

NITRÓGENO RESIDUAL Y LIXIVIADO DEL FERTILIZANTE EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA-ZEOLITAS

GABRIELA CIVEIRA^{1,2*} & MÓNICA BEATRÍZ RODRÍGUEZ²

Recibido: 08-05-11

Recibido con revisiones: 12-08-11

Aceptado: 21-08-11

RESIDUAL AND LEACHED NITROGEN IN SOIL PLANT ZEOLITE SYSTEMS

ABSTRACT

The N use efficiency in agroecosystems is considered low mainly because of N losses by processes such as nitrate leaching. These losses could be mitigated by incorporating natural zeolites to the N fertilizer formulations. The main objective of this study was to evaluate the effect of natural zeolites additions to formulations with N fertilizers on the contents of residual N and leached N in a soil under maize crop. The hypothesis of this study was that zeolite addition to N fertilizer could reduce the residual and leached N levels but could also affect the plant N availability. A greenhouse experiment was conducted under controlled conditions from February to April 2009. Corn was planted (*Zea mays* L.) in pots which were maintained at field capacity. Zeolite and nitrogen fertilizer (Urea [(NH₂)₂CO], solid granules, 46-0-0) were added together as a dry physical mixture, at the beginning of the experiment. The treatments were T: control, Z1: 120 kg ha⁻¹ zeolite, Z2: 200 kg ha⁻¹ zeolite, N: 200 kg N ha⁻¹, NZ1: 120 kg ha⁻¹ zeolite + 200 kg N ha⁻¹, NZ2: 200 kg ha⁻¹ zeolite + 200 kg N ha⁻¹. At the maize silking (R1 stage), soil samples were taken to determine the residual N (NO₃-N and N-NH₄) and plant samples were obtained to measure dry matter (DM) and N absorbed by the plant. The N use efficiency (NUE) was also evaluated in each treatment. Finally, a forced leaching was applied in all treatments. The results showed that the application of N fertilizer with lower rates of zeolites (NZ1) significantly increased the N absorbed by maize, dry matter and NUE compared to the N treatment. These results can be explained by the favourable effect of the zeolites on nitrogen mineralization and soil water retention. The higher absorbed N levels in NZ1 corresponded with a significant residual N decrease compared to the N treatment while the leached N remained the same. Nevertheless, when the applied zeolites rate was higher (NZ2), the absorbed N by maize was similar to the N treatment while the leached N increased significantly compared to the N and NZ1 treatments, thus showing a late release of N to the soil solution. These results suggest that the synchronization between the pattern of N release from the soil-fertilizer-zeolite system and the N absorption by maize depended on the zeolite rate. While in NZ1 such synchronization improved the performance of the nitrogen fertilizer, in the NZ2 treatment the retained N by the zeolites was not available to maize, being detected as leached N at the end of the experiment.

Key words. Natural zeolites, nitrate leaching, residual nitrate, nitrogen use efficiency.

RESUMEN

La eficiencia de uso del N en agroecosistemas es considerada baja principalmente a causa de las pérdidas atribuidas a procesos entre los cuales se cuenta la lixiviación de los nitratos. Dichas pérdidas podrían ser mitigadas por modificación de la matriz del suelo incorporando zeolitas naturales en las formulaciones con fertilizantes nitrogenados. El objetivo principal de este trabajo fue evaluar el efecto de las zeolitas naturales en formulaciones con fertilizantes nitrogenados sobre los niveles de N residual y lixiviado en un suelo cultivado con maíz. Se hipotetizó que la zeolita aplicada con el fertilizante nitrogenado, provocará la reducción de los niveles de N residual y lixiviado aunque también afectando la disponibilidad de N para la planta. Un ensayo en condiciones controladas fue realizado entre los meses de febrero y abril de 2009. Se sembró maíz (*Zea mays* L.) en macetas cuyo nivel de humedad fue mantenido en capacidad de campo. La zeolita y el fertilizante nitrogenado (Urea: [(NH₂)₂CO], sólida granulada, 46-0-0) fueron incorporados como mezcla física seca, al inicio del ensayo. Los tratamientos aplicados fueron T: testigo, Z1: 120 kg zeolita ha⁻¹, Z2: 200 kg zeolita ha⁻¹, N: 200 kg N ha⁻¹, NZ1: 120 kg zeolita ha⁻¹ + 200 kg N ha⁻¹, NZ2: 200 kg zeolita ha⁻¹ + 200 kg N ha⁻¹. En el estado de floración femenina (R1) se tomaron muestras de suelo para la determinación del N residual (N-NO₃ y N-NH₄) y planta para la cuantificación de la materia seca (MS) y el N absorbido. La eficiencia de uso de N (EUN) fue evaluada en cada tratamiento. Finalmente, se realizó una lixiviación forzada con el fin de cuantificar el N lixiviado. Los datos obtenidos muestran que la aplicación conjunta del fertilizante con la menor dosis de zeolita (NZ1) incrementó significativamente el nivel de N absorbido por el maíz, la materia seca y la EUN respecto del tratamiento N. Estos resultados se explican por el efecto favorable de las zeolitas sobre la mineralización de nitrógeno y la retención de humedad. El mayor nivel de N absorbido en NZ1 se correspondió con un descenso en el N residual significativamente inferior al tratamiento N mientras que el N lixiviado resultó similar. En cambio, cuando la dosis de zeolitas fue mayor (NZ2), el nivel de N absorbido por el maíz fue similar al del tratamiento N, mientras que el N lixiviado se incrementó significativamente respecto de los tratamientos N y NZ1 evidenciando una liberación más tardía del N a la solución del suelo. Estos resultados sugieren que la sincronización entre el patrón de liberación de N del sistema suelo-fertilizante-zeolita y el de absorción del maíz dependió de la dosis de zeolita que acompañó al fertilizante. Mientras que en NZ1 dicha sincronización mejoró la performance del fertilizante, en el tratamiento NZ2 el N retenido por las zeolitas no estuvo disponible para el maíz, siendo detectado como lixiviado al fin del experimento.

Palabras clave. Zeolitas, lixiviación de nitratos, nitratos residuales, eficiencia uso de N.

1 Instituto de Suelos, INTA Castelar, De los Reseros y las Cabañas s/n. Buenos Aires, Argentina.

2 Cátedra Fertilidad y Fertilizantes. Facultad de Agronomía-Universidad de Buenos Aires, Av. San Martín 4453 (1407). Buenos Aires, Argentina.

* Autor para correspondencia: gciveira@cniia.inta.gov.ar

INTRODUCCIÓN

La eficiencia en el uso del N (EUN) por los cultivos varía entre 33% y 50%, a causa de la fluctuación temporal y espacial de los nitratos en el perfil del suelo, entre otros factores (Collins *et al.*, 2007). Solo una parte del N del suelo es absorbido por las plantas mientras que el N residual que permanece a cosecha en las capas más profundas del perfil se considera una pérdida ya que no puede ser aprovechado por el cultivo (Thrikawala *et al.*, 1999; Hatch *et al.*, 2002). Debido a esto, la fertilización nitrogenada puede provocar contaminación de acuíferos por la lixiviación de los nitratos excedentes (Delgado *et al.*, 2000; Randall & Mulla, 2001). La presencia de nitratos en la solución del suelo predispone al proceso de lixiviación ante un evento pluviométrico que genere un volumen de agua percolante (Delgado *et al.*, 2000; Rimski Korsakov *et al.*, 2004; Costa *et al.*, 2004). Por lo tanto, elevadas dosis de N aplicadas a suelos permeables con balance hídrico positivo favorecen el proceso de lixiviación (Gehl *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2007). En las primeras etapas del cultivo, la desincronización entre la elevada oferta de N del fertilizante y los bajos requerimientos del cultivo puede aumentar el riesgo de contaminación de acuíferos, si el balance hídrico es muy positivo. En la Región Pampeana, se han informado incrementos en la concentración de nitratos susceptibles de lixiviación en cultivos cuando las dosis fueron excesivas y las precipitaciones elevadas (Costa *et al.*, 2002; Rimski-Korsakov *et al.*, 2004). La acumulación de nitratos en períodos secos seguida de lixiviación de los mismos en períodos húmedos fue observada en estos suelos (Rimski-Korsakov *et al.*, 2004).

La exploración de alternativas de mitigación de los efectos adversos derivados del uso de fertilizantes se viene realizando en todo el mundo con diversos resultados desde hace varios años (Delgado *et al.*, 2000). Por ejemplo, la utilización de fertilizantes de liberación lenta y controlada (ureas modificadas en su formulación) permite reducir la tasa de liberación de nitratos a partir de la urea. Otra alternativa para la mitigación de los impactos negativos de la lixiviación de nitratos es la incorporación de zeolitas naturales o clinoptilolitas (Zeolitas) a las formulaciones con fertilizantes nitrogenados (He *et al.*, 2002). La zeolita es un material aluminosilicatado ($[AlSi_5O_{12}Z_2](K_2, Na_2, Ca)(H_2O)_8$) de origen volcánico que posee alta capacidad de intercambio catiónico favoreciendo la retención de iones NH_4 y otros cationes provenientes del fertilizante y del suelo, de acuerdo a su granulometría (He *et al.*, 2008).

Se han identificado más de 50 tipos diferentes de minerales de zeolitas. En la Argentina, las zeolitas locales han mostrado buena aptitud para ser utilizadas con fines agrícolas. En formulaciones con urea la aplicación de zeolitas permitió reducir la dosis del fertilizante sin mermas en los rendimientos del trigo cultivado en un suelo Hapludol típico (Rodríguez & Giberti, 2008). Asimismo se informaron mejoras en la eficiencia en el uso del agua por el ryegrass en condiciones controladas (Rodríguez *et al.*, 2006) y la soja en campo (Rodríguez & Gatti, 2010).

La utilización de altas dosis de zeolitas naturales en suelos de textura arenosa y con alta disponibilidad hídrica redujo los niveles de NO_3 potencialmente lixiviables sin afectar el crecimiento vegetal, debido a la retención de N en su estructura (Huang y Petrovic, 1994; Ferguson y Pepper, 1987). Asimismo, pequeñas dosis de zeolitas como intercambiadores promovieron reducciones en los contenidos de NO_3 potencialmente lixiviables y aumentos en la absorción de N y los rendimientos de un cultivo de maíz creciendo en condiciones controladas (Perrin *et al.*, 1998). Sin embargo, otros estudios mostraron que la utilización de dosis crecientes de zeolitas y fertilizantes nitrogenados en situaciones de riego no limitante, no lograron reducir los niveles de NO_3 residuales y potencialmente lixiviables (Bigelow *et al.*, 2001; Tsadilas & Argyropoulos, 2006). Por otra parte, se informaron incrementos en las tasas de nitrificación y consecuentemente en los contenidos de NO_3 cuando se utilizaron zeolitas como sustratos, con y sin plantas (Gilloway *et al.*, 2003). Recientemente, Tarkalson & Ippolito (2010) demostraron que las concentraciones de NO_3 y NH_4 fueron afectadas por la aplicación de zeolitas aunque de manera errática, ya que solo algunas dosis produjeron aumentos de las concentraciones en el suelo y disminuyeron los niveles de NO_3 y NH_4 en los lixiviados. En síntesis, la efectividad de las zeolitas en la reducción de los niveles de N residual y lixiviable en los suelos fertilizados es un tema en discusión actualmente.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de las zeolitas naturales en formulaciones con un fertilizante nitrogenado sobre los niveles de N residual y lixiviado en un suelo cultivado con maíz. Se hipotetizó que la zeolita aplicada con el fertilizante nitrogenado, provocará la reducción de los niveles de N residual y lixiviado aunque también afectando la disponibilidad de N para la planta.

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción del ensayo en macetas

Un ensayo en condiciones controladas fue realizado entre los meses de febrero y abril de 2009. Semillas de maíz (*Zea mays* L.) fueron sembradas en macetas de 7 litros, las cuales contenían suelo de textura franca que fue mezclado con arena en una relación 6:3, para garantizar el drenaje del agua en toda la maceta durante el ensayo (Bigelow *et al.*, 2001; 2004). Las características del suelo se presentan en la Tabla 1. La humedad en las macetas fue mantenida en capacidad de campo mediante riegos periódicos con agua desionizada durante el experimento. El volumen de riego a aplicar en cada maceta fue determinado por la diferencia en peso entre el peso de la maceta en el momento del riego y el peso de la maceta fijado al inicio del experimento establecido en condiciones de capacidad de campo (Tsadilas & Argyropoulos, 2006). La zeolita elegida fue clasificada como cliptonilolita (Cp), siendo el tamaño de partícula de 0,4 mm. La zeolita y el fertilizante nitrogenado (Urea: $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}]$, granulada, 46-0-0) fueron aplicados en conjunto, como mezcla física seca, al inicio del ensayo previo a la siembra del maíz. En cada maceta, se colocaron tres semillas de maíz y luego de la emergencia se ralearon dos plántulas quedando una sola por maceta. Las dosis aplicadas se calcularon en base a la dosis por ha^{-1} estimada para condiciones de campo y fueron asignadas en forma completamente aleatorizada con cuatro repeticiones por tratamiento. Los tratamientos resultantes fueron T: testigo, Z1: 120 kg zeolita ha^{-1} , Z2: 200 kg zeolita ha^{-1} , N: 200 kg N-urea ha^{-1} NZ1: 120 kg zeolita ha^{-1} + 200 kg N-urea ha^{-1} , NZ2: 200 kg zeolita ha^{-1} + 200 kg N-urea ha^{-1} .

Tabla 1. Características del suelo utilizado en el ensayo.
Table 1. Characteristics of the soil used in the experiment.

Datos iniciales del suelo	
CO %	1,50
Nt g kg^{-1}	1,6
P mg kg^{-1}	10
Arena %	60
Limo %	20
Arcilla %	18
pH	6
CIC $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$	18,80
$\text{NO}_3\text{-N } \text{mg kg}^{-1}$ (0-10 cm)	104,32
$\text{NO}_3\text{-N } \text{mg kg}^{-1}$ (10-30 cm)	87,10
Humedad g g^{-1} (0-10 cm)	20
Humedad g g^{-1} (10-30 cm)	18

Nt: Nitrógeno total.

CIC: capacidad de intercambio catiónico.

Análisis en suelo y en lixiviados

En el estado de floración femenina (R1) se tomaron muestras de suelo de todos los tratamientos en las profundidades 0-10 y 10-30 cm. El muestreo se realizó con un sacabocados de 2 cm de diámetro con el cual se extrajo una muestra compuesta de 40 g aproximadamente de cuatro porciones del suelo en ambas profundidades. En cada uno de los tratamientos se analizó el contenido de N-NO_3 mediante colorimetría (Daniel & Marban, 1989) y el contenido de NH_4 intercambiable (Kempers, 1974). En el estado de R1, se realizó una lixiviación forzada agregando al suelo un nivel de agua equivalente al doble del volumen de riego que se utilizó durante el ensayo para mantener las plantas en capacidad de campo (Bigelow *et al.*, 2004; Leggo, 2000). Debajo de las macetas se colocaron bolsas plásticas para recoger, luego de transcurridas 24 hs, los lixiviados correspondientes a cada tratamiento. Posteriormente se procedió a analizar los contenidos de NO_3 y NH_4 en cada uno de los lixiviados recogidos.

Análisis de las plantas

Las plantas de maíz fueron cosechadas en el estado de floración femenina (R1) y secadas en estufa a 60 °C. En las mismas se midieron los siguientes parámetros: peso de las plantas o materia seca (g maceta^{-1}) y N absorbido en planta mediante el método de Kjeldhal modificado. Con los datos obtenidos se calculó para cada maceta la eficiencia del uso del nitrógeno (EUN: g de materia seca vegetal por g N disponible) (Barbieri *et al.*, 2001)

Análisis estadístico

Los datos obtenidos fueron analizados aplicando estadísticas descriptivas, ANOVA (análisis de la varianza) y el Test de Tukey para separación de medias ($p < 0,05$).

RESULTADOS

N residual

Los contenidos de nitratos y amonio residuales medidos en los suelos al fin del ensayo fueron significativamente afectados por los tratamientos aplicados (Fig. 1). El agregado del fertilizante nitrogenado incrementó significativamente el nivel de nitratos residuales en ambas profundidades muestreadas. La incorporación conjunta de fertilizante y zeolita (NZ1 y NZ2) redujo el contenido de nitratos respecto del tratamiento N en ambas profundidades evidenciándose diferencias significativas entre dosis de zeolitas. Mientras NZ1 redujo los niveles de NO_3 en un 50%

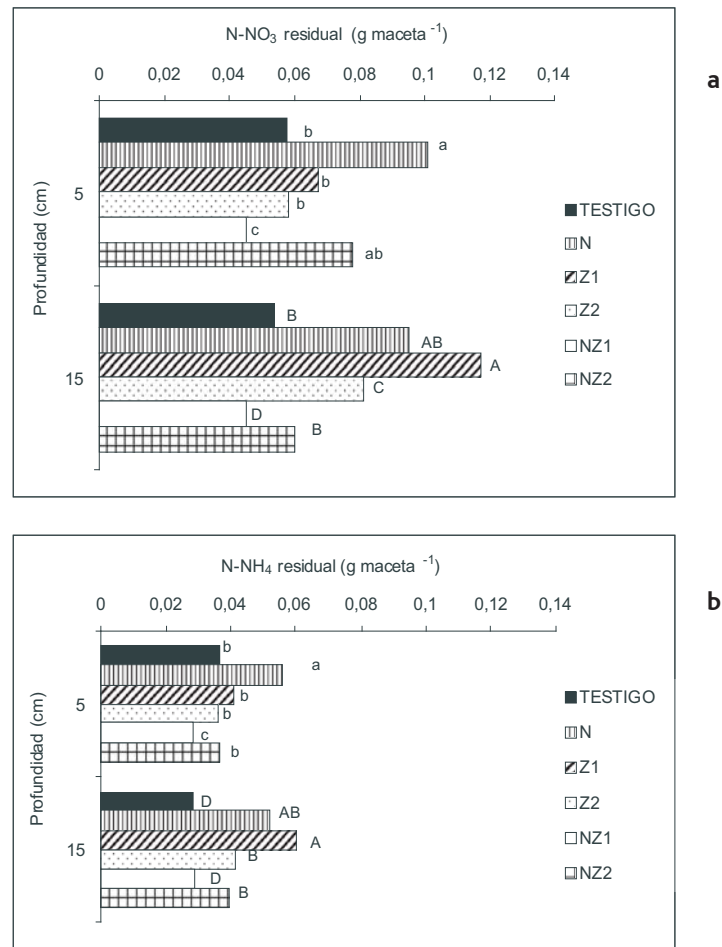


Figura 1 a) Contenido de N-NO₃ (mg kg⁻¹) para cada una de las profundidades (0-10cm y 10-30cm) en floración femenina del maíz R1, b) Contenido N-NH₄ intercambiable (m/kg) para cada una de las profundidades (0-10cm y 10-30cm) en floración femenina del maíz R1. (Letras minúsculas difieren en la profundidad 0-10 cm, letras mayúsculas difieren en la profundidad de 10-30 cm).

Figure 1 a). NO₃-N content (mg / kg) for each of the depths (0-10cm and 10-30cm) at the R1 silking stage. B) Exchangeable N-NH₄ content (m / kg) for each of the depths (0-10cm and 10-30cm) at the R1 silking stage. Different letters indicate significant differences ($\alpha = 0.05$) according to the Tukey mean separation test.

aproximadamente en comparación al tratamiento N, NZ2 lo hizo en un 30 y 40% aproximadamente en las profundidades 0- 10 cm y 10-30 cm, respectivamente. Por otra parte, el efecto de la aplicación de zeolitas sin el fertilizante (Z1 y Z2) sobre los nitratos residuales dependió de la profundidad considerada y la dosis aplicada. En el estrato 0-10 cm, los tratamientos Z1 y Z2 mostraron valores similares al testigo. En cambio, en el estrato 10-30 cm ambas dosis de zeolitas provocaron aumentos en los nitratos residuales significativamente superiores al testigo, observándose efecto de dosis. De modo que la aplicación de zeolitas sola aumentó los niveles de NO₃ residuales en 50 y 30%

aproximadamente con respecto al testigo en los tratamientos Z1 y Z2, respectivamente.

Siguiendo una tendencia similar a los nitratos residuales, los niveles de NH₄ residuales fueron incrementados significativamente por la aplicación del fertilizante nitrogenado en ambas profundidades. Asimismo, el agregado de zeolitas junto al fertilizante redujo significativamente los niveles de amonio residuales en ambas profundidades, observándose efecto de dosis, excepto para el tratamiento NZ2 en la segunda profundidad (10-30 cm). En el estrato superficial del suelo (0-10 cm) los niveles de NH₄ residuales disminuyeron entre un 50 y un 40% aproximadamente

en NZ1 y NZ2, respectivamente, en comparación con el tratamiento N. En el estrato 10-30 cm los niveles de NH_4 residuales fueron incrementados significativamente con respecto al testigo por la aplicación de zeolita sola en una proporción del 80 y 25% aproximadamente en los tratamientos Z1 y Z2, respectivamente.

Nlixiviado

La aplicación del fertilizante nitrogenado incrementó 1,5 veces el nivel de nitratos y amonio cuantificados en los lixiviados respecto del testigo (Fig. 2). Asimismo, la aplicación de zeolitas junto con el fertilizante incrementó en un 50% el nivel de nitratos y amonio de los lixiviados respecto del tratamiento fertilizado con N. No se detectaron diferencias significativas en los niveles de NO_3 y NH_4 entre dosis de zeolitas en su aplicación sola o en conjunto con el fertilizante. La aplicación de zeolitas solas incrementaron los contenidos de NO_3 en un 50% y 100% en relación al tratamiento con N solo y al testigo, respectivamente. Por otra parte, los contenidos de NH_4 en los lixiviados resultaron un 30% y un 80% superiores a los tratamientos con N y testigo, respectivamente.

Los volúmenes lixiviados variaron en función de los tratamientos aplicados. Existieron diferencias significativas en los volúmenes de agua lixiviados entre tratamien-

tos (Tabla 3). La incorporación de zeolita sola redujo el volumen de agua lixiviada en aproximadamente 190 mL respecto del testigo. La aplicación en conjunto con el fertilizante disminuyó los volúmenes de agua pero solo para el tratamiento con la máxima dosis (NZ2) en comparación con el tratamiento N.

N absorbido, materia seca y eficiencia de uso de N

La aplicación del fertilizante aumentó significativamente la materia seca total en un 11%, respecto del tratamiento testigo (Tabla 2). El agregado de zeolitas incrementó significativamente la materia seca total respecto del testigo solamente en los tratamientos NZ1 y NZ2. El incremento en materia seca fue de un 12% en el tratamiento NZ2 y de un 25% en el NZ1. Los tratamientos Z1 y Z2 no presentaron diferencias significativas en la materia seca con respecto al testigo.

El N absorbido fue significativamente incrementado por la aplicación de N como fertilizante desde 1,23 a 1,77 gN/maceta (Fig. 3 a). Los valores de N absorbido se mantuvieron similares al testigo en los tratamientos con zeolita sola. La incorporación de zeolitas junto al fertilizante incrementó el nivel de N absorbido respecto del testigo en ambas dosis y del tratamiento N (NZ1 y NZ2) evidenciándose diferencia entre ellas. Existieron diferencias significativas en la

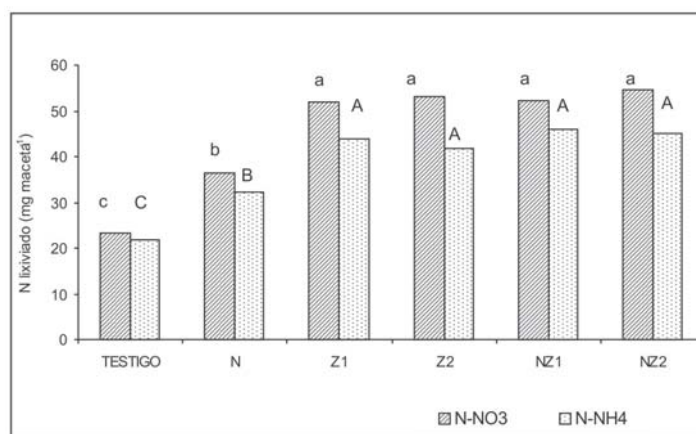


Figura 2. Contenido de nitratos y amonio intercambiable en los lixiviados a cosecha.

Letras distintas indican diferencias significativas ($\alpha < 0,05$) según el test de Tukey de separación de medias. Letras mayúsculas indican diferencias entre datos de amonio, letras minúsculas indican diferencias entre datos de nitratos.

Figure 2. Nitrate and exchangeable ammonium content in the leachate at harvest. Different letters indicate significant differences ($\alpha < 0.05$) according to the Tukey mean separation test. Capital letters indicate differences between ammonium data, lowercase letters indicate differences between nitrate data.

Tabla 2. Materia seca aérea y eficiencia de uso de N en cada uno de los tratamientos.
Table 2. Above-ground dry matter and N use efficiency in each treatment.

Tratamientos	Materia seca aérea (g maceta ⁻¹)	EUN(g planta/g N maceta)
TESTIGO	55,70 c	26,28 b
N	62,55 b	20,42 c
Z1	56,47 c	28,14 a
Z2	57,15 c	28,67 a
NZ1	70,10 a	26,97 ab
NZ2	62,47 b	24,42 b
<i>p</i>	0,02	0,021

Letras diferentes indican diferencias significativas ($\alpha=0,05$) según el Test de Tukey de separación de medias.

Different letters indicate significant differences ($\alpha= 0.05$) according to the Tukey mean separation test.

concentración de N en planta entre el tratamiento NZ1 y N. El tratamiento con agregado de zeolitas presentó mayor concentración de N en planta.

El tratamiento N mostró el menor valor de EUN mientras que el resto de los tratamientos resultaron significativamente superiores, siendo NZ1, Z1 y Z2 los valores más altos (Tabla 2).

DISCUSIÓN

La fertilización nitrogenada aumentó el nivel de N residual mientras que la incorporación de zeolitas junto con el fertilizante disminuyó dicho nivel en ambas profundidades estudiadas coincidiendo con Huang & Petrovic (1994). En cambio, la adición de zeolita sola no redujo los niveles de nitratos residuales respecto del testigo en la profundidad superior (Fig. 1). En este sentido, las zeolitas podrían ejercer un efecto mayor en el suelo en presencia del fertilizante nitrogenado y cuando las partículas de ambos

materiales están en contacto cercano, es decir, en la capa superficial donde se aplicaron las dosis de zeolitas y urea. De esta manera, se observó que las zeolitas presentaron una mayor interacción con el N proveniente del fertilizante y menor interacción con el N proveniente de la mineralización (Perrin *et al.*, 1998; Tarkalson & Ippólito, 2010; Malekian *et al.*, 2011).

El contenido de N residual (NH_4 y NO_3) en suelos fue disminuido por el agregado de zeolitas junto con el fertilizante en ambos estratos (0-10 cm. y 10-30 cm). En cambio, el agregado de zeolita sola mantuvo invariable el amonio y nitrato en el estrato superficial y logró su aumento en el estrato inferior. Este último resultado, sustenta el criterio de aumento progresivo en la absorción de NH_4 en los sitios de intercambio de las zeolitas cuando son aplicadas en los suelos (Tarkalson & Ippólito, 2010; Gilloway *et al.*, 2003). Las zeolitas protegen el NH_4 en sus partículas de manera interna y externa, reduciendo el efecto de las bacterias nitrificadoras sobre estas fuentes nitrogenadas (Fig. 1). Nuestros resultados sugieren que los nitratos

Tabla 3. Contenido de agua en el suelo (CAS), pH, CIC y volumen total lixiviado en cada uno de los tratamientos.

Table 3. Soil water content (CAS); pH, CEC and total leachate volume in each treatment.

Tratamientos	CAS % (0-30 cm)	pH (0-30 cm)	CIC (meq l ⁻¹)	Volumen lixiviado (ml)
Testigo	28,86 b	7,29 a	10,01 a	450 a
N	20,90 c	7,15 a	9,98 a	268,75 b
Z1	34,65 a	6,41 b	10,21 a	269,70 b
Z2	38,51 a	6,61 b	10,03 a	275 b
NZ1	37,72 a	6,45 b	10,04 a	318,75 b
NZ2	36,83 a	6,70 ab	9,98 a	150 c

Letras diferentes indican diferencias significativas ($\alpha=0,05$) según el Test de Tukey de separación de medias.

Different letters indicate significant differences ($\alpha= 0.05$) according to the Tukey mean separation test.

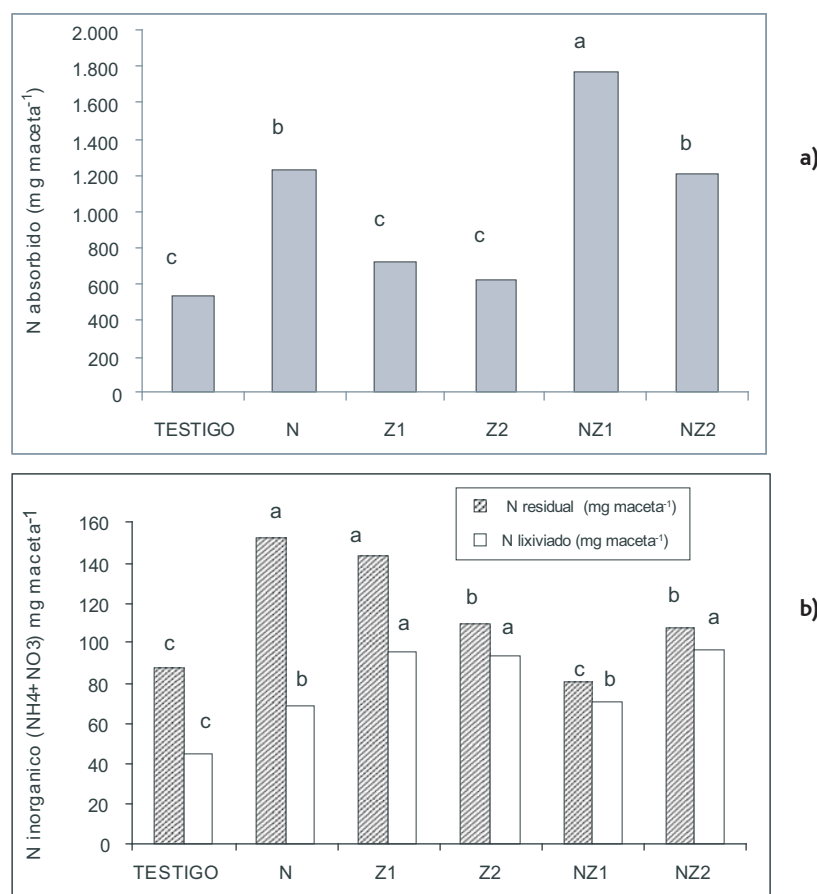


Figura 3. Destinos del N en cada uno de los tratamientos. Destinos del N en cada uno de los tratamientos: a) Nitrógeno absorbido (mg maceta^{-1}) b) Nitrógeno residual (NH_4 y NO_3) (mg maceta^{-1}) y Nitrógeno lixiviado (NH_4 y NO_3) (mg maceta^{-1}). Letras diferentes indican diferencias significativas al 0,05 según el Test de Tukey de separación de medias.

Figure 3. N distribution in each treatment: a) Nitrogen uptake (mg pot^{-1}); b) residual nitrogen (NH_4 y NO_3) (mg pot^{-1}) and leached N (NH_4 y NO_3) (mg pot^{-1}). Different letters within depths indicate significant differences at an $\alpha = 0,05$ according to the Tukey mean separation test.

también permanecieron en mayor proporción en el suelo debido a su asociación con las zeolitas para ser lixiviados más adelante (Fig. 2; Fig. 3). Por otro lado, las raíces en los suelos con zeolitas estuvieron expuestas a mayor disponibilidad de N y contenido de agua en el suelo (CAS) comparado con el tratamiento testigo, resultando en una mayor EUN final (Tabla 2) (Malekian *et al.*, 2011).

En el estadio R1, los contenidos de NO_3 y NH_4 intercambiable resultaron muy inferiores a los iniciales, en razón de la absorción de N por el cultivo. Se pudo observar que la adición de zeolitas en conjunto con el fertilizante redujo los niveles de NO_3 residuales en los suelos comparado con el tratamiento con urea, debido probablemente a un aumento en la interacción con el N liberado desde el fertili-

zante (Malekian *et al.*, 2011). El N inorgánico proveniente de la materia orgánica posee un tiempo de mineralización que depende de varias condiciones. Luego de liberarse el NH_4 desde la materia orgánica al suelo, por la acción de los microorganismos, este recién puede ser retenido en las partículas de zeolitas. Este periodo es mucho mayor que el que ocurre en la con-versión de NH_4 a NO_3 desde la urea (Gilloway *et al.*, 2003; Leggo, 2000).

La disminución del pH debido a la aplicación de las zeolitas, demostró un efecto de las mismas sobre la concentración de protones en el suelo. En este sentido, la adición de zeolitas pudo haber afectado al intercambio de protones (Tabla 3). Por lo tanto, las zeolitas al cambiar el medio pudieron haber afectado al intercambio de NH_4 , este

proceso podría haber perdurado al menos durante el período ocupado por el cultivo (Khitome *et al.*, 1998).

Dado que el NH_4 es un ión muy inestable en el suelo, los niveles en los lixiviados fueron inferiores a los de NO_3 . Por otro lado, probablemente el NH_4 pudo haber sido absorbido en los sitios de intercambio de la fracción mineral y/o de las zeolitas, lo cual no permitió que estuviera rápidamente disponible para ser lixiviado (Fig. 3b). En este sentido, se ha demostrado que las zeolitas son altamente selectivas del ion NH_4 y también incrementan su absorción en suelos que presentan aumentos en el pH de 4 a 7. Esta mayor capacidad de retención del ion amonio puede ser debido tanto a la formación de nuevos sitios de absorción como a la disminución de la competencia con otros iones (Khitome *et al.*, 1998). En nuestro experimento, el agregado de zeolitas disminuyó los valores de pH en los suelos lo que pudo haber aumentado los niveles de amonio disponibles en la solución, los cuales fueron factibles de ser lixiviados. Asimismo, la aplicación de zeolitas junto con el fertilizante incrementó los niveles de nitratos y amonio de los lixiviados respecto del tratamiento fertilizado con N. En este sentido, ha sido documentado el efecto de las zeolitas sobre la actividad de los microorganismos del suelo. En algunos trabajos se informaron aumentos en la biomasa y actividad microbiana, lo que pudo estar asociado a una mayor nitrificación y amonificación, anulando o disminuyendo el efecto de las zeolitas en la retención del amonio en sus partículas (Gilloway *et al.*, 2003).

Si bien la incorporación de zeolitas en el suelo aumentó los contenidos de amonio y nitratos en los lixiviados respecto del testigo y del tratamiento con fertilizante nitrogenado; este aumento no fue proporcional a la dosis de zeolitas utilizadas (Fig. 3), en coincidencia con lo observado por Tarkalson & Ippólito (2010). La adsorción y desorción de NH_4 desde las zeolitas se produce a causa del intercambio catiónico y la difusión. Las zeolitas presentan un gran volumen de poros, los que usualmente están ocupados por moléculas de agua y cationes (He *et al.*, 2002). La aplicación de zeolitas incrementó el volumen de agua retenida en los suelos en comparación con el testigo, lo que también se vio reflejado en el menor volumen de lixiviados (Tabla 3). Esto pudo deberse al efecto que tienen las zeolitas en la prevención de la desecación de los suelos y en la mejora de la disponibilidad de nutrientes para las plantas como lo han informado varios autores (Leggo, 2000; Bigelow *et al.*, 2001; 2004). Asimismo, en condiciones controladas la presencia de zeolita disminuyó los reque-

rimientos de riego en 11,2% respecto del testigo, optimizando el uso del agua aplicada (Rodríguez *et al.*, 2006). Del mismo modo, la incorporación de zeolitas a un suelo Hapludol típico aumentó la retención de agua y su disponibilidad para la soja que mejoró el aprovechamiento de los nutrientes disponibles (Rodríguez & Gatti, 2010).

Estos efectos positivos propios de las zeolitas (incremento en la mineralización de N y en la retención de agua) explican los incrementos en la absorción de N, en la materia seca y también en la EUN en el tratamiento NZ1.

Se ha demostrado que los cationes ocluidos en los poros de las zeolitas pueden liberarse lentamente a la solución del suelo, aunque solo una fracción del total puede ser removida por el agua percolante y la solución del suelo (Park & Komarneni, 1997). Si bien la adsorción de cationes pudo proveer una cantidad adicional de amonio y nutrientes, cuándo estos fueron no limitantes, como en los tratamientos NZ1 y NZ2, esto también pudo causar una lenta liberación de los mismos, una mayor disponibilidad total para el cultivo pero finalmente causar mayores pérdidas por lixiviación (Fig. 3b).

La aplicación conjunta de N y Z en su dosis menor produjo la máxima disminución de N residual y la mayor absorción de N en planta respecto del resto de los tratamientos (Fig. 3a y b). Los niveles de N residual y N lixiviado del tratamiento N respecto de NZ1 pudieron deberse a la existencia de un tiempo de retención del N inorgánico en las zeolitas, luego del cual los nitratos fueron lixiviados por el agua de drenaje. La adición de zeolita sola originó una acumulación significativa de N residual en el suelo proveniente de la mineralización de la materia orgánica. Este cambio en la disponibilidad de N, que se ha observado en suelos cuando se incorporaron las zeolitas, pudo haber sido debido al incremento en la velocidad de la nitrificación y amonificación, resultando en mayores niveles de N (Gilloway *et al.*, 2003). Además, se observaron aumentos en el N absorbido y en la EUN, que se explican por el efecto de las zeolitas en el aumento en los niveles de N durante el ciclo del cultivo mejorando su disponibilidad en comparación con el testigo (Ahmed *et al.*, 2008). Este efecto fue sugerido recientemente por Tarkalson & Ippólito (2010) quienes observaron que ciertas dosis de zeolitas resultaron en mayores retenciones del N inorgánico en los suelos, lo cual sería la razón de cambios en las concentraciones de NO_3 y NH_4 residuales y en los lixiviados (Fig. 3). Además, estudios previos mostraron que una adecuada relación de NO_3 y NH_4 en la solución del suelo, lo cual se

puede obtener con la aplicación de zeolitas, puede aumentar el crecimiento de los cultivos, en mayor medida que el NO_3 aplicado como única forma de N (Maleckian *et al.*, 2011).

La aplicación de zeolitas redujo los niveles de N residuales aunque a mayores dosis probablemente aumentó la lixiviación a expensas de la absorción por parte del cultivo (Fig. 3). Asimismo, la retención de N en el suelo, en los tratamientos con zeolitas, pudo haber sido luego transportada por el agua de los lixiviados durante el período de lixiviación forzada en la etapa final del cultivo. En este sentido se pudo observar una desincronización entre el período de máxima absorción y máxima disponibilidad del N, generando excedentes que fueron detectados en los lixiviados. Por otra parte, las mayores concentraciones finales de N en los lixiviados en los tratamientos con zeolitas también pudieron deberse a un efecto en la estimulación de la mineralización de N orgánico como fuera documentado por Gilloway *et al.* (2003) (Fig. 3).

Los mayores contenidos de NH_4 observados en suelos tratados con zeolitas durante las distintas etapas del cultivo estarían lixivándose también en forma de NO_3 . Estos resultados reflejan un patrón de pérdida de amonio y nitrato desde las zeolitas, sugiriendo que podría existir un tiempo de efectividad de la unión amonio y zeolitas. Seguidamente, se puede producir la desorción de NH_4 a la solución del suelo (Leggo *et al.*, 2000; Inglezakis *et al.*, 2004). Por el contrario, en la dosis de 120 kg ha^{-1} zeolitas y urea, el agregado de zeolitas aumentó la adsorción de NH_4 en el suelo y logró retenerlo durante la etapa de máxima absorción del cultivo, favoreciendo en consecuencia el uso de N por el maíz. Por lo tanto, la adsorción de amonio por las zeolitas puede ser una acción completamente reversible como lo demostraron Park *et al.* (2005). No obstante, hasta el momento ha sido difícil predecir la absorción y desorción de amonio desde las zeolitas naturales (Leggo, 2000; Tarkalson & Ippólito, 2010). Según nuestros resultados, un exceso en las dosis y un desfasaje en el momento de aplicación de las zeolitas pueden llevar a la desincronización en los ciclos de adsorción y de desorción de NH_4 lo que generaría mayores niveles de NO_3 perdidos en los lixiviados, dado que el N no estaría disponible en el momento de mayor requerimiento del maíz.

En este trabajo, la aplicación de zeolitas en conjunto con el fertilizante en la proporción del tratamiento NZ1 favoreció la absorción de N, mejoró la EUN por el maíz y disminuyó los niveles de nitratos residuales. Mejoras en la absorción de N y en las eficiencias de uso de N debido

al agregado de zeolitas, en presencia o ausencia de fertilizantes nitrogenados, también fueron observadas por varios autores tanto en el cultivo de maíz como en otros cultivos (Maleckian *et al.*, 2011; Tsadilas & Argyropoulos, 2006). Los datos de la presente investigación permitieron detectar una dosis óptima de zeolitas para ser aplicada en conjunto con el fertilizante.

CONCLUSIONES

El análisis de la información recogida permitió demostrar que la eficiencia de las zeolitas como mitigadoras de las pérdidas de N del suelo y el fertilizante dependió de la dosis de zeolita aplicada confirmándose la existencia de un patrón temporal de retención y liberación de N de las zeolitas al suelo. Los resultados mostraron que el agregado de zeolitas en dosis óptimas como la del tratamiento NZ1 permite mejorar la EUN del fertilizante incrementando significativamente la producción de biomasa y reduciendo notablemente los niveles de N residual.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, OH; A Hussin; HMH Ahmad; AA Rahim & NM Majid. 2008. Enhancing the urea-N use efficiency in maize (*Zea mays*) cultivation on acid soils amended with zeolite and TSP. *The Scientific World Journal* 8, pp. 394-399
- Barbieri, PA; H Sainz Rosas, HE Echeverría & FH Andrade 2001. Eficiencia de uso de nitrógeno en maíz bajo siembra directa en función de la distancia entre hileras y la disponibilidad de nitrógeno. Séptimo Congreso Nacional de maíz Pergamino, noviembre de 2001.
- Bigelow, CA; DC Bowman & D Keith Cassel. 2001. Nitrogen leaching in sand-based rootzones amended with inorganic soil amendments and sphagnum peat. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 126(1): 151-156.
- Bigelow, CA; DC Bowman & KD Cassel. 2004. Physical properties of three sand size classes amended with inorganic materials of Sphagnum peat moss for putting green rootzones. *Crop Sci* 44: 900-907.
- Collins, HP; JA Delgado; AK Alva & RF Follet. 2007. Use of nitrogen-15 isotopic techniques to estimate nitrogen cycling from a mustard cover crop to potatoes. *Agron. J.* 99: 27-35.
- Daniel, P & L Marban. 1989. Adaptación de un método espectrofotométrico reductivo para la determinación de nitratos. *Boletín AAC* 58: 3-8
- Delgado, JA; RF Follet & MJ Shaffer. 2000. Simulation of nitrate-nitrogen dynamics for cropping systems with different rooting depths. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1050-1054.
- Ferguson, GA & IL Pepper. 1987. Ammonium retention in sand amended with clinoptilolite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 231-234.

- Gehl, RJ; JP Schmidt; LR Stone; AJ Schlegel & GA Clark. 2005. In situ measurements of nitrate leaching implicate poor nitrogen and irrigation management on sandy soils. *J. Environ. Qual.* 34: 2243-2254.
- Gilloway, RL; RW Weaver; DW Ming & JE Gruener. 2003. Nitrification in a zeoponic substrate. *Plant Soil* 256: 371-378.
- Hatch, D; K Goulding & D Murphy. 2002. Nitrogen. In: PM Haygarth & SC Jarvis (eds.), Agriculture, hydrology, and water quality (pp. 7-28). New York, NY: CABI Publishing.
- He, ZL; DV Calvert; AK Alva; YC Li & DJ Banks. 2002. Clinoptilolite zeolite and cellulose amendments to reduce ammonia volatilization in a calcareous sandy soil. *Plant soil* 247: 253-260.
- He, N; M Xe; & Y Ding. 2008. Computational study on IM-5 zeolite: What its preferential location of Al and proton sitin? *Microporus mesoporus Mater* 11: 551-559.
- Huang, ZT & AM Petrovic. 1994. Clinoptilolite zeolite influence on nitrate leaching and nitrogen use efficiency in simulated sand-based golf greens. *J. Environ. Qual.* 23: 1190-1194.
- Infostat, 2002. Infostat versión 1.1. Manual del usuario. Grupo Infostat, FCA. Universidad Nacional de Córdoba. Príma Edición. Editorial Brujas, Argentina.
- Inglezakis, V; M Loizidou & H Grigoropoulou. 2004. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *J. Colloid Interface Sci.* 275: 570-576.
- Kempers, AJ. 1974. Determination of sub-microquantities of ammonium and nitrates in soils with fenol, sodium nitroprusside and hypochlorite. *Geoderma* 12: 201-206.
- Khitome, MJ; W Paul; LM Lavkulich & AA Bomke. 1998. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by natural zeolite clinoptilolite. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 62: 622-629.
- Leggo, P. 2000. An investigation of plant growth in an organo-zeolitic substrate and its ecological significance. *Plant Soil* 219: 135-146.
- Malekian, R; J Abedi-Koupai & SS Eslamian. 2011. Influences of clinoptilolite and surfactant-modified clinoptilolite zeolite on nitrate leaching and plant growth. *JH Mater.* 185: 970-976.
- Mumpton, FA. 1999. La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry Proc. Natl. Acad. Sci. USA Vol. 96, pp. 3463-3470, Colloquium Paper.
- Park, M; JS Kim; CL Choi; JE Kim; NH Heo; S Komarneni & J Choi. 2005. Characteristics of nitrogen release from synthetic zeolite Na-P1 occluding NH_4NO_3 . *J. Controll. Rel.* 106: 44-50.
- Perrin, TS; DT Drost; JL Boettinger & JM Norton. 1998. Ammonium-loaded clinoptilolite : A slow-release nitrogen fertilizer for sweet corn. *J. Plant Nut.* 21: 515-530.
- Petrovic, AM & J Wasiura. 1997. Stability of inorganic amendments of sand root zones. p. 134. In: 1997 annual meeting abstracts, Anaheim, CA. 26-30 ASA, CSSA, and SSSA.
- Randall, GW & DJ Mulla. 2001. Nitrate Nitrogen in surface waters as influenced by climatic conditions and agricultural practices. *J. Environ. Qual.* 30: 337-334.
- Rimski Korsakov, H; G Rubio & RS Lavado. 2004. Potential nitrate losses under different agricultural practices in the Pampas Region, Argentina. *Agric. Water Manage.* 65: 83-94.
- Rodríguez, MB & V Giberti. 2008. Aplicación conjunta de urea y zeolitas en un Hapludol típico bajo cultivo de trigo. Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, San Luis .CD-R XXI.
- Rodríguez, MB; S Clement; M Marelli; L Rafaelli & G Panizza. 2006. Aptitud agronómica de sustratos formulados con turba y zeolita procedentes del noroeste argentino. XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. En actas: 79.
- Rodríguez, MB & JP Gatti. 2010. Zeolitas como mejoradoras de la respuesta de la soja a los residuos de feedlot. XXI Congreso Arg de la Ciencia del suelo, Rosario. En CD.
- Tarkalson, DD & J Ippolito. 2010. Clinoptilolite Zeolite influence on inorganic Nitrogen in Silt Loam and Sandy agricultural soils. *Soil Science* 175: 357-362.
- Thrikawala, S; A Weersink; G Kachanoski & G Fox.1999. Economic feasibility of variable-rate technology for nitrogen on corn. *Am. J. Agric. Econ.* 81: 914-927.
- Tsadilas, CD & G Argyropoulos. 2006. Effect of clinoptilolite addition to soil on wheat yield and nitrogen uptake Comm. *Soil Sci. Plant Anal.* 37: 2691-2699.