

MOVILIDAD EDAFICA DE HUMATOS DE HIERRO Y ZINC

J. Patricio Miravé y Gustavo A. Orioli (1)

Cátedra de Nutrición Mineral y Relación Suelo-Planta, Departamento de Agronomía,
CERZOS, Universidad Nacional del Sur, (8000) Bahía Blanca, Argentina

RESUMEN

Se determinó la movilidad de Fe^{59} y Zn^{65} acomplejados por ácidos húmicos, por medio de cromatografía en capa fina usando suelo como fase fija. Se analizaron el efecto de pH, de distintos líquidos desarrolladores, de la destrucción de la materia orgánica de la fase fija y de la descalcificación de la misma. La movilidad del Fe-AH y Zn-AH se comparó con las de FeSO_4 , ZnCl_2 , FeEDTA y ZnEDTA. Los resultados obtenidos permiten concluir que si bien ambos micronutrientes tienen un escaso movimiento cuando están acomplejados por los ácidos húmicos, éste es importante en términos de nutrición mineral de plantas. Los movimientos de Fe^{59} y Zn^{65} se incrementaron notoriamente con la alcalinización del medio y con la destrucción de la materia orgánica del suelo.

Palabras claves: hierro, zinc, ácidos húmicos, movilidad, nutrición, cromatografía.

IRON AND ZINC HUMATE MOBILITY IN SOILS

ABSTRACT

Soil mobility of Fe^{59} and Zn^{65} bounded to humic acid (Fe - AH and Zn - AH) was measured by a thin layer chromatography method with soil as immobile phase. The effects of pH, different solutions as mobile phase, and destruction of organic matter and descalcification of soil were studied. The results were compared with FeSO_4 , ZnCl_2 , FeEDTA and ZnEDTA mobilities. Even though both micronutrients had low soil mobility when were bounded to humic acid, the formation of the complex could be important from a nutritional point of view. The soil mobility of Zn - AH and Fe - AH increased when the soil pH was alkalized or the organic matter destroyed.

Key words: iron, zinc, humic acid, mobility, nutrition, chromatography.

(1) Becario e investigador del CONICET respectivamente.

Ciencia del Suelo - Volumen Nº2 - 1986

INTRODUCCION

Los minerales que se disuelven por meteorización liberan metales que en su mayor parte precipitan como óxidos e hidróxidos de numerosos nutrientes absorbidos por las plantas en cantidades pequeñas (Fe, Cu, Zn, etc.), determina que la formación de complejos solubles y poco solubles de esos micronutrientes sean importantes en la disponibilidad de esos cationes para las plantas (Hodgson, 1963 y Allison, 1973).

La habilidad de la materia orgánica, principalmente la de los ácidos húmico y fúlvico, para formar estos complejos químicos es conocida, aunque muchos de ellos son insolubles y por lo tanto poco disponibles (Schnitzer y Khan, 1978 y Stevenson, 1982). La proporción existente entre el ión libre y el ion acompañado en la solución del suelo, varía en diferentes suelos y es función del pH, potencial redox, contenido de agua, actividad de las distintas especies químicas, etc. (Lindsay, 1979).

Dado que la movilidad y el transporte de nutrientes a través de los perfiles edáficos tienen una gran importancia en la nutrición mineral, el objetivo de este trabajo fue determinar la movilidad que tienen los micronutrientes Zn y Fe acompañados por sustancias húmicas.

MATERIALES Y METODOS

Las sustancias húmicas fueron obtenidas del horizonte A₁ de un suelo Argiudol típico extraído de la Estación Experimental Agropecuaria de Balcarce (INTA). El horizonte muestreado contenía un 5,5% de materia orgánica, la textura era franca y el pH fue de 5,9. Se utilizó el método de extracción y purificación desarrollado por Lakatos *et al* (1977), y modificado por Lobartini *et al* (1982). Los humatos de Fe y Zn (Fe-AH y Zn-AH, respectivamente) se prepararon utilizando resinas de intercambio iónico débilmente ácido tipo carboxilo (Amberlite IRC 50), saturadas con el catión respectivo. Tanto Fe⁵⁹ como Zn⁶⁵ fueron agregados como trazadores a las respectivas soluciones, obteniéndose así los materiales Fe⁵⁹-AH y Zn⁶⁵-AH.

Para la determinación de la movilidad edáfica de los micronutrientes Fe y Zn, se empleó el método básico desarrollado por Helling y Turner (1968), que consiste en una cromatografía en capa fina (TLC) con suelo como fase fija. Sobre placas de vidrio de

TLC (de 20 por 10 cm) se extendió el mismo suelo utilizado en la extracción de ácidos húmicos. Previamente el suelo fue disgregado y tamizado a través de una criba de 0.15 mm, para luego preparar una suspensión en agua. Se aplicó sobre las placas con un aplicador de TLC, logrando así una capa de grosor uniforme. Dos líneas horizontales fueron trazadas a 3 y 13 cm, respectivamente, desde la base de las placas, determinando los 10 cm de desarrollo de los cromatogramas respectivos.

El grosor de la capa fina de la muestra de suelo y el volumen de las siembras realizadas fueron previamente probados y se determinó si variaciones de estos factores causaban diferencias en los resultados. No se encontraron diferencias para los cuatro grosores probados (0,25; 0,50; 1,00 y 2,00 mm) ni para los cuatro volúmenes de siembra (25; 50; 100 y 200 μ l). Por facilidades metodológicas se eligió trabajar con un grosor de la capa fina de 0,50 mm y un volumen de siembra de 100 μ l.

Las soluciones de los sulfatos y sales de EDTA de Fe⁵⁹ y Zn⁶⁵ usadas en las siembras, tuvieron una concentración 0,02 N, y los Fe⁵⁹-AH y Zn⁶⁵-AH contuvieron 10 mg ml⁻¹ de AH y 130 y 200 ppm de Fe y Zn respectivamente. Una vez desarrolladas las cromatografías ascendentes, se secaron a temperatura ambiente, y se dividieron los 10 cm en diez sectores a temperatura ambiente, y se dividieron los 10 cm en diez sectores de 1 cm de altura y 2,5 cm de ancho. Cada sector se colocó en tubos de radioinmunoensayo (RIA), y se midió la actividad que presentaban en un espectrofotómetro Alfa nuclear Modelo MOS con cristal de centelleo de pozo NaI/Tl 2 x 2.

Los líquidos desarrolladores utilizados tuvieron una concentración de 0,02 N para el caso de Na-EDTA, Na-citrato, Na₂SO₄ y NaCl. La materia orgánica del suelo se destruyó con tratamientos con agua oxigenada, y el pH del suelo y de los líquidos desarrolladores se ajustaron por medio de tratamientos de NaOH 1 N.

RESULTADOS

Los resultados presentados en la Tabla N° 1 muestran la gran influencia que tiene la forma química sobre las movilidades del Fe y el Zn. En efecto, el Fe⁵⁹ del sulfato y el Zn⁶⁵ del cloruro se movilizaron desde el punto de aplicación hasta un Rf de 0,2. Por otro lado, las siembras de Fe⁵⁹-EDTA y Zn⁶⁵-EDTA desa-

TABLA N° 1. Movilidad del Fe⁵⁹ y del Zn⁶⁵ en suelos con agua como líquido desarrollador. Los valores presentados están expresados como porcentaje de la actividad total medida.

| Rf | Fe ⁵⁹ SO ₄ | Fe ⁵⁹ EDTA | Fe ⁵⁹ -AH | Zn ⁶⁵ Cl | Zn ⁶⁵ EDTA | Zn ⁶⁵ -AH |
|-----|----------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| 0,1 | 77,3 | 39,2 | 98,5 | 82,8 | 11,0 | 97,0 |
| 0,2 | 22,0 | 2,2 | 0,5 | 17,1 | 3,9 | 1,7 |
| 0,3 | 0,6 | 0,9 | 0,1 | 0,1 | 2,7 | 0,9 |
| 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,0 | 0,0 | 2,3 | 0,2 |
| 0,5 | 0,0 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | 2,1 | 0,1 |
| 0,6 | 0,0 | 1,7 | 0,3 | 0,0 | 2,6 | 0,1 |
| 0,7 | 0,0 | 14,0 | 0,3 | 0,0 | 5,1 | 0,0 |
| 0,8 | 0,0 | 38,8 | 0,2 | 0,0 | 22,4 | 0,0 |
| 0,9 | 0,0 | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 41,6 | 0,0 |
| 1,0 | 0,0 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 6,3 | 0,0 |

TABLA N° 2. Influencia de distintos líquidos desarrolladores sobre la movilidad de Fe⁵⁹-AH y Zn⁶⁵-AH. Los resultados son expresados como porcentaje de la actividad total media.

| Líquidos desarrolladores | | | | | | | | |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Rf | Na-citrato | | Na-EDTA | | Na ₂ SO ₄ | | NaCl | |
| | Fe ⁵⁹ -AH | Zn ⁶⁵ -AH | Fe ⁵⁹ -AH | Zn ⁶⁵ -AH | Fe ⁵⁹ -AH | Zn ⁶⁵ -AH | Fe ⁵⁹ -AH | Zn ⁶⁵ -AH |
| 0,1 | 63,7 | 50,7 | 27,5 | 22,4 | 95,7 | 86,9 | 99,0 | 68,1 |
| 0,2 | 9,9 | 39,3 | 3,2 | 6,9 | 0,7 | 12,2 | 0,2 | 31,2 |
| 0,3 | 6,5 | 4,0 | 5,5 | 6,9 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,5 |
| 0,4 | 6,8 | 2,2 | 10,1 | 8,1 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| 0,5 | 6,1 | 1,5 | 10,8 | 9,9 | 0,7 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| 0,6 | 3,8 | 1,1 | 11,9 | 10,2 | 0,5 | 0,1 | 0,2 | 0,0 |
| 0,7 | 1,8 | 0,7 | 15,2 | 9,8 | 1,1 | 0,2 | 0,2 | 0,0 |
| 0,8 | 1,2 | 0,3 | 15,5 | 10,4 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | 0,1 |
| 0,9 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 9,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 6,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

rollaron un cromatograma con un frente bien definido y con altas movilidades. El frente de Fe⁵⁹ llegó a un Rf de 0,8, movilizándose un 60%. El frente de Zn⁶⁵ alcanzó un Rf de 0,9, movilizándose un 90% del total sembrado.

Es de destacar que las cantidades móviles de Zn acomplejadas al humato fueron mucho mayores que las de Fe. Un 3% del Zn⁶⁵ se movió alcanzando valores de Rf entre 0,2 y 0,4, lo que representa el doble de las cantidades de Fe⁵⁹ que se movilizaron en los cromatogramas de Fe⁵⁹-AH.

El estudio de la influencia de los líquidos desarrolladores sobre la movilidad de Fe y Zn (Tabla N° 2),

mostró el efecto positivo de los agentes quelantes probados. En cambio, en los cromatogramas desarrollados con Na₂SO₄ y NaCl no se observaron diferencias respecto a los desarrollados con agua como líquido desarrollador. El Na-EDTA y el Na-citrato permitieron que tanto el Fe como el Zn se movilizaran hasta un Rf de 0,8.

Cuando se destruyó la materia orgánica del suelo, los resultados mostraron un aumento en la movilidad de los micronutrientes y una distribución de los mismos a lo largo de todo el perfil cromatográfico (Tabla N° 3)

Al alcalinizar el medio fijo (suelo) y la solución de-

TABLA Nº 3. Influencia de la destrucción de la materia orgánica, de la descalcificación y de la alcalinización del medio sobre la movilidad del Fe⁵⁹ y del Zn⁶⁵. Los valores son porcentajes de la actividad total media.

| Rf | Suelo sin M. O. | | Suelo descalcificado | | pH 8 | | pH 9 | | pH 10 | |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Fe ⁵⁹ -AH | Zn ⁶⁵ -AH |
| 0.1 | 62.7 | 52.0 | 97.0 | 94.3 | 80.8 | 90.4 | 73.7 | 84.5 | 55.9 | 67.2 |
| 0.2 | 29.1 | 32.0 | 1.6 | 4.1 | 16.2 | 9.4 | 12.1 | 14.0 | 19.0 | 25.4 |
| 0.3 | 6.9 | 13.1 | 0.1 | 0.6 | 1.4 | 0.1 | 6.4 | 0.5 | 11.2 | 4.9 |
| 0.4 | 0.4 | 2.5 | 0.1 | 0.4 | 1.0 | 0.0 | 3.0 | 0.3 | 8.5 | 0.7 |
| 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 1.9 | 0.2 | 2.9 | 0.5 |
| 0.6 | 0.4 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 1.4 | 0.2 | 1.4 | 0.6 |
| 0.7 | 0.2 | 0.0 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 1.0 | 0.2 | 0.8 | 0.4 |
| 0.8 | 0.0 | 0.1 | 0.8 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.4 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |
| 0.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 |
| 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

sarrolladora, se determinó un incremento en las movilidades de Zn⁶⁵-AH y Fe⁵⁹-AH (Tabla Nº 3). El incremento de las movilidades de Fe⁵⁹-AH fue muy superior a los valores que se determinaron en los cromatogramas de Zn⁶⁵-AH.

Cuando el suelo fue descalcificado previamente a su aplicación sobre las placas de vidrio, se observaron mayores movilidades de Zn⁶⁵-AH, pero el efecto fue más débil para Fe⁵⁹-AH. Los valores, sin embargo, son muy próximos a los mostrados por los cromatogramas desarrollados con suelos sin tratar (ver Tabla Nº 1 y 3).

DISCUSION

Es importante destacar que mientras las sales inorgánicas y de EDTA, son molecularmente iguales y homogéneas, los humatos incluyen un rango amplio de pesos moleculares, con diferentes composiciones químicas y también con diferencias cuantitativas en los grupos funcionales que participan activamente en la quelación de cationes (Schnitzer y Khan, 1972 y Stevenson, 1982).

Mientras que el Fe y el Zn de las sales inorgánicas fue retenido por el suelo en muy corta distancia debido a una rápida interacción con las arcillas y la materia orgánica del suelo, el Fe⁵⁹-EDTA y el Zn⁶⁵-EDTA desarrollaron cromatogramas con frentes bien definidos a valores de Rf muy elevados (0,8 y 0,9 respectivamente), lo que se explica por la escasa interacción con la fase fija (suelo) y la afinidad del agente quelante con el catión acomplejado.

Del análisis de los cromatogramas de Fe⁵⁹-AH y Zn⁶⁵-AH, surge la presencia de un escaso transporte

de los micronutrientes a distancia, producto de la existencia de fracciones húmicas con cierta movilidad en el suelo. Esto se ve corroborado por los resultados de la Tabla Nº 3, ya que al alcalinizar el suelo y las soluciones desarrolladoras se encontró un gran incremento en la movilidad de los micronutrientes Fe y Zn, como consecuencia de una desagregación y cambio de estructura de las sustancias húmicas (Schnitzer, 1980 y Gosh y Schnitzer, 1980). Así, moléculas con menor peso molecular aumentan su movilidad y transportan a los micronutrientes, los que no podrían transportarse en forma libre debido a la marcada reducción en la solubilidad de sus sales por efecto de altos pH (Lindsay, 1979).

La habilidad del citrato y del EDTA para desplazar a los micronutrientes de la fracción humato (bajo log k) y acomplejarlos, aumentando así las respectivas movilidades, contribuye a demostrar la importancia de la materia orgánica en la nutrición mineral de los vegetales. Como reservorio de nutrientes, que al no estar necesariamente indisponibles, o por lo menos más disponibles que los presentes en otras fracciones edáficas, son entregados a la solución del suelo en forma lenta y en proporciones menores. Como fuente directa de nutrientes actuarían fracciones que permiten la absorción de nutrientes por las raíces, ya que al quelatar al nutriente con una fuerza química relativamente pequeña permite el desplazamiento por otros agentes químicos excretados por la planta o por microorganismos.

El aumento de movilidad de Fe⁵⁹-AH y Zn⁶⁵-AH en suelos sin materia orgánica se interpreta como una indicación de una menor interacción entre las arcillas y ciertas fracciones húmicas y también define la importancia de la materia orgánica en la movilidad de esos metales en suelos.

REFERENCIAS

- Allison, F. E., 1973. Soil Organic Matter and its Role in Crop Production. Developments in Soil Science 3. Elsevier Scien. Pub. Co., Amsterdam.
- Ghosh, K. y M. Schnitzer, 1980. Macromolecular Structures of Humic Substances. Soil Sci. 129: 266-276.
- Helling, C. S. y B. C. Turner, 1968. Pesticide mobility: Determination by soil thin layer chromatography. Science 162: 562-563.
- Lakatos, B. J.; J. Meisel y G. Mady, 1977. Biopolymer-metal complex systems. I. Experiments for the preparation of high purity peat humic substances and their metal complexes. Acta Agron. Hung. 26: 258-271.
- Lindsay, W. S., 1979. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, New York, USA.
- Lobartini, J. C.; N. R. Curvetto y G. A. Orioli, 1982. Labelling of humic acids with radioiodine. Int. J. Appl. Radiot. Isot. 33: 1331-1334.
- Kononova, M. M., 1966. Soil Organic Matter. Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Pergamon Press, Oxford.
- Hodgson, J. F., 1963. Chemistry of the micronutrient elements in soil. Adv. Agron. 15: 119-159.
- Schnitzer, M. y S. U. Khan, 1978. Soil Organic Matter. Development in Soil Science 8. Elsevier Scien. Pub. Co. Amsterdam.
- Schnitzer, M., 1980. Effect of low pH on the Chemical Structure and Reactions of Humic Substances. En T. C. Hutchinson y M. Hayas (Ed.), Effects of Acid Precipitation of Terrestrial Ecosystems, 203-222. Plenum Publishing Corporation, USA.
- Stevenson, F. J., 1982. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, USA.