 2004).

El experimento de niveles críticos de fósforo se hizo en macetas conteniendo cada maceta 500 g de suelo previamente agotado, con dos repeticiones para cada tratamiento. Los tratamientos fueron cinco: el primero con suelo agotado sin fertilizar, los otros cuatro con NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> añadido, a fin de obtener después de un mes de incubación a capacidad de campo y temperatura ambiente diferentes niveles de fósforo (aproximadamente 5, 10, 15 y 20 mg P kg<sup>-1</sup>). Se calculó el fertilizante a añadir a partir del anterior coeficiente de fijación de fósforo (ID) en el nivel 90 mg P kg<sup>-1</sup>. Después de 30 días de añadir el fosfato en disolución a las macetas de forma homogénea (usando bolsas de plástico), se analizó PM3 de cada una de ellas y se procedió al cultivo en invernadero. En cada maceta se colocaron 12 semillas de *Trifolium pratense* cv 'Maragato'. Los suelos se abonaron con una disolución compuesta por las siguientes concentraciones de nutrientes: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 1,19 g ml<sup>-1</sup>, KNO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 0,51 g ml<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 1,55 mg ml<sup>-1</sup>, MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 0,34 mg ml<sup>-1</sup>, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,58 mg ml<sup>-1</sup>,

CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O 0,13 mg ml<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 0,67 mg ml<sup>-1</sup>. Dicha disolución se dosificó en varios riegos por maceta de 15 ml aproximadamente cada uno, volumen para conseguir un buen desarrollo en las plantas durante un periodo experimental de 45 días. Finalmente, y después de este periodo, se cortaron las plantas a ras del suelo, transfiriendo el material vegetal fresco a una estufa a 70 °C durante 48 h, determinando así el peso del material vegetal seco. De los suelos de cada maceta, después del cultivo, una vez secos al aire libre, se eliminaron las raíces para determinar el fósforo Mehlich 3. El tratamiento estadístico de los datos se realizó mediante el programa SPSS 11.5 (SPSS, 2002).

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las propiedades básicas de los suelos estudiados se muestran en la Tabla 1. Los diez suelos seleccionados presentan un amplio intervalo de variación en las propiedades que se consideran importantes en la dinámica del fosfato. La textura varía de franco arenosa a arcillosa, con un contenido de arcilla de 150 a 421 g kg<sup>-1</sup> (media = 252,3 g kg<sup>-1</sup>). El contenido de materia orgánica oscila entre 51 y 229 g kg<sup>-1</sup> (media = 110,9 g kg<sup>-1</sup>), de acuerdo con los contenidos que presentan normalmente los suelos naturales de las zonas húmedas y frías. Dentro de los compuestos de Al y Fe de baja cristalinidad, los de naturaleza no orgánica (obtenidos por diferencia entre las extracciones de oxalato ácido y pirofosfato: Al<sub>0</sub>-Al<sub>p</sub>, Fe<sub>0</sub>-Fe<sub>p</sub>) son, en general, menos abundantes que los de carácter orgánico, Al<sub>p</sub> y Fe<sub>p</sub>, como es habitual en suelos ricos en materia orgánica (Álvarez *et al.*, 1992; Afif *et al.*, 2004).

#### TABLA 1

#### Propiedades generales de los suelos.

Localidad	pH'	CE <sup>2</sup>	PM 3 <sup>3</sup>	Arcilla	MO	Fe <sub>o</sub> <sup>4</sup>	$Al_0^4$	Fe <sub>p</sub> <sup>5</sup>	Alp <sup>5</sup>	CICE	Ał'
		dS m <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>			g kg <sup>-1</sup>				cmol	kg <sup>-1</sup>
Las Regueras	5,6	0,04	11	197	51	3,94	1,03	1,78	0,99	4,37	0,25
Grado	5,3	0,07	9	150	88	5,43	1,90	3,23	1,88	9,34	0,60
Belmonte de Miranda	5,2	0,09	10	421	108	5,94	2,46	2,48	1,91	10,33	1,47
Salas	4,1	0,06	15	189	78	4,57	2,56	3,91	2,50	6,89	6,18
Tineo	4,0	0,09	6	184	143	5,08	4,58	4,82	1,87	14,39	12,03
Cangas del Narcea	6,5	0,11	13	342	118	7,83	1,16	1,58	0,63	12,56	0,21
Allande	4,9	0,06	14	397	85	4,88	3,67	3,07	3,20	4,95	3.97
Grandas de Salime	4,5	0,05	4	295	229	9,83	8,76	3,68	2,54	11,92	9,73
Boal	4,8	0,06	6	195	103	4,75	9,22	3,03	3,62	4,19	3,32
Coaña	4,2	0,10	7	153	106	4,59	3,75	2,82	2,83	7,40	5,84

General soil properties

<sup>1</sup>pH (H<sub>2</sub>O) relación suelo:disolución (1:2,5); <sup>2</sup>Conductividad eléctrica en el extracto (1:5) medida a 25° C; <sup>3</sup>Fósforo extraíbles con Mehlich 3 en el suelo inicial; <sup>4</sup>Hierro y Aluminio extraíbles con oxalato amónico ácido; <sup>3</sup>Hierro y Aluminio extraíbles con pirofosfato sódico; <sup>4</sup>Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva; <sup>3</sup>Al de cambio.

En la matriz de correlación entre las propiedades básicas de los suelos (Tabla 2), se observaron buenas correlaciones entre el contenido de materia orgánica y los óxidos de Fe y Al extraídos con oxalato amónico tamponado a pH 3, con un coeficiente de correlación de  $0.85^{***}$  y  $0.64^{**}$ , respectivamente, y con los compuestos de Fe y Al no cristalinos inorgánicos (r =  $0.56^{**}$  y  $0.74^{***}$ , respectivamente). Del mismo modo se encontraron buenas correlaciones entre el Al<sub>o</sub> y el contenido de Fe y Al extraídos con pirofosfato sódico 0.1 M, con un coeficiente de correlación de  $0.44^{*}$  y  $0.70^{***}$  respectivamente, existiendo también una correlación entre estas dos últimas (r =  $0.45^{*}$ ).

#### TABLA 2

# Matriz de correlación entre las propiedades básicas de los suelos. \*: Significativo al nivel P<0,05; \*\*: significativo al nivel P<0,01; \*\*\*: significativo al nivel P<0,001.

Correlation matrix among soil properties. \*: P < 0.05; \* \*: P < 0.01; \* \* \*: P < 0.001.

	Ar	МО	Feo	Alo	Fep	Al <sub>p</sub>	CICE	Fe <sub>o</sub> -Fe <sub>p</sub>	Al <sub>o</sub> -Al <sub>p</sub>	Al de cambio
pН	0,40	-0,26	0,23	-0,47*	-0,84***	-0,65**	0,01	0,59**	-0,32	-0,82***
Ar		0,18	0,42	-0,08	-0,33	-0,08	0,15	0,52*	-0,06	-0,22
МО			0,85***	0,64**	0,40	0,12	0,65**	0,56**	0,74***	0,64**
Feo				0,34	-0,02	-0,19	0,62**	0,88***	0,49*	0,12
Al <sub>o</sub>					0,44*	0,70***	-0,03	0,09	0,96***	0,54*
Fe <sub>p</sub>						0,45*	0,31	-0,49*	0,36	0,86***
Al <sub>p</sub>							-0,45*	-0,37	0,47*	0,37
CICE								0,40	0,14	0,42
Feo-Fe									0,26	-0,23
Al <sub>o</sub> -Al <sub>p</sub>										0,53*

Para símbolos y métodos ver Tabla 1

Tras adicionar cantidades crecientes de fosfato a una porción de 100 g de suelo agotado, se calcularon a los 30 días para todos los niveles de adición, los índices de disponibilidad (ID). Estos se definieron como la proporción entre el incremento del fósforo Mehlich 3 y el total de fósforo aplicado a los suelos. El motivo principal de seleccionar y calcular el ID en este estudio, es hallar la cantidad de fósforo necesario para alcanzar un nivel de PM3 (Fixen y Crove, 1990). La Tabla 3 presenta la media y el intervalo de variación del ID para todos los niveles de adición. En términos generales, la pérdida de disponibilidad tiene tendencia a ser más lenta a partir de los primeros 30 días, momento en que los suelos han sufrido una adsorción o precipitación rápida (Ibrahim y Pratt, 1982; Sharpley *et al.*, 1989; Afif *et al.*, 1993). El dominio de un fenómeno sobre otro (adsorción o precipitación) depende principalmente del nivel de fósforo aplicado.

#### TABLA 3

#### Valores mínimo, máximo y medio del índice de disponibilidad (ID).

Minimum, maximum and average availability index (AI) values.

	ID'				
P aplicado (mg kg <sup>·1</sup> )	mínimo	máximo	media		
30	0,058	0,511	0,201		
60	0,096	0,519	0,264		
90	0,091	0,594	0,286		
150	0,059	0,495	0,318		

'El índice de disponibilidad es la proporción entre el incremento de PM 3 y el fósforo total aplicado al suelo.

El ID para todos los niveles de adición estaba negativa y significativamente correlacionada con el  $Fe_0$ - $Fe_p$ , y para adiciones de fósforo de 90 y 150 mg kg<sup>-1</sup>, con el  $Al_0$ - $Al_p$  y la suma de los compuestos de Al y Fe no cristalinos inorgánicos (Tabla 4).

#### TABLA 4

## Coeficientes de correlación simples entre los índices de disponibilidad y las propiedades del suelo.

	ID a los 30 días de incubación					
Propiedades		Niveles de ad	ición		Media de apli	icaciones
		(mg P k	g <sup>-1</sup> )		(mg	P kg <sup>-1</sup> )
	30	60	09	150	30 y 60	90 y 150
pH	-0,40	-0,39	-0,26	0,11	-0,44*	-0,09
Arcilla	-0,05	0,19	0,34	-0,06	0,10	0,17
MO	-0,03	-0,09	-0,33	-0,56**	-0,07	-0,53*
Feo	-0,29	-0,33	-0,41	-0,47*	-0,35	-0,52*
Al <sub>o</sub>	-0,21	-0,18	-0,34	-0,78***	-0,22	-0,66**
Fe <sub>p</sub>	0,52*	0,22	0,10	-0,08	0,39	0,01
Al <sub>p</sub>	-0,13	0,22	0,26	-0,54*	0,08	-0,16
Fe <sub>o</sub> -Fe <sub>P</sub>	-0,50*	-0,47*	-0,57**	-0,53*	-0,49*	-0,46*
AlO_Al <sub>p</sub>	-0,20	-0,13	-0,52*	-0,62**	-0,30	-0,75***
$(Fe_o-Fe_p)+(Al_o-Al_p)$	-0,43	-0,36	-0,65**	-0,68***	-0,49*	-0,78***
CICE	0,33	0,10	-0,15	0,04	0,23	-0,07

Simple correlation coefficients among availability index and soil properties.

Para símbolos y métodos ver Tabla 1

En un análisis de regresión múltiple para el nivel de adición de 30 mg P kg<sup>-1</sup>, tomando la CICE se obtiene una varianza explicada del 11%, añadiendo el contenido de los óxidos de hierro poco cristalinos, se consigue una varianza explicada del 51%, siendo la ecuación:

$$ID_{30} = 0.27 + 0.029 CICE - 0.058 Fe_0,$$
  $R^2 = 0.51$ 

La varianza explicada anteriormente aumenta al considerar el Fe no cristalino inorgánico:

$$ID_{30} = 0.13 + 0.022 CICE - 0.047 (Fe_0 - Fe_P), \qquad R^2 = 0.58$$

Estos resultados indican que a bajos niveles de adición de fósforo y en un corto periodo de tiempo, los óxidos de hierro poco cristalinos inorgánicos presentan superficies de alta afinidad para la adsorción de fosfato en suelos no calcáreos, ya que la mayor superficie específica de los óxidos de aluminio y hierro de poca cristalinidad hace que tengan mayor capacidad de adsorción de fosfato por unidad de masa. En un trabajo anterior (Monterroso *et al.*, 1996) se puso de manifiesto que el contenido de aluminio y principalmente hierro extraíbles por oxalato ácido es el principal factor de adsorción de fósforo en suelos no calcáreos de Galicia (coeficiente de determinación entre log PSI (índice de adsorción de fósforo) y log (Al<sub>o</sub>+Fe<sub>o</sub>), R<sup>2</sup>=0,64). El efecto de los óxidos de hierro y aluminio en la adsorción de fosfato para diferentes extractantes y niveles de adición, ha sido encontrado en otros estudios, tanto para suelos calcáreos como no calcáreos (Tran *et al.*, 1990; Torrent *et al.*, 1991; Afif *et al.*, 1993; Moody *et al.*, 1997).

La media de los ID para aplicaciones de 90 y 150 mg P kg<sup>-1</sup> fue negativa y significativamente correlacionada con el contenido de materia orgánica, Fe<sub>o</sub>, Al<sub>o</sub>, Al<sub>o</sub>-Al<sub>p</sub> y Fe<sub>o</sub>-Fe<sub>p</sub> (r = -0,53<sup>\*</sup>, -0,52<sup>\*</sup>, -0,66<sup>\*\*</sup>, -0,75<sup>\*\*\*</sup> y -0,46<sup>\*</sup> respectivamente).

Para el nivel de adición de 150 mg P kg<sup>-1</sup>, tomando los óxidos de aluminio de baja cristalinidad se obtiene una varianza explicada del 61%, añadiendo el contenido de arcilla, se consigue una varianza explicada del 62%:

 $ID_{30} = 0.52 - 0.0001 Ar - 0.042 Al_0,$   $R^2 = 0.62$ 

La varianza explicada anteriormente reflejada aumenta cuando se considera el  $Fe_0$ en lugar de la arcilla, siendo la ecuación:

$$ID_{30} = 0.57 - 0.019 Fe_0 - 0.037 Al_0,$$
  $R^2 = 0.65$ 

Comparando las últimas dos ecuaciones de regresión, el coeficiente de regresión correspondiente al  $Fe_0$  es superior al de la arcilla. Esto indica que los óxidos de hierro de baja cristalinidad dan probablemente una mejor medida de la superficie disponible para la adsorción de fosfato. Se ha comprobado que en los suelos de zonas húmedas y frías con alto contenido en hierro y aluminio de poca cristalinidad y mayor superficie específica, hay una correlación entre la adsorción de fosfato y el hierro y aluminio extraíbles por oxalato amónico ácido y la capacidad de adsorción es bastante mayor que si tuvieran la misma cantidad de óxidos pero cristalinos (Le Mare, 1981; Laverdiére y Karma, 1984; Monterroso *et al.*, 1996; Fernández, 1997).

En otros estudios sobre diferentes grupos de suelos calcáreos bajo clima mediterráneo, se ha encontrado relación entre la cantidad de óxidos de hierro libre (dado

por el hierro soluble al ditionito) y la adsorción de fosfato, comprobando que el contenido de diferentes formas de óxidos cristalinos condicionaba la adsorción, como consecuencia de las bajas concentraciones de óxidos no cristalinos en estos suelos (Torrent *et al.*, 1991).

Para examinar la relación entre el valor del fósforo Mehlich 3 antes del cultivo y la respuesta de la planta (materia seca en g maceta<sup>-1</sup>) se utilizó una ecuación simple de Mitscherlich:  $Y=A(1-e^{-BX})$ , donde Y es rendimiento, A es rendimiento máximo, B es un coeficiente que es mayor cuando mayor es la curvatura y X es PM3 antes del cultivo. En el experimento realizado, hubo respuesta al abonado en todos los suelos previamente agotados en fósforo. Esto es lógico dados los bajos valores de fósforo Mehlich 3 de los que se partía (generalmente menores de 5 mg P kg<sup>-1</sup>). Para comparar suelos se calculó el valor crítico del fósforo Mehlich 3 a partir de los parámetros A y B de la anterior ecuación. Se consideró para ello un rendimiento del 80% del máximo. Como ejemplo, la Fig. 1 presenta el ajuste de los datos experimentales a la ecuación simple de Mitscherlich para dos muestras de suelo diferentes, mientras que la Tabla 5 presenta los parámetros de la ecuación de Mitscherlich y los valores críticos correspondientes calculados a partir de dichos parámetros.

#### TABLA 5

#### Ecuación de Mitscherlich y el nivel crítico del fósforo Mehlich 3.

Par‡metros		Ecuaci-n	R <sup>2</sup>	Y	PM3 cr'tico	
A	В	-			$mg kg^{-1}$	
0,25	0,13	$Y = 0,25 (1-e^{-0,13X})$	0,91	0,20	12,25	
0,46	0,11	$Y = 0,46 (1-e^{-0.11X})$	0,98	0,37	14,54	
0,31	0,34	$Y = 0.31 \ (1 - e^{-0.34X})$	0,88	0,25	4,84	
0,16	0,11	$Y = 0,16 (1 - e^{-0,11X})$	0,83	0,13	14,63	
0,13	0,15	$Y = 0,13 (1-e^{-0,15X})$	0,91	0,10	10,73	
0,88	0,09	$Y = 0.88 (1 - e^{-0.0 \times X})$	0,87	0,70	17,88	
0,18	0,19	$Y = 0,18 (1-e^{-0.19X})$	0,86	0,14	8,47	
0,33	0,26	$Y = 0,33 (1-e^{-0.26X})$	0,97	0,26	6,20	
0,21	0,38	$Y = 0,21 (1-e^{-0.38X})$	0,89	0,17	4,23	
0.12	0.19	$Y = 0.12 (1 - e^{-0.19X})$	0.95	0.10	8.47	

Mitscherlich equation and Mehlich 3 phosporus critical level.

A = rendimiento máximo; B = coeficiente de Mitscherlich; Y = rendimiento

La correlación entre el rendimiento relativo (materia seca) y el fósforo Mehlich 3 antes del cultivo fue altamente significativa (R<sup>2</sup> alrededor de 0,9) en todas las muestras. Los valores críticos correspondientes de PM3 así calculados oscilaban entre 4,2 y 17,9 mg P kg<sup>-1</sup> y estaban negativa y significativamente correlacionados con el Al<sub>o</sub>, Al<sub>P</sub> y (Al<sub>o</sub>-Al<sub>P</sub>) (r =  $-0.64^{**}$ ,  $-0.74^{***}$  y  $-0.49^{*}$  respectivamente) y con la suma Ar+20Al<sub>o</sub>,

 $Ar+20[(Al_0+Fe_0)+(Al_P+Fe_P)]$  y  $Ar+20(Al_0-Al_P)$  (r = -0.54<sup>\*</sup>, -0.54<sup>\*</sup> y -0.44<sup>\*</sup> respectivamente) (Tabla 6). El coeficiente de 20 se aplica para compensar el más alto poder adsorbente de los óxidos de Al y Fe respecto a la arcilla y representa el cociente medio de los coeficientes de regresión de ambas variables en regresiones múltiples de fósforo sorbido en distintos grupos de suelo (Peña y Torent, 1990).

#### TABLA 6

#### Coeficiente de correlación entre PM3 crítico y las propiedades del suelo.

Prop. Individuales	PM3 crítico	Prop. Combinadas	PM3 crítico
Arcilla (Ar)	-0,24	Ar+20Al <sub>o</sub>	-0,54*
MO	-0,20	Ar+20(Al <sub>o</sub> +Fe <sub>o</sub> )	-0,45*
Al <sub>o</sub>	-0,64**	$Ar+20[(Al_0+Fe_0)+(Al_p+Fe_p)]$	-0,54*
Feo	-0,01	Ar+20(Al <sub>o</sub> -Al <sub>p</sub> )	-0,44*
Al <sub>p</sub>	-0,74***	CICE/Al <sub>o</sub> +Fe <sub>o</sub>	0,72***
Fe <sub>p</sub>	-0,09	CICE/Al <sub>p</sub> +Fe <sub>p</sub>	0,62**
Al <sub>o</sub> -Al <sub>p</sub>	-0,49*	CICE/Ar+(Al <sub>o</sub> -Al <sub>p</sub> )	0,51*
Fe <sub>o</sub> -Fe <sub>p</sub>	-0,04	CICE/Ar+(Fe <sub>o</sub> -Fe <sub>p</sub> )	0,51*
CICE	0,41	CICE/Ar+(Fe <sub>o</sub> -Fep)+(Alo-Alp)	0,52*

Correlation coefficient among critical PM3 and soil properties.

Para símbolos y métodos ver Tabla 1

Los resultados presentes muestran que el nivel crítico PM3 para el trébol violeta tiene tendencia a aumentar con la disminución de la cantidad de óxidos de Al no cristalinos y dentro de éstos los de naturaleza inorgánica  $(Al_0-Al_p)$  o bien con la disminución de la suma de variables que expresan la cantidad de superficies adsorbentes "puras", entre los cuales están el contenido de arcilla, los compuestos de Al y Fe de poca cristalinidad, los de carácter orgánico (Alp+Fep) y los óxidos de Al no cristalinos inorgánicos. Esto indica que el fósforo adsorbido está muy poco disponible para las plantas, al menos en las primeras fases del crecimiento vegetal. Resultados similares son obtenidos por Cajuste et al. (1992), Anghinoni et al. (1996), Fernández (1997) y Moody et al., (1997). Estos últimos, en ensayos de campo con maíz en Oxisoles, encontraron que la capacidad amortiguadora (capacidad de adsorción) de fosfato da cuenta del 94% de la varianza del rendimiento relativo. En concordancia con estos resultados, Holford (1997) señala que, para un valor dado de fósforo asimilable, la absorción de fósforo por la planta está en relación inversa con la capacidad amortiguadora de fosfato, que es a su vez una función del contenido de óxidos de Al y Fe y de la arcilla. Por tanto, establece que los extractantes más efectivos son los mejor correlacionados negativamente con la capacidad amortiguadora de fosfato y que la influencia de dicha capacidad disminuye con el tiempo, a medida que el desarrollo del sistema radicular de la planta le permite acceder a una proporción creciente de fósforo del suelo.



#### FIGURA 1

# Representación gráfica de los datos experimentales de dos muestras ajustadas a la ecuación simple de Mitscherlich con $R^2 = 0.91$ .

Mitscherlich simple equations adjusted to two samples experimental data ( $R^2 = 0.91$ ).

Las correlaciones significativas y positivas encontradas entre los valores críticos y la combinación de variables, tales como CICE/Al<sub>o</sub>+Fe<sub>o</sub>, CICE/Al<sub>p</sub>+Fe<sub>p</sub> y CICE/Ar+(Fe<sub>o</sub>-Fep)+(Alo-Al<sub>p</sub>), con un coeficiente de correlación de  $0.72^{***}$ ,  $0.62^{**}$  y  $0.52^{*}$  respectivamente (Tabla 6), indican que PM3 crítico tiende a aumentar con el aumento de la razón entre la suma de las bases de intercambio catiónico + Al de cambio y las variables que indican la cantidad de superficies adsorbentes. La presente investigación muestra que el extractante M3 es bastante sensible a las propiedades de los suelos no calcáreos a la hora de extraer una porción del fósforo lábil. Su modo de acción conjuga los componentes complejantes (fluoruro y AEDT) con el pH ácido; los primeros liberan fósforo a través de la complejación de cationes puente, que unen el fosfato al complejo adsorbente con carga negativa; el pH ácido provoca la disolución de formas de fósforo poco solubles, particularmente fosfatos de calcio.

Fernández (1997), afirma, que el método Mehlich 3, altamente correlacionado con el desarrollo vegetal y la absorción de fósforo por plantas de maíz en la fase inicial de su desarrollo, es el más adecuado para la estimar la disponibilidad de fósforo en suelos no calcáreos con un amplio rango de propiedades de adsorción de este elemento. Su composición, menos ácida y con menor concentración de fluoruro que el Bray 2, e incorporando un complejante orgánico (AEDT), parece reproducir satisfactoriamente las condiciones de la rizosfera.

## CONCLUSIÓN

Los diez suelos seleccionados presentan un amplio intervalo de variación en las propiedades que se consideran importantes en la dinámica del fosfato. A bajos niveles de adición de fósforo y en un corto periodo de tiempo, los óxidos de hierro poco cristalinos inorgánicos, menos abundantes que los de carácter orgánico, presentan superficies de alta afinidad para la adsorción de fosfato.

En el experimento realizado para estudiar el nivel crítico del fósforo mediante extracción con el reactivo químico Mehlich 3, en macetas con trébol violeta, el ajuste de los datos experimentales a una ecuación simple de Mitscherlich fue muy bueno. La media de los niveles críticos calculados a partir de los parámetros A y B de las ecuaciones de Mitscherlich para un rendimiento del 80% del máximo, fue de 10 mg P kg<sup>-1</sup>. Las correlaciones obtenidas entre los niveles críticos del fósforo y las propiedades del suelo que más influyen en su pérdida de disponibilidad, muestran que el nivel crítico tiende a ser más alto en suelos con una alta razón CICE/(Arcilla+óxidos de Al y Fe poco cristalinos).

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AFIF, E.; MATAR, A.; TORRENT, J., 1993. Availability of phosphate applied to calcareous soil of West Asia and North Africa. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 756-760.
- AFIF, E.; OLIVEIRA, J. A.; ÁLVAREZ, E., 2004. Efecto de las propiedades de algunos Entisoles e Inceptisoles del occidente asturiano en la disponibilidad del fosfato aplicado. En: Acta de la XLIV Reunión Científica de la SEEP, 547-551. Eds. B. GARCÍA CRIADO, A. GARCÍA CIUDAD, B. R. VÁZQUEZ DE ALDANA, I. ZABALGOGEAZCOA. Salamanca (España).
- ÁLVAREZ, E.; MARTÍNEZ, A.; CALVO, R., 1992. Geochemical aspects of aluminium in forest soils in Galicia (NW, Spain). *Biogeochemistry*, **16**, 167-180.
- ANGHINONI, I.; BALIGAR, V. C.; WRIGHT, R. J., 1996. Phosphorus sorption isotherm characteristics and availability parameters of Appalachian acidic soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 27, 2033-2048.
- BASCOMB, C. L., 1968. Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. J. Soil Sci, 19, 251-268.
- BLAKEMORE, L. C., 1978. Exchange complex dominated by amorphous material. En: *The Andisol Proposal*, 21-22. Ed. G.D. SMITH. Soil Bureau, DSIR. Palmerston (New Zealand).

- BUONDONNO, A.; COPPLA, E.; FELLECA, D.; VIOLANTE, P., 1992. Comparing test for soil fertility: 1. Conversion equation between Olsen and Mehlich 3 as phosphorus extractants for 120 soils of South Italy. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 23, 699-716.
- CAJUSTE, L. J.; ÁLVAREZ, V. H.; LAIRD, L. J., 1992. Evaluation of chemical extractants for assessing phosphate availability in volcanic ash soils. *Commun. Soil Sci*, 23, 2189-2206.
- COX, F. R., 1996. Economic phosphorus fertilization using a lineal response and plateau function. *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, **27**, 531-543.
- FASSBENDER, H. W., 1984. *Química de suelos*. Inst. Interam. de Ciencias Agrícolas. OEA, 283 pp. San José (Costa Rica).
- FERNÁNDEZ MARCOS, M. L., 1997. Evaluación en cámara de crecimiento de tres métodos de determinación de fósforo asimilable en suelos no calcáreos. *Edafología*, 3, 189-203.
- FIXEN, P. E.; CROVE, H. J., 1990. Testing soils for phosphorus. En: Soil testing and plant analysis, 141-180. Ed. R.L. WESTERMAN. Soil Sci. Soc. of Am. Madison, Wisconsin (USA).
- HOLFORD, I. C. R., 1980. Effects of phosphate buffer capacity on critical levels and relationships between soil test and labile phosphate in wheat-growing soils. *Aust. J. Soil Res.*, **18**, 405-414.
- HOLFORD, I. C. R., 1997. Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants. Aust. J. Soil Res., 35, 227-239.
- IBRAHIM, H. S.; PRATT, P. F., 1982. Effects of rate of application and time on phosphorus sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 46, 926-928.
- JACKSON, M. L., 1964. Análisis químicos de suelos. Ediciones Omega, 198 pp. Barcelona (España).
- KAMPRATH, E. J.; WATSON, M. E., 1980. Conventional soil and tissue test for assessing the phosphorus status of soils. En: *Role of phosphorus in Agriculture*, 333-359. Eds. F. E. KHASAWENEH, E. S. SIMPLE, E. J. KAMPRATH. Am. Soc. of Agron. Madison, Wisconsin (USA).
- LAVERDIÉRE, R. M.; KARAM, A., 1984. Sorption of phosphorus by some surface soils from Quebec in relation to their properties. *Soil Sci. Plant Anal.*, **15**, 1215-1230.
- LE MARE, P. H., 1981. Exchangeable phosphorus, estimates of it from amorphous iron oxides, and soil solution phosphorus, in relation to phosphorus taken up by maize. J. Soil Sci., **32**, 285-299.
- MATAR, A.; SOMEL, K., 1987. The economic and biological relevance of soil test calibration in assessing crop response to fertilizer in the rainfed areas of West Asia and North Africa. En: *First West Asia and Nort Africa soil test calibration workshop proceedings*, 1-8. Ed. P. N. SOLTANPOUR. ICARDA. Aleppo (Siria).
- MEHLICH, A., 1985. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. *Soil Sci. and Plant Anal.*, **15**, 1409-1416.
- MENDOZA, R. E.; BARROW, N. J., 1987. Characterizing the rate of reaction of some argentinian soils with phosphate. Soil Sci., 143, 105-112.
- MENGEL, K.; KIRKBY, A., 2001. *Principles' of plant nutrition*. Kluwer Academic Publishers, 849 pp. Dordrecht (Netherlands).
- MONTERROSO, C.; ÁLVAREZ, E.; FERNÁNDEZ MARCOS, M. L., 1999. Evaluation of Mehlich 3 reagent as a multielement extractant in mine soils. *Land Degradation and Development*, **10**, 35-47.
- MONTERROSO, C.; FERNÁNDEZ MARCOS, M. L.; ÁLVAREZ, E., 1996. Factors influencing phosphorus adsorption in mine soils in Galicia, *Spain. Sci. Total Environ*, **180**, 137-145.
- MOODY, P. W. ; DICKSON, T. ; AITKEN, R. L., 1997. Soil phosphorus tests and grain responsiveness of maize (Zea mays) on Ferrosols. Aust. J. Soil. Res, 35, 609-613.

- OLSEN, S. R.; KHASAWNEH, F. E., 1980. Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. En: *Role of phosphorus in agriculture*, 361-404. Eds. F. E. KHASAWENEH, E. C. SIMPLE, E. J. KAMPRATH. Am. Soc. of Agron. Madison. Wisconsin (USA).
- OLSEN, S. R.; SOMMERS, L. E., 1982. Phosphorus. En. Methods of soil analysis, part 2, 85-114. Eds. A.L. PAGE, R.H. MILLER, D.R. KEENEY. Chemical and Microbiological Properties. Madison. Wisconsin (USA).
- PEÑA, F.; TORRENT, J., 1990. Predicting phosphate sorption in soils of mediterranean regions. *Fertilizer Research*, 23, 173-179.
- RAIJ, B., 1994. New diagnostic techniques universal soil extractants. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 25, 799-816.
- SHARPLEY, A. N.; SINGH, U.; UEHARA, G.; KIMBLE, J., 1989. Modelling soil and plant phosphorus dynamics in calcareous and highly weathered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 153-158.
- SIMS, J. T., 1989. Comparison of Mehlich 1 and Mehlich 3 extractants for P, K, Ca Mg, Mn, Cu and Zn in Atlantic Coastal Plain soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 20, 1707-1726.
- SPSS, 2002. SPSS para windows, version 11.5. SPSS Jnc. 1989-2002.
- TORRENT, J.; AFIF, E.; MATAR, A., 1991. Predicting the phosphate sorption characteristics of soils of the WANA region. *En: Farm Resource Management Program. Annual Report for 1990*, 105-110. Ed. ICARDA. Aleppo (Syria).
- TRAN, T. S.; GIROUX, M.; GUILBEAULT, J.; AUDESSE, P., 1990. Evaluation of Mehlich-III extractant to estimate the available P in Quebec soils. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, 21, 1-28.

## AVAILABILITY LOSS AND MEHLICH 3 PHOSPHORUS CRITICAL LEVELS IN NON CALCAREOUS SOILS OF ASTURIAS (NW SPAIN)

#### SUMMARY

The critical level of available phosphorus, extracted by Mehlich 3 (M3) chemical reagent, was estimated in ten Western Asturias non calcareous soils used to grow red clover in pots under controlled conditions. The significant correlations between availability index (AI) of the P added to the soil (proportion of added P that remained extractable according to M3 method) and soil properties, after 30 days of incubation, suggest that non-crystalline aluminum and iron oxides were the most active P sorbents in these soils. Average P critical level, calculated following Mitscherlich simple equations parameters for 80% of maximum yield, was 10 mg P kg<sup>-1</sup>. The correlations between critical M3 phosphorus levels and soil properties showed that the critical level tended to be lower as the content in variables responsible for phosphate adsorption surface was higher, among these are non-crystalline aluminum and iron oxides and clay content.

Key words: Available phosphorus, phosphorus sorption, red clover, soil analysis.