

# FOSFORO ORGANICO EN SUELOS VOLCANICOS DE CHILE<sup>1</sup>

## Organic phosphorus in Chilean volcanic soils

Fernando Borie B.<sup>2</sup> y José Miguel Barea N.<sup>3</sup>

### SUMMARY

Total P was determined in 17 samples from volcanic soils of Southern Chile. Samples were taken both from uncultivated and cultivated (usually wheat) plots. The levels of total P were high, specially in Rfo Bueno, Osorno and Purranque soils. Fertilizer P accumulates markedly, particularly in Metrenco and Loncoche soils.

Organic-P was determined by applying two different methods: Mehta *et al* (1954) and Steward and Oades (1972), that incorporates ultrasonic-dispersion. The method of Mehta *et al* produced a considerable hydrolytic effect and therefore the Steward and Oades' method is recommended for these soils, but introducing some slight modifications. Organic-P accounted for approximately 50% of total-P in all the samples, and the ratio humic-P/fulvic-P fluctuated between 1.2 and 19.

The C/P ratios of the isolated humic acids were higher than 20; this help to support the hypothesis that the forms of organic-P found would preferentially include high molecular weight compounds, of the type HA-P and HA-Al-P, HA being a polyfunctional macromolecule.

### INTRODUCCION

La importancia del fósforo en nutrición vegetal es doblemente crítica ya que, además de su efecto *per se*, se sabe que de su adecuado aporte depende la absorción por parte del vegetal de otros elementos esenciales, como son el nitrógeno y ciertos micronutrientes.

Existen innumerables trabajos relacionados con las formas y cantidad del P inorgánico (Pi) en los suelos; sin embargo, bastante menos información se dispone en lo referente a la cuantía y especies orgánicas de este elemento.

En general, la naturaleza química de al menos la mitad del P orgánico (Po) en el suelo permanece desconocida (Anderson y Malcolm, 1974; Cosgrove, 1977; Kowalenko, 1978). Los compuestos que han sido identificados con mayor exactitud son los inositol fosfatos (fitatos), fosfolípidos (Chae y Lowe, 1980) y

ácidos nucleicos (Anderson, 1967), así como también existen evidencias de la presencia de pequeñas cantidades de fosfoproteínas (Anderson, 1967; Dalal, 1977), azúcar-fosfato (Omotoso y Wild, 1970; Cheschire y Anderson, 1975), vitaminas y ácidos teicoicos (Kowalenko, 1978).

Se pueden visualizar claramente dos causales por las cuales se ha mantenido al Po en un plano de menor importancia con respecto al Pi. Por una parte, el desconocimiento que se observaba, hasta hace unos años atrás, del papel que juega el Po en la nutrición fosfatada de los vegetales y, por otra y probablemente causante de ese desconocimiento, la carencia de métodos analíticos confiables, tanto para la caracterización de las diferentes formas de Po como para la cuantía del mismo.

Exceptuando el método de Anderson y Black (1965), que utiliza C activo, no existe un método directo para la determinación del Po, por lo que, generalmente, se determina en forma indirecta, por diferencia entre el P total (Pt) y el Pi. Existen dos procedimientos indirectos, por ignición y por extracción.

En el procedimiento por ignición, el Po corresponde al incremento en el Pi que puede extraerse, posterior

<sup>1</sup> Recepción de originales: 22 de julio de 1982.

<sup>2</sup> Fac. de Ciencias Básicas y Farmacéuticas, U. de Chile. Actualmente: Dpto. Ciencias Químicas, F. Ingeniería, U. de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

<sup>3</sup> C.S.I.C. Estación Experimental del Zaidín. Granada-España.

a una destrucción por ignición, de los materiales orgánicos. En este tipo de método, la muestra se calienta a temperatura lo suficientemente elevada para desprender el Po de las moléculas de las cuales forma parte. Estos métodos varían, ya sea por la temperatura de ignición, o bien, en el extractante ácido utilizado. Así, se tiene el procedimiento de Legg y Black (1955), a 250° C; Saunders y Williams (1955), a 550° C; Walker-Adams (1958), y más recientemente, el llamado LTA (low temperature ashing), que utiliza oxígeno "excitado" y una temperatura de 160° C (Williams y otros, 1970). Sin embargo, Dormaar y Webster (1963) postulan que hay efectos negativos en ambas zonas de temperatura. Las altas temperaturas incrementan la insolubilidad del Pi y favorecen la volatilización del fósforo liberado a partir de formas orgánicas; las bajas temperaturas resultan en combustión incompleta y/o en alta capacidad de fijación por óxidos de Fe y Al. De otra parte, el procedimiento LTA, que aparecía más ventajoso debido a la menor temperatura de combustión, no produce oxidación completa de la materia orgánica y cambia la extractabilidad del Pi. Debido a estas razones, la estimación del Po por estos procedimientos se traduce en un error por exceso, especialmente a altas temperaturas (Ipinmidum, 1973). Como consecuencia de lo anterior, la atención se ha centrado en la determinación del Po utilizando técnicas por extracción.

En efecto, en los métodos por extracción, Po es la diferencia entre Pt y Pi, en un extracto de suelo, determinado antes y después de un proceso oxidativo de la materia orgánica del extracto. Generalmente, sólo una alícuota del extracto es destruida (por digestión con oxidantes enérgicos o por fusión con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para la determinación y así es posible obtener información cuali y cuantitativa sobre la constitución del extracto, siendo más ventajosa, por tanto, que las técnicas por ignición. En términos cuantitativos, el extractante más efectivo para el Po del suelo es aquél que remueve la máxima cantidad con un mínimo efecto hidrolítico.

El NaOH es el agente extractante más efectivo para Po en suelos y generalmente la extracción es mayor cuando se remueven previamente cationes polivalentes (Jackman y Black, 1951; Black y Goring, 1953; Mehta y otros, 1954; Saunders y Williams, 1955; Anderson, 1960; Bornemisza, 1966). Las principales diferencias entre esos métodos radican en los pretratamientos: mientras algunos utilizan pretratamientos con ácidos más bien concentrados (Mehta y otros, 1954; Kaila y Virtanen, 1955; Kaila, 1962; Greb y Olsen, 1967), otros, los menos, usan ácidos diluidos (Saunders y Williams, 1955; Saunders, 1959). Existen otros métodos de extracción, que tratan de evitar al máximo la hidrólisis de fosfatos lábiles (Anderson, 1960; Harrap, 1963; Dormaar y Webster, 1963).

Entre otros métodos de extracción que se han propuesto, están la extracción con 8-hidroxiquinoleína (Boswall y De Long, 1959), bicarbonato de sodio (Mac Lean, 1965), ácidos fluorhídrico y clorhídrico (0,1 N) y resinas de intercambio (Bremner y Ho, 1962), acetyl acetona, conjuntamente con dispersión ultrasónica (Halstead, Anderson y Scott, 1966), resinas quelantes (Thomas y Bowman, 1966), mezcla de HCL-HF-TiCl<sub>4</sub>-cupferrón (Tinsley y Ozavasci, 1974), etc. Todos estos métodos no parecen tener ninguna ventaja, suficientemente probada, sobre la efectividad extractiva del NaOH, pero logran evitar la hidrólisis de fosfatos orgánicos lábiles. Finalmente, Steward y Oades (1972), describen un método de extracción con NaOH y ultrasonido, técnica muy atractiva por lo sencilla y capaz de adaptarse a ensayos de rutina y, lo que es más importante, que parece minimizar los efectos hidrolíticos sobre el Po, por lo reducido del tiempo de extracción.

En Chile, prácticamente no existe información publicada relacionada con el contenido de Po en suelos volcánicos, a excepción del trabajo realizado por Schalscha y Thumann en 1973.

El objetivo del presente trabajo consiste en determinar, en suelos de origen volcánico, el contenido de P total y orgánico que poseen, utilizando para ello dos métodos de extracción, el de Steward y Oades (1972) y el de Mehta y otros (1954), que clásicamente es considerado como el método de "referencia".

## MATERIALES Y METODOS

Las muestras consideradas corresponden al horizonte superficial (0-20 cm) y se recolectaron en la primavera de 1978, en la zona comprendida entre Los Angeles y Puerto Montt. En algunos lugares se recolectó, además, suelo bajo cultivo (generalmente trigo).

El pH se determinó sobre pasta de saturación en agua y el C orgánico por el método de combustión seca (Black, 1965). El P disponible se determinó mediante el método Bray Kurtz 2, que utiliza como solución extractante mezcla de HCl 0,1 N y NH<sub>4</sub>F 0,03 N. El Pt se determinó mediante el método Dick y Tabatabai (1977), basado en la oxidación con hipobromito de los materiales orgánicos. En términos generales, el método consiste en pesar exactamente una cantidad de, aproximadamente, 100 mg de suelo tamizado por tamiz de 100 mallas, agregar solución de NaBrO recién preparada y calentar en baño de arena, durante 60 minutos, a 260-280° C. Se agrega HCOOH, agua destilada y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N, se lleva a volumen y, en una alícuota, se determina P por el método sulfomolibdico-ácido ascórbico (Dick y Tabatabai, 1977). El Po se determinó mediante dos procedimientos:

a) Método de Mehta y otros (1954): las etapas de extracción del Po fueron las mismas que el método original, pero la oxidación de la materia orgánica con  $\text{HClO}_4$  fue reemplazada por digestión con  $\text{NaBrO}$  (Figura 1). Lecitina e inositolfosfatos (fitatos) de Ca, Fe y Al se sometieron al mismo método de extracción, para determinar el grado de hidrólisis producido por los reactivos y condiciones que preconiza este procedimiento.

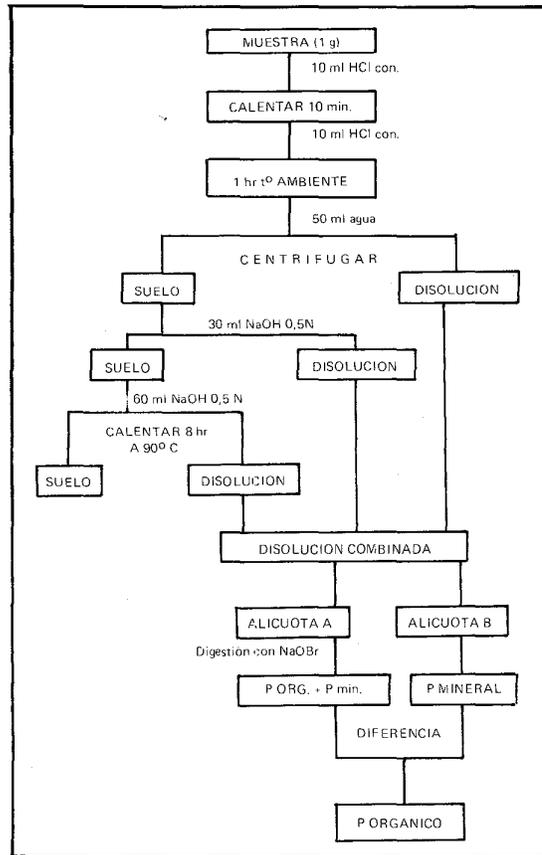


FIGURA 1. Esquema del método de Mehta y otros para determinar fósforo orgánico.

FIGURE 1. Sketch of the Mehta et al method for the determination of organic phosphorus.

b) Método de Steward y Oades (1972) modificado: en todos los suelos estudiados se determinó  $P_o$  por este procedimiento. Se hizo un pre-tratamiento con  $\text{HCl}$  1 N a 1 g de suelo y sobre el residuo se realizaron extracciones sucesivas con  $\text{NaOH}$  0,5 N y ultrasonido por tiempos reducidos (3 min), para evitar la hidrólisis de  $P_o$ . Debido a que los andisoles son suelos con alto contenido de materia orgánica, la segunda y tercera extracción se realizaron

con  $\text{NaOH}$  0,5 N y ultrasonido, en vez de  $\text{NaOH}$  0,1 N, como plantea el método original (Figura 2).

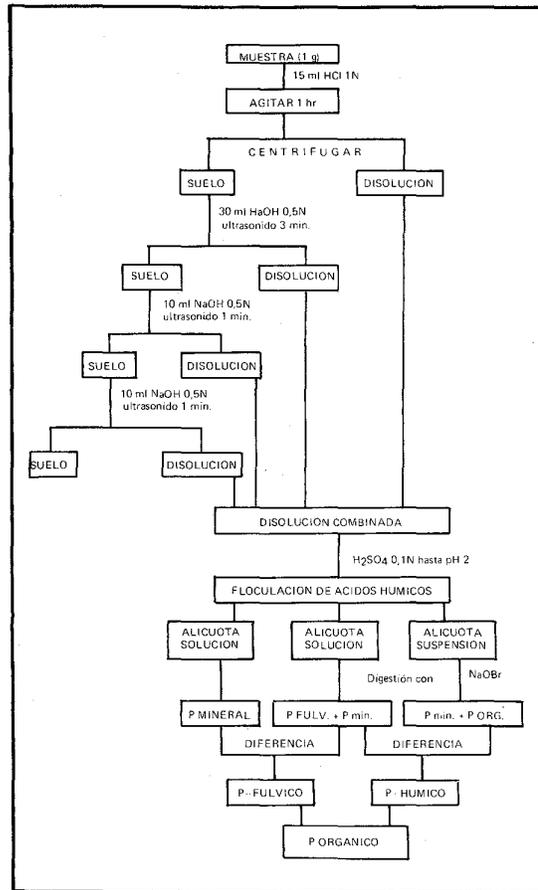


FIGURA 2. Esquema del método de Steward y Oades modificado para la determinación de  $P$  orgánico y sus fracciones.

FIGURE 2. Sketch of the Steward/Oades method (modified) for the determination of  $P$  organic and its fractions.

Aprovechando este método, también fue posible determinar el  $P$  asociado a los ácidos húmicos y fúlvicos (Figura 2). Después de destruir la materia orgánica con la solución de  $\text{NaOBr}$  en caliente, se agrega  $\text{HCOOH}$ , agua y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N tal como lo describe Dick y Tabatabai (1977) y se determina el  $P$  mediante el método sulfomolibdico-ácido ascórbico.

La capacidad de retención de agua (C.R.A.) se determinó hasta el punto de escurrimiento de muestra seca del suelo (Zunino y otros, 1982a). El contenido de nitrógeno se determinó por combustión seca en Nitrómetro Coleman 29-A.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Algunas características químicas de los suelos en estudio pueden visualizarse en los cuadros 1 y 2, para Andisoles no cultivados y sometidos a cultivo, respectivamente. Al comparar suelos homólogos, se observa que, en la mayor parte de los suelos cultivados, el contenido de C orgánico es mayor que en los correspondientes sin cultivar. El incremento del contenido de material orgánico se debe, al parecer, a tres razones fundamentales, basadas principalmente en la actividad bioquímica que poseen estos suelos volcánicos: a) presencia de actinomicetes y hongos productores de macromoléculas orgánicas, tipo ácidos húmicos y ligninas (Zunino y otros, 1982a; Zunino y otros, 1982c), y cuya capacidad de síntesis de macromoléculas polifuncionales se ha medido en ensayos de laboratorio, mediante la adición al suelo de substancias orgánicas simples marcadas con C<sup>14</sup> (Zunino y otros, 1982b; Martin y otros, 1982); b) baja tasa de mineralización del C en estos suelos (Schaeffer y otros, 1971; Tejeda y Gogan, 1970; Borie, 1981); y c) elevada actividad enzimática (Borie, 1981; Borie y Fuentealba, 1982), especialmente de polifenoloxidasas (M. Aguilera, comunicación personal), enzima que participa activamente en la formación de humus (Skujins, 1978). No obstante estos resultados, la acumulación de C orgánico en suelos de origen volcánico sometidos a cultivo es materia que requiere de un mayor y más amplio es-

### CUADRO 1. Características de los suelos derivados de cenizas volcánicas estudiados, sin cultivar

TABLE 1. Characteristics of the soils derived from volcanic ashes under study, with no cultivation

Suelo	C orgánico o/o	pH	C.R.A. o/o	N o/o
Corte Alto	5,7	5,3	200	—
Arrayán	4,6	6,4	170	0,45
Loncoche	5,5	5,1	160	—
Malihue	5,9	5,7	175	0,52
Osorno	5,8	5,3	188	0,85
Osorno 2	7,3	5,6	120	0,87
San Pablo	5,0	5,3	191	0,55
Victoria	6,4	6,0	160	0,61
Victoria 3	6,0	5,3	83	—
Puerto Octay	6,5	6,1	100	0,52
Metrenco	4,9	5,0	168	0,61
Puerto Varas	9,6	4,7	188	—
Purranque	9,3	4,9	116	0,84
Lican Ray	8,5	5,1	106	0,60
Río Bueno	6,5	4,9	116	0,47
Lastarria	6,9	4,9	85	0,94
Collipulli	1,8	5,3	90	—

C orgánico : por combustión seca.  
 pH : medido a pasta de saturación.  
 C.R.A. : capacidad de retención de agua, determinada según Zunino y otros (1982a).  
 N : volumétricamente en analizador de N.

tudio, especialmente su relación con los constituyentes minerales de estos suelos.

### CUADRO 2. Características de los suelos derivados de cenizas volcánicas estudiados, bajo cultivo

TABLE 2. Characteristics of the soils derived from volcanic ashes under study, with cultivation

Suelo	Cultivo	C orgánico o/o	pH	C.R.A. o/o
Corte Alto	Trébol	7,6	5,3	198
Arrayán	Pradera	4,6	6,4	166
Loncoche	Trigo	6,0	5,2	150
Malihue	Trigo	6,3	4,8	197
Osorno	Pradera	6,5	5,3	183
Osorno 2	Pradera	7,7	5,2	131
San Pablo	Trigo	6,0	5,6	188
Victoria	Trébol	7,7	5,0	150
Victoria 3	Trigo	5,8	5,2	90
Puerto Varas	Trigo	9,8	4,9	208
Metrenco	Trigo	5,8	4,6	160
Purranque	Trigo	9,2	4,8	116
Lican Ray	Trigo	8,0	5,6	102
Río Bueno	Trigo	4,7	4,8	116

C orgánico : por combustión seca.  
 pH : medido a pasta de saturación.  
 C.R.A. : capacidad de retención de agua, determinada según Zunino y otros (1982a).

Los resultados de las determinaciones correspondientes a Pt de los suelos en estudio, que se exponen en el Cuadro 3, ponen de manifiesto que la cantidad de este elemento es elevada, especialmente en los suelos Río Bueno, Osorno, San Pablo y Purranque. El suelo Collipulli, en cambio, suelo rojo-arcilloso, presenta niveles bastante disminuidos con respecto al resto de los suelos. En el mismo cuadro aparece el contenido de Pt de los suelos homólogos bajo cultivo. Si se comparan los valores de Pt y se parte del supuesto que el material parental es edáficamente similar en los suelos sin cultivar y bajo cultivo, se puede deducir que las diferencias se deberían exclusivamente a efectos de los fertilizantes agregados, los que en algunos suelos, como Metrenco y Loncoche, son extraordinariamente marcados. Este estudio, llevado a cabo en suelos escogidos al azar, pone una vez más en evidencia la acusada capacidad de fijación de P que poseen los suelos de origen volcánico y la necesidad de implementar estudios sistemáticos tendientes a determinar el valor residual de los fertilizantes fosforados agregados a estos suelos.

El contenido de Po de los suelos estudiados, determinado mediante dos técnicas analíticas de extracción, aparece tabulado en el Cuadro 4. Aunque no todo el P, expresado como Po, es de naturaleza orgánica en sentido estricto, como lo son los inositol fosfatos, ácidos nucleicos o fosfolípidos, se mantendrá esta deno-

**CUADRO 3. Contenido de fósforo total (Pt) y asimilable (Pas) en los suelos derivados de cenizas volcánicas estudiados**

**TABLE 3. Total (Pt) and assimilable (Pas) phosphorus in the soils derived from volcanic ashes under study**

Suelo	Cultivado		Sin cultivar	
	Pt (ppm)	Pas (ppm)	Pt (ppm)	Pas (ppm)
Corte Alto	2387	19	1513	3
Arrayán	1982	47	1562	4
Loncoche	3102	37	1503	5
Malihue	1724	13	1542	17
Osorno	3560	73	3000	20
Osorno 2	2768	60	2380	27
San Pablo	3074	29	2812	26
Victoria	2380	12	1950	5
Puerto Varas	2175	49	1371	6
Metrenco	4011	165	2135	9
Purranque	2975	54	2990	26
Río Bueno	3561	32	3243	41
Victoria 3	1422	12	1150	9
Lastarria	—	—	1538	12
Puerto Octay	—	—	1126	3
Lican Ray	2224	14	1773	17
Collipulli	—	—	770	8

Pt : según Dick y Tabatabai (1977).

Pas: según Bray—Kurtz—2.

minación a lo largo de la discusión, queriendo designar como tal a todo aquel P con estructura definida, como también al P asociado de alguna manera con la materia orgánica. Los resultados indican la presencia de formas orgánicas de P sobre el 50% del Pt, en todos los suelos de acuerdo al método de Steward y Oades (1972), y cantidades sensiblemente inferiores, al utilizar el método de Mehta y otros (1954), el que es señalado normalmente como método de "referencia" (Saunders y Williams, 1955; Anderson, 1960; Mac Lean, 1965; Bornemisza e Igue, 1967). El método de Mehta y otros (1954), por los reactivos y las condiciones de tiempo y temperatura utilizadas, es susceptible de entregar valores por defecto, al producir hidrólisis de ésteres fosfóricos. En efecto, se ha comprobado que ácidos y álcalis, concentrados y durante prolongado tiempo de contacto, producen hidrólisis de ácidos nucleicos (Anderson, 1967) y ruptura de enlaces en los fosfatos organo-minerales (Levesque, 1969; Sinha, 1971; Kowalenko, 1978). Por otra parte, el inositol fosfato sufre hidrólisis, del 47 y 35%, cuando se le somete durante 6 hr a calentamiento con HCl 5 N y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 N, respectivamente (Anderson, 1967). Finalmente, Bornemisza e Igue (1967) informan haber obtenido un promedio de 13,5% de hidrólisis, al utilizar fitina como patrón interno en la determinación de Po, en suelos alofánicos de Costa Rica, por medio del método de Mehta y otros (1954).

**CUADRO 4. Contenido de fósforo en los suelos volcánicos estudiados, determinado por dos procedimientos**

**TABLE 4. Phosphorus content of the volcanic soils under study, determined by two methods**

Suelo	Cultivado				Sin cultivar			
	S.O. (ppm)	o/o Pt	M. (ppm)	o/o Pt	S.O. (ppm)	o/o Pt	M. (ppm)	o/o Pt
Corte Alto	1257	53	830	35	835	55	670	44
Arrayán	1057	53	780	39	1150	74	854	55
Loncoche	1290	42	596	19	723	48	432	29
Malihue	1280	74	721	42	973	63	707	46
Osorno	2384	67	1602	45	2159	72	1650	55
San Pablo	1879	61	1072	35	1729	61	688	25
Victoria	1409	59	740	31	1063	55	662	34
Victoria 3	870	61	453	32	650	57	478	42
Puerto Varas	1560	72	814	37	1040	76	835	61
Metrenco	3197	80	1150	29	1145	54	742	35
Purranque	2012	68	—	—	2375	79	—	—
Lican Ray	1734	78	—	—	1383	78	—	—
Río Bueno	2220	62	—	—	1965	61	—	—
Osorno 2	2039	74	—	—	1552	65	—	—
Lastarria	—	—	—	—	1215	79	—	—
Puerto Octay	—	—	—	—	1421	59	—	—
Collipulli	—	—	—	—	200	26	—	—

S.O. : P orgánico determinado de acuerdo al método de Steward y Oades (1972).

M. : P orgánico determinado de acuerdo al método de Mehta y otros (1954).

Pt : P total.

Estos antecedentes, conjuntamente con el efecto hidrolítico observado sobre los inositol fosfatos de Ca, Fe y Al, al utilizar la técnica de Mehta y otros (1954) (Cuadro 5), permiten descartarlo como método útil en suelos con alto contenido de materia orgánica, toda vez que la dispersión ultrasónica con NaOH provoca un acceso inmediato del reactivo al interior de la arcilla, solubilizando en forma rápida y sencilla la materia orgánica asociada al coloide inorgánico (método de Steward y Oades (1972) (Figura 2). Por otra parte, Pérez-Méndez y otros (1979), en un estudio comparativo entre diversos métodos para determinar Po, encontraron que el método de Steward y Oades (1972) proporcionó los resultados más satisfactorios, sobre Andisoles de las Islas Canarias.

#### CUADRO 5. Efecto hidrolítico del HCl concentrado y del NaOH 0,5 N sobre fosfatos orgánicos

TABLE 5. Hydrolytic effect of concentrate HCl and of NaOH 0,5 N on organic phosphates

	o/o P <sub>2</sub>	o/o Hidrólisis <sup>1</sup>	
		HCl conc.	NaOH 0,5N
Inositol fosfato de calcio	10,9	38,6	2,8
Inositol fosfato de hierro	10,4	17,5	12,4
Inositol fosfato de aluminio	8,8	9,7	6,8
Lecitina	4,7	2,8	—

<sup>1</sup>En condiciones de tiempo y temperatura de acuerdo al método de Mehta y otros (1954).

<sup>2</sup>Determinado experimentalmente mediante oxidación alcalina (Dick y Tabatabai, 1977).

Este último método minimiza el efecto hidrolítico de los reactivos, al utilizarlos diluidos, en frío y por tiempos muy reducidos (Figura 2) y, por otra parte permite, de acuerdo al esquema propuesto, diferenciar el P asociado a los ácidos húmicos de aquél asociado a los ácidos fúlvicos. Es opinión de los autores que, considerando el efecto hidrolítico de los ácidos minerales concentrados sobre ésteres fosfóricos, se hace necesario analizar con cautela los resultados de la fracción del P unido a Fe, en el fraccionamiento de Chang y Jackson (1957) sobre suelos con alto contenido en materia orgánica, debido a que se utiliza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado en la floculación de los ácidos húmicos.

De acuerdo con el análisis del Cuadro 4, se puede deducir que gran parte del P agregado a estos suelos se ha ido acumulando a través de los años como Po, especialmente en los suelos Metrenco, Río Bueno, Victoria y Lican Ray. Estos resultados concuerdan con los estudios de Rixon (1966), que indican que entre el 82 y el 100% del Pi agregado a praderas de regadío se transformó, en corto tiempo, en Po. Por otra

parte, Blair, Till y Smith (1977), mediante estudios con trazadores, han demostrado una rápida incorporación del P del superfosfato a formas orgánicas en suelos de praderas, concretamente, una transformación del 28% a los siete días y 40% después de 28 días. Una hipótesis, del mecanismo por el cual podría estar ocurriendo una acumulación de P en suelos alofánicos, acaba de ser postulada por Borie y Zunino (1983).

La modificación al método de Steward y Oades (Figura 2) permite diferenciar la fracción de Po asociada a los ácidos húmicos de aquélla asociada a los ácidos fúlvicos. Los resultados (Cuadro 6) indican el predominio del P-húmico sobre el P-fúlvico, en 16 de los 17 suelos estudiados, efecto que concuerda con los resultados obtenidos por Baker (1977), en suelos de Nueva Zelandia. Por su parte, Somani y Saxena (1977), en suelos de la India, encontraron que la relación P-húmico/P-fúlvico fluctuaba entre 0,43 y 5,78. Por otro lado, Fares, Fardeau y Jacquín (1974), Gutiérrez y otros (1979) y Hong y Yamane (1980) describen que el P-fúlvico es mayoritario en los Andisoles que ellos estudiaron.

#### CUADRO 6. Fósforo asociado a la fracción húmica y fúlvica en los suelos volcánicos estudiados bajo cultivo y sin cultivar

TABLE 6. Phosphorus associated with the humic and the fulvic fractions in the volcanic soils under study, with and without cultivation

Suelo	P orgánico (ppm)	P húmico		P fúlvico	
		o/o Po	o/o Pt	o/o Po	o/o Pt
Corte Alto (a)	1257	85	45	15	8
Corte Alto (s/c)	835	81	45	19	10
Arrayán (c)	1057	65	34	35	19
Arrayán (s/c)	1150	66	49	34	25
Loncoche (c)	1290	83	35	17	7
Loncoche (s/c)	723	66	32	34	16
Malihue (c)	1280	64	47	36	27
Malihue (s/c)	973	43	27	57	36
San Pablo (c)	1879	59	36	41	25
San Pablo (s/c)	1729	56	34	44	27
Victoria (c)	1409	89	53	11	6
Victoria (s/c)	1063	80	44	20	11
Puerto Varas (c)	1560	70	49	35	22
Puerto Varas (s/c)	1040	65	49	35	27
Metrenco (c)	3197	95	76	5	4
Metrenco (s/c)	1145	76	41	24	13
Osorno 2 (s/c)	1552	79	51	21	14

(c) : Suelo bajo cultivo.

(s/c) : Suelo sin cultivar.

Po : P orgánico.

Pt : P total.

En este aspecto, los resultados contradictorios encontrados en la literatura se deben, al parecer, entre otros, a dos tipos de problemas: la edad del suelo y los métodos analíticos utilizados en la extracción del Po. En efecto, Baker (1976) indica que la naturaleza química del Po cambia durante la pedogénesis y que tanto el P-húmico como los fosfolípidos e inositol fosfatos siguen la dirección del Po.

Por otra parte, extractantes suaves de la materia orgánica, utilizados por algunos autores (Fares, Fardeau y Jacquín, 1974; Hong y Yamane, 1980), no son capaces de extraer totalmente los ácidos húmicos desde los complejos organo-minerales del suelo; de ahí la importancia del ultrasonido como coadyuvante de los métodos de extracción, al permitir la ruptura de uniones físicas involucradas. Un tercer elemento de juicio es la poca amplitud en el número de muestras, no más allá de tres, que impide extraer conclusiones más generalizadas.

Hong y Yamane (1980), postulan que dos causas pueden falsear el contenido de Po, en general, y de P-húmico, en particular. Por una parte, la adsorción de fosfato inorgánico sobre la superficie de los ácidos húmicos floculados y, por otra, la precipitación o coprecipitación de inositol fosfatos de Al y Fe, conjuntamente con la floculación de los ácidos húmicos, especialmente a pH superior a 2,0. El porcentaje de recuperación del fosfato agregado en forma exógena (500 ppm) para comprobar la posible adsorción, indica que a pH 2, prácticamente es nula debido, probablemente, a que a ese pH se ve favorecida la adsorción de  $\text{HSO}_4^-$ , proveniente del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  agregado (Figura 2). Que la adsorción de  $\text{P}_i$ , en esta etapa del método de Steward y Oades (1972), es mínima a pH 1 y pH 2 e independiente de la concentración de fosfato inorgánico, ha sido recientemente comprobada (J. Rojas, comunicación personal). En cuanto a la precipitación simultánea de los inositol fosfatos de Fe y Al, conjuntamente con los ácidos húmicos, es una materia que necesita mayor estudio, ya que experiencias exploratorias, utilizando diálisis de los ácidos húmicos a pH 10,5, indican que existen formas orgánicas de P de peso molecular bajo 12.000, en el P-húmico determinado por este procedimiento.

Finalmente, la relación C/P de un compuesto orgánico fosforado puede orientar, en términos globales, sobre el peso molecular del mismo; así, la relación C/P es del orden de 4, 20 y 10 para los inositol fosfatos, fosfolípidos y ácidos nucleicos, respectivamente, que son las formas orgánicas más comunes encontradas en los suelos. Los ácidos nucleicos no representan un porcentaje superior al 3% del total del Po (Cosgrove, 1977; Dalal, 1977; Kowalenko, 1978) y, por el origen microbiano de los mismos y su rápida degradación, no cabría esperar en los Andisoles una cantidad muy

diferente. Por otra parte, los fosfolípidos representan en estos suelos un porcentaje que fluctúa entre 0,06 y 0,72% (Borie, 1981). Los valores obtenidos en el Cuadro 7 sugieren que las formas orgánicas encontradas serían compuestos fosforados de relativamente elevado peso molecular, del tipo HA-Al-P (Appelt, Coleman y Pratt, 1975; Wada y Gunjigake, 1979; Borie y Zunino, 1983) o HA-P (Borie y Zunino, 1983), siendo HA una macromolécula polifuncional. Por último, dadas las características de estas formas orgánicas de P y en especial su cuantía, hacen aconsejable continuar profundizando su estudio, tanto desde el

**CUADRO 7. Relación C/P en ácidos húmicos de los suelos volcánicos estudiados**

**TABLE 7. Relation C/P in humic acids of the volcanic soils under study**

Suelo	Cultivado	Sin cultivar
Arrayán	25,7	32,8
Osorno	23,2	17,8
San Pablo	22,8	18,5
Puerto Varas	33,0	31,1
Corte Alto	30,4	24,6
Loncoche	29,3	37,8
Metrengo	13,0	—
Victoria	28,1	27,0
Malihue	—	25,5
Lastarria	—	42,7

C : Determinado por combustión seca.

P : Determinado según método de Dick y Tabatabai (1977).

punto de vista de su origen como de su estabilidad y, en forma muy especial, desde el punto de vista de su disponibilidad como fuente de P para el vegetal, de forma de extraer conclusiones valederas en lo concerniente a la biodinámica de este elemento en suelos alofánicos. Cuestiones tales como la posibilidad de exacerbar los mecanismos biológicos de utilización y transporte del P, a partir de formas orgánicas, así como el uso de los llamados "fertilizantes microbianos" (fosfobacterias, fosfohongos, micorrizas, etc.) y la factibilidad de incrementar la mineralización de la materia orgánica, son posibilidades que, aunque superficialmente estudiadas en este último tiempo, se hace necesario profundizar en forma integral, en los suelos volcánicos del Sur de Chile.

## CONCLUSIONES

Del trabajo presentado es posible deducir las siguientes conclusiones generales:

1. En la mayor parte de los suelos volcánicos estudiados existe un mayor contenido de materia orgánica

- en los sometidos a cultivo que en sus homólogos sin cultivar. No obstante esta clara tendencia, se hace imprescindible profundizar y ampliar estos aspectos, en especial a su relación con los constituyentes minerales de los suelos. Paralelamente, es necesario determinar las velocidades de síntesis de los materiales húmicos y de degradación de sustratos orgánicos añadidos a estos suelos.
2. El contenido de P total es elevado en todos los suelos y en particular, como era de esperar, bastante mayor en los suelos bajo cultivo. Pareciera ser que el P agregado como fertilizante y que se fija a lo largo del tiempo, se acumula, fundamentalmente, bajo formas orgánicas de alto peso molecular.
  3. El método de Mehta y otros, tradicionalmente utilizado para determinar P orgánico, produce la hidrólisis manifiesta de formas orgánicas fosforadas, por lo que se propone el método de Steward y Oades como el más adecuado para tal determinación en suelos volcánicos. Aplicando este método se encuentra que el contenido de formas orgánicas de P es superior al 50% en los suelos estudiados.
  4. Si bien es cierto los resultados obtenidos son comparables para la mayor parte de los suelos, la excepción la constituyen los suelos Metrenco y Collipulli, los que no obstante ser de origen volcánico, han derivado a Ultisoles, con todas las características que les son propias.

## RESUMEN

En 17 suelos volcánicos del Sur de Chile sin cultivar y en 14 bajo cultivo (generalmente trigo), se determina el contenido de P total que ellos poseen. Se observa que la cantidad de este elemento es elevada, especialmente en los suelos Río Bueno, Osorno y Purranque, y que la acumulación del P proveniente de los fertilizantes es extraordinariamente marcada en algunos suelos, en especial Metrenco y Loncoche.

Paralelamente, se cuantifica el contenido de P orgánico mediante dos técnicas de extracción: el método de Mehta y otros (1954), utilizado como referencia, y el método de Steward y Oades (1972), con la utilización de ultrasonido como coadyuvante. Se demuestra que el primero produce un efecto hidrolítico impor-

tante y se postula el uso del segundo método, con algunas modificaciones, para el análisis de estos suelos.

Los resultados indican un contenido de P orgánico superior al 50% del P total en todos los suelos estudiados y que la relación P-húmico/P-fúlvico fluctúa entre 1,2 y 19.

Además, dado que la relación C/P de los ácidos húmicos aislados es superior a 20, se puede postular que las formas orgánicas de P encontradas serían compuestos fosforados de elevado peso molecular, del tipo HA-P y HA-Al-P, siendo HA una macromolécula polifuncional.

## LITERATURA CITADA

- ANDERSON, G. 1960. Factors affecting the estimation of phosphate. *J. Sci. Food Agric.* 11: 497-503.
- ANDERSON, G. 1967. Nucleic acids, derivatives and organic phosphates. En: *Soil Biochemistry*. Chap. 3. MacLaren and Peterson (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- ANDERSON, G. and BLACK, C.A. 1965. Separation of organic and inorganic phosphorus in soils extracts by mechanical and chromatographic filtration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29: 255-259.
- ANDERSON, G. and MALCOLM, R.E. 1974. The nature of alkaline-soluble soil organic phosphorus. *J. Soil Sci.* 25: 282-297.
- APPELT, H., N.T. COLEMAN, and P.F. PRATT. 1975. Interactions between organic compounds, minerals and ions in volcanic-ash derived soils. II. Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39(4): 623-627.
- BAKER, R.T. 1976. Changes in the chemical nature of organic phosphate during pedogenesis. *J. Soil Sci.* 27(4): 504-512.
- BAKER, R.T. 1977. Humic acid-associated organic phosphate. *N.Z.J. Sci.* 20(4): 439-441.
- BLACK, C.A. 1965. Organic carbon. En: *Methods of soil analysis*. Part 2. Am. Soc. Agron., Madison, Wis. p. 1367-1378.
- BLACK, C.A. and GORING, C.A.I. 1953. Organic phosphorus in soils. En: *Soil and fertilizer phosphorus*, W.H. Pierre and A.G. Norman (Ed.). *Agronomy* 4: 123-152.
- BLAIR, G.J., TILL, A.R. and SMITH, R.C.G. 1977. The phosphorus cycle-what are the sensitive areas? En: *The efficiency of phosphorus utilization*. Proceeding of a symposium. University of New England, Armindale, N.S.W. Australia. p. 9-19.

- BORIE, F. 1981. Caracterización de diversas fracciones del P en andosoles chilenos y significado de los microorganismos, con especial referencia a las micorrizas, en el aporte de dicho micronutriente a las plantas. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 1981.
- BORIE, F. y FUENTEALBA, R. 1982. Bioquímica de suelos derivados de cenizas volcánicas. II. Actividad ureásica. *Agricultura Técnica (Chile)* 42(2): 135-142.
- BORIE, F. and ZUNINO, H. 1983. Organic matter-phosphorus associations as a sink in P-fixation processes in allophanic soils of Chile. *Soil Biol. and Biochem.* (En prensa).
- BORNEMISZA, E. 1966. El fósforo orgánico en suelos tropicales. *Turrialba* 16(1): 33-38.
- BORNEMISZA E. and IGUE, K. 1967. Comparison of three methods for determining organic phosphorus in Costa Rica soils. *Soil Sci.* 103: 347-353.
- BOSWALL, G.W. and DE LONG, W.A. 1959. The use of 8-hydroxyquinoline (oxine) in the extraction of soil organic phosphorus. *Canad. J. Soil Sci.* 39: 20-26.
- BREMNER, J.M. and HO, C.L. 1962. Use of Dowex A-1 chelating resin for extraction of soil organic matter. *Agron. Abstr. Am. Soc. Agron.* 15.
- COSGROVE, D.J. 1977. Microbial transformations in the phosphorus cycle. En: *Advances in microbial ecology*. M. Alexander (Ed.) Plenum Press, New York, Vol. 1. p. 95-134.
- CHAE, Y.M. and LOWE, L.E. 1980. Distribution of lipid sulphur and total lipids in soils of British Columbia. *Can. J. Soil. Sci.* 60: 633-640.
- CHANG, S.C. and JACKSON, M.L. 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* 84: 133-144.
- CHESCHIRE, M.V. and ANDERSON, G. 1975. Soil polysaccharides and carbohydrate phosphates. *Soil Sci.* 111(5): 356-362.
- DALAL, R.C. 1977. Soil organic phosphorus. *Advances in Agronomy* 29: 83-117.
- DICK, W.A. and TABATABAI, M.A. 1977. An alkaline oxidation method for determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41(3): 511-514.
- DORMAAR, J.F. and WEBSTER, G.R. 1963. Determination of total organic phosphorus in soils by extraction methods. *Can. J. Soil Sci.* 43: 35-43.
- FARES, F., FARDEAU, J.C. et JACQUIN, F. 1974. Etude quantitative du phosphore organique dans differents types de sols. *Phosphore et Agriculture* 63: 25-41.
- GREB, B.W. and OLSEN, S.R. 1967. Organic phosphorus in calcareous Colorado soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31: 85-89.
- GUTIERREZ, F., PEREZ-MENDEZ, J.A., FERNANDEZ, E. y TRUJILLO, I. 1979. Fraccionamiento de los fosfatos orgánicos en andosoles de las Islas Canarias. *Anales de Edaf. y Agrobiol.* 38(7-8): 1209-1219.
- HALSTEAD, R.L., ANDERSON, G., and SCOTT, N.M. 1966. Extraction of organic matter from soils by means of ultrasonic dispersion in aqueous acetylacetonate. *Nature* 211: 1430-1431.
- HARRAP, F.E.G. 1963. Use of sodium-EDTA in the determination of soil organic phosphorus. *Soil Sci. Plant Nutr.* 26(3): 383-390.
- HONG, J.K. and YAMANE, I. 1980. Proposal for a more suitable method to extract soil organic phosphorus. *Soil Sci. Plant Nutr.* 26(3): 383-390.
- IPINMIDUM, W.B. 1973. Comparison of some methods for determining organic phosphorus in some Nigerian soils. *Soil Sci.* 115: 324-325.
- JACKMAN, R.H. and BLACK, C.A. 1951. Solubility of iron, aluminium, calcium and magnesium inositol phosphates at different pH values. *Soil Sci.* 72: 179-186.
- KAILA, A. 1962. Determination of total organic phosphorus in samples of mineral soil. *J. Sci. Agr. Soc. Finland* 34: 187-196.
- KAILA, A. and VIRTANEN. 1955. Determination of organic phosphorus in samples of peat soils. *J. Sci. Agric. Soc. Finland* 27: 104-115.
- KOWALENKO, C.G. 1978. Organic Nitrogen, phosphorus and sulfur in soils. En: *Soil Organic Matter*, Chap. 3 Schnitzer y Khan (Ed.), Elsevier Publ., New York.
- LEGG, J.O. and BLACK, C.A. 1955. Determination of organic phosphorus in soils. II. Ignition method. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 19: 139-143.
- LEVESQUE, M. 1969. Characterization of model and soil organic matter-metal-phosphate complexes. *Can. J. Soil Sci.* 49: 365-373.
- MACLEAN, A.A. 1965. Extraction of organic phosphorus from soils with sodium bicarbonate. *Can. J. Soil Sci.* 45: 165-170.
- MARTIN, J.P., ZUNINO, H., PEIRANO, P., CAIOZZI, M., and HAIDER, K. 1982. Decomposition of specifically <sup>14</sup>C labeled lignins, model humic acid polymers and fulvic melanin in allophanic soils. *Soil Biol. Biochem.* 14: 289-293.
- MEHTA, N.C., LEGG, J.O., GORING, C.A.I., and BLACK, C.A. 1954. Determination of organic phosphorus in soils. I. Extraction method. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 15: 443-449.
- OMOTOSO, T.I. and WILD, A. 1970. Content of inositol phosphates in some English and Nigerian Soils. *J. Soil Sci.* 21: 216-223.
- PEREZ-MENDEZ, J.A., GUTIERREZ, F., FERNANDEZ, E. y TRUJILLO, I. 1979. Fósforo orgánico en andosoles y su relación con otros parámetros del suelo. *Anal. Edaf. Agrobiol.* 38(7-8): 1199-1208.
- RIXON, A.J. 1966. Soil fertility changes in a red brown earth under irrigated pastures. *Austr. J. Agric. Res.* 17: 317-325.
- SAUNDERS, W.M.H. 1959. Effect of phosphate topdressing on a soil from andesite volcanic-ash. I. Forms of soil phosphorus.

- phorus and a method for their determination. N.Z.J. Agric. Res. 2: 427-440.
- SAUNDERS, W.M.H. and WILLIAMS, E.G. 1955. Observations on determination of total organic phosphorus in soils. J. Soil Sci. 6: 254-267.
- SCHAEFFER, R., URBINA, A., SAN MARTIN, R. y KLENNER, N. 1971. Estudios sobre actividad de las poblaciones microbianas en suelos chilenos. II. Proyecto de estudio y reconocimiento de suelos chilenos, ONU-Ministerio de Agricultura, 95 p.
- SCHALSCHA, E.B. y THUMANN, W. 1973. Determinación de fósforo orgánico en suelos alofánicos de Chile. Bol. Soc. Chil. Quim. 1-2: 9-15.
- SINHA, M.K. 1971. Organo-metallic phosphate. Plant and Soil 35: 471-493.
- SKUJINS, J. 1978. History of abiotic soil enzyme research. En: Soil Enzymes. Chap. 1. 1-33. R.J. Burns (Ed.), Academic Press, N. York.
- SOMANI, L.L. and SAXENA, S.N. 1977. Studies on distribution of organic phosphorus in humus fractions of some soils of Rajasthan. Ann. of Arid Zone 16(1): 45-52.
- STEWART, J.H. and OADES, J.M. 1972. The determination of organic phosphorus in soils. J. Soil Sci. 23(1): 38-49.
- TEJEDA, S.H. y GOGAN, G.L. 1970. Métodos para determinar nitrógeno disponible en suelos con diferente origen y contenido de materia orgánica. Agricultura Técnica (Chile) 30: 57-64.
- THOMAS, R.L. and BOWMAN, B.T. 1966. The occurrence of high molecular weight organic phosphorus compounds in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30: 799-801.
- TINSLEY, J. and OZSAVASCI, C. 1974. Studies of soil organic phosphorus using titanous chloride. Trans. 10th Int. Congr. Soil Sci., Moscow, 2: 332-340.
- WADA, K. and GUNJIGAKE, N. 1979. Active aluminium and iron on phosphate adsorption in andosols. Soil Sci. 128(6): 331-336.
- WALKER, T.W. and ADAMS, A.F.R. 1958. Studies in soil organic matter. I. Influence of phosphorus content of parent materials on an accumulation of carbon, nitrogen, sulphur and organic phosphorus in Grassland soils. Soil Sci. 85(6): 307-318.
- WILLIAMS, J.D.H., SYERS, J.K., WALKER, T.W., and REX, R.W. 1970. A comparison of methods for the determination of soil organic phosphorus. Soil Sci. 110(1): 13-18.
- ZUNINO, H., BORIE, F., AGUILERA, M. y REX, A. 1982a. Bioquímica de suelos derivados de cenizas volcánicas. I. Actividad microbiológica y su relación con algunas propiedades de ellos. Agricultura Técnica (Chile) 42(1): 55-60.
- ZUNINO, H., BORIE, F., AGUILERA, M., J.P. MARTIN and HAIDER, K. 1982b. Decomposition of <sup>14</sup>C labeled glucose, plant and microbial products and phenols in volcanic-ash derived soils of Chile. Soil Biol. Biochem. 14: 37-43.
- ZUNINO, H., AGUILERA, M., PEIRANO, P., CAIOZZI, M. y REX, A. 1982c. Bioquímica de suelos derivados de cenizas volcánicas. 3. Síntesis microbiana de polímeros húmicos y su capacidad de adsorción de Zn(II) y Mg(II). Agricultura Técnica (Chile) 42(4): 287-292.