

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO



USO DE ÁCIDOS HÚMICOS Y QUITOSÁN PARA MODIFICAR LA
BIODISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS MINERALES EN EL AGUA DE LOS
POROS DE UN SUELO CALCÁREO

Tesis

Que presenta JORGE ENRIQUE CANALES ALMENDARES
como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS EN AGRICULTURA PROTEGIDA

Saltillo, Coahuila

Junio, 2021.

UNIVERSIDAD AUTONOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
SUBDIRECCIÓN DE POSTGRADO



USO DE ÁCIDOS HÚMICOS Y QUITOSÁN PARA MODIFICAR LA
BIODISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS MINERALES EN EL AGUA DE LOS
POROS DE UN SUELO CALCÁREO.

Tesis

Que presenta JORGE ENRIQUE CANALES ALMENDARES
como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS EN AGRICULTURA PROTEGIDA

Dr. Adalberto Benavides Mendoza
Nombre del Director (UAAAN)

Dra. Hortensia Ortega Ortiz
Nombre del Director Externo

Saltillo, Coahuila

Junio 2021

USO DE ÁCIDOS HÚMICOS Y QUITOSÁN PARA MODIFICAR LA
BIODISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS MINERALES EN EL AGUA DE LOS
POROS DE UN SUELO CALCÁREO

Tesis

Elaborado por JORGE ENRIQUE CANALES ALMENDARES como requisito
parcial para obtener el grado de DOCTORADO EN CIENCIAS EN AGRICULTURA
PROTEGIDA con la supervisión y aprobación del
Comité de Asesoría



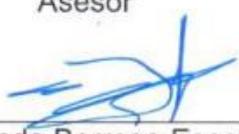
Dr. Adalberto Benavides Mendoza
Asesor Principal



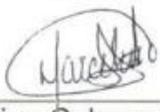
Dra. Susana González Morales
Asesor



Dra. Hortensia Ortega Ortiz
Asesor



Dr. Fernando Borrego Escalante
Asesor



Dr. Marcelino Cabrera De la Fuente
Asesor



Dr. Antonio Juárez Maldonado
Asesor



Dr. Marcelino Cabrera De la Fuente
Subdirector de Postgrado
UAAAN

Saltillo, Coahuila

Junio, 2021.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Agraria “Antonio Narro”, por ser parte fundamental de mi formación profesional.

Al CONACYT, por el apoyo y la confianza que brindó para continuar mi preparación.

Al Dr. Adalberto Benavides Mendoza, por ser parte de mi formación profesional y brindarme su apoyo en todo momento y asesorías.

Al Dr. Marcelino Cabrera de la Fuente, por su apoyo.

Al Dr. Fernando Borrego Escalante, por su apoyo.

A la Dra. Susana González Morales, por su apoyo.

A la Dra. Hortensia Ortega Ortiz, por su apoyo.

Al Dr. Antonio Juárez Maldonado, por su apoyo.
A todo el cuerpo académico del Doctorado en Ciencias en Agricultura Protegida, por recibirme y formarme de la mejor forma posible de manera profesional.

A todos los demás profesores y demás personas, con quienes tuve el gusto de convivir y aprender, por su apoyo en todo momento.

Al personal administrativo del departamento de Postgrado (Cony, Erika y Zulema) y del departamento de Ciencias del Suelos, por todo su apoyo y orientación.

A Rubén, Irma, Juan, Willian, Magín, Oliver, Berta, Mario, Julia, Hosanna, Francisco y todos mis amigos y compañeros que compartieron conmigo su amistad, tiempo y conocimientos.

DEDICATORIA

A mi esposa Laura, por su apoyo incondicional, paciencia y darme siempre lo mejor.

A mis hijos: Elizabeth, Joao y Thiago por su amor y alegrías.

A mi padre Jorge Canales y madre Mayra Almendares por su apoyo.

A mis hermanos: Yajaira, Allan, Javier, Carlos, Milagros, Cristhoper y Kensy por apoyarme siempre.

Familiares y amigos a quienes les adeudo el amor, la ternura y las palabras de aliento y el abrazo; el compartir con todos ellos la factura que nos presenta la vida, paso a paso.

inifap

INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES FORESTALES, AGRÍCOLAS Y PECUARIAS



Chapingo, Estado de México, 06 de mayo de 2021
Referencia: 2229-21

Dr. Adalberto Benavides-Mendoza
Profesor-investigador
Universidad Autónoma
Agraria Antonio Narro
Presente

Por medio de la presente se hace constar que el artículo titulado: '**Impacto de diferentes fertilizantes en la solución del suelo y el crecimiento de tomate**' de los autores(as): **Jorge Enrique Canales-Almendares, Fernando Borrego-Escalante, Willian Alfredo Narvaez-Ortiz, Susana González-Morales, Adalberto Benavides-Mendoza**, fue **aceptado** para ser publicado en el Vol. Esp. (27) 2021 de la Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas.

Sin otro particular, le envío un cordial saludo.

Atentamente

JSAPhPWpRZ6Xw+VhUyyy==EN0Xfy6BaNRywiTqOdJfDSIFPo=

Dra. Dora Ma. Sangerman-Jarquín
Editora en Jefa de la Revista
Mexicana de Ciencias Agrícolas

ccp. *archivo
DMSJ/dmsj

Carretera Los Reyes-Tezaco, km 13.5. Coatlichán, Tezaco, Estado de México, México. C. P. 56250
E-mail: revista_atm@yahoo.com.mx. Tel. y Fax: 01 595 9212681

[agrociencia] Acuse de recibo del envío

De: Said Infante Gil (said@colpos.mx)

Para: jorgecanales15@yahoo.es

Fecha: jueves, 6 de mayo de 2021 10:16 GMT-6

Jorge Enrique Canales Almendares:

Gracias por enviar el manuscrito "EFECTO DE ÁCIDOS HÚMICOS Y QUITOSÁN EN LA DINAMICA DE IONES EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO" a Agrociencia. Con el sistema de gestión de publicaciones en línea que utilizamos podrá seguir el progreso a través del proceso editorial tras iniciar sesión en el sitio web de la publicación:

URL del manuscrito: <https://agrociencia-colpos.mx/index.php/agrociencia/authorDashboard/submission/2428>

Nombre de usuario/a: jorgecanales15

Si tiene alguna duda puede ponerse en contacto conmigo. Gracias por elegir esta editorial para mostrar su investigación.

Said Infante Gil

<http://localhost/ojsagro/index.php/agrociencia> {\$journalName}

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	vi
DEDICATORIA.....	vii
INTRODUCCIÓN	11
REVISIÓN DE LITERATURA.....	13
Solución del suelo.	13
El concepto y la importancia de la solución del suelo.	13
Nutrientes en la solución del suelo.....	15
Absorción de nutrientes por las plantas.	17
Quelatos y complejos orgánicos.....	20
Microorganismos del suelo.....	22
La liberación de los nutrientes en la fase sólida.....	23
Mecanismo de fijación por las arcillas.....	25
Movimiento de los nutrientes a la raíz.	25
Quitósán	26
Mecanismo de absorción y quelación de metales por el quitósán.	27
Ácidos Húmicos.....	29
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS	80

INTRODUCCIÓN

El sistema del suelo es el reservorio de la mayoría de los nutrientes de las plantas y también contiene las superficies activas que determinan la concentración de nutrientes en la solución del suelo (SS). El movimiento de iones, la acumulación, la disponibilidad de elementos, la absorción por las plantas, el estado de oxidación y reducción de los iones y muchas otras reacciones químicas son producto de la interacción de la fase líquida, sólida y gaseosa del suelo. Se define la SS como la fase líquida dinámica del suelo con una composición que está influenciada por los intercambios de materia y energía con los gases del suelo, la fase sólida del suelo y la biota (SPOSITO, 2008).

En la SS el solvente es el agua y los solutos constan de sustancias realmente disueltas (iones), sales libres, CO₂, O₂ y otros gases, también encontramos compuestos inorgánicos y orgánicos en estado disperso, llamados coloides. Los coloides orgánicos son, por ejemplo, carbohidratos, lignina y sustancias húmicas, mientras que los coloides inorgánicos son principalmente las arcillas (partículas $\leq 2 \mu\text{m}$ de diámetro). Todos los compuestos antes citados modifican la composición química y la dinámica de la SS a través del tiempo (TAN, 2010). Desde el punto de la agricultura y el manejo nutrimental, entender como los solutos modifican la SS es de suma importancia, ya que las raíces de los cultivos absorben los la mayoría de los iones para su crecimiento y desarrollo de la fase líquida (LLANDERAL *et al.*, 2019). Las soluciones del suelo promedio contienen alrededor de ($<10 \mu\text{M}$) de fósforo, 2 mmol de calcio, 1.6 mmol de magnesio y 2.5 mmol de potasio. Siempre que estas concentraciones se encuentren en equilibrio dinámico con el complejo de intercambio del suelo, la cantidad de agua que se mueva por la planta por transpiración contendrá lo suficiente de estos elementos para el crecimiento y desarrollo del cultivo (BIDWELL, 1993).

Una de las características de los suelos agrícolas es que gracias a su capacidad buffer soportan ciertos cambios mediante la adición de sustancias o materiales para mejorar su fertilidad y la biodisponibilidad de nutrientes para los cultivos, esto debido a sus propiedades físico-químicas, una de estas sustancias son los ácidos húmicos (AH) tienen la capacidad de formar complejo con iones metálicos y esto puede atribuirse a su alto contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno, incluidos los ácidos carboxílicos (-COOH), fenólico-alcohólico y cetonas (-C=O) de varios tipos de estructuras comúnmente presentes que tienen el potencial de unirse con iones metálicos (CRONAN y AIKEN, 1985).

Otro bioestimulante que está tomando mucha importancia en la agricultura es el quitosán (CS) por sus características amigables con el medio ambiente. El quitosán también tiene la capacidad de regular la absorción de los minerales por los cultivos, por medio de sus grupos funcionales amino e hidroxilo en sus cadenas de polímericas que pueden actuar como sitios de unión para metales (KAMARI *et al.*, 2011). Por ello, el CS posee una alta capacidad de absorción para una variedad de metales pesados, incluidos Zn^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{+} (CHU, 2002; DHAKAL *et al.*, 2005). Por otra parte, el CS contiene alrededor de un 6,9% de su masa en forma de nitrógeno que al protonarse puede acomplejar aniones (BABEL y KURNIAWAN, 2003). El CS ha recibido un mucho interés por su potencial para eliminar iones metálicos de las aguas residuales.

VEOBIDES-AMADOR *et al.* (2018) y AHMED *et al.* (2020) mencionan que uno de los efectos indirectos de los AH y el Cs sobre la retención de nutrientes y agua se debe a sus estructuras y grupos funcionales que juegan un papel muy importante en la adsorción y biodisponibilidad de nutrientes para las raíces de las plantas, actuando sobre la "Capacidad de intercambio catiónico" (CIC) del suelo (efectos físico-químicos).

Se dispone de pocos trabajos acerca del impacto de las sustancias húmicas y del quitosán sobre la solución del suelo. Por lo anterior, el objetivo de este estudio fue determinar el impacto del quitosán y los ácidos húmicos en la constitución química de la solución del suelo sobre el crecimiento, contenido

mineral del tejido foliar y rendimiento del cultivo de col (*Brassica oleracea*). La col es una de las verduras para ensalada más importantes en México. Es una fuente de fibra, minerales, vitaminas y fitoquímicos como los carotenoides y otros antioxidantes (SINGH *et al.*, 2006).

REVISIÓN DE LITERATURA

Solución del suelo (SS)

El concepto y la importancia de la solución del suelo

En los suelos, el solvente es siempre agua, y muchas personas se acostumbran tanto al término agua del suelo y humedad del suelo que se vuelven comunes para referirse a la solución del suelo. Los solutos consisten en sustancias verdaderamente disueltas (aniones y cationes), sales, CO₂, O₂ y otros gases y compuestos inorgánicos y orgánicos en estado disperso, llamados coloides (HUANG y SUMMER, 2011).

Los coloides orgánicos son, por ejemplo, carbohidratos, lignina y sustancias húmicas, mientras que los coloides inorgánicos son principalmente las arcillas (partículas $\leq 2 \mu\text{m}$ de diámetro). Los materiales disueltos normalmente se atraen o se unen a las arcillas, a otros solutos inorgánicos y orgánicos o a una combinación de los mismos. Dependiendo de las fuerzas que actúan sobre la SS, esta puede moverse libremente, pero el movimiento de los solutos puede estar más o menos restringido o también puede afectar alguna restricción al movimiento de la SS (MARSCHNER'S y MARSCHNER'S, 2012).

La regla de Henry indica que la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión parcial del gas en contacto con el líquido, el vapor de agua posee una presión parcial que influye en la solubilidad del gas. Dos tipos importantes de gases, que pueden disolverse en el agua del suelo, son el O₂ y

CO₂. Mientras que el contenido de oxígeno en la SS es vital para el crecimiento de muchos organismos, como las bacterias aeróbicas, el dióxido de carbono puede reaccionar con el agua para formar H₂CO₃. Como ácido débil, el H₂CO₃ puede afectar el pH del suelo (MARSCHNER'S y MARSCHNER'S, 2012).

En las capas superficiales del suelo donde hay una alta producción metabólica de CO₂, habrá concentraciones más altas tanto de CO₂ como de Ca²⁺ en el subsuelo, donde la actividad metabólica es menor. La lixiviación dará como resultado el movimiento de Ca²⁺ desde la superficie del suelo al subsuelo, donde se precipitará. Otra consecuencia de las bajas concentraciones de CO₂ y, por lo tanto, las presiones parciales de CO₂ en el suelo subterráneo es que la concentración de H⁺ disminuirá y el pH aumentará. Los suelos a menudo reciben ácidos fuertes, como el ácido nítrico de la nitrificación del amoníaco en el suelo y los ácidos por efecto de la lluvia acida que disuelven el CaCO₃ para formar sales solubles (TAN, 2010).

La solución del suelo es el medio en el que ocurren la mayor cantidad de las reacciones químicas y bioquímicas del suelo, por lo cual, al estar en contacto con las raíces de las plantas y forma la fuente de la que las raíces y otros organismos obtienen sus nutrientes inorgánicos y agua. Por lo tanto, la solución del suelo proporciona el entorno químico de las raíces de las plantas que define las interrelaciones planta-suelo-agua en términos cuantitativos, lo que requiere un conocimiento completo y preciso de la química de la solución del suelo y las leyes que la rigen (SPOSITO, 2008).

MOLINA, (2016), resumen en los siguientes puntos la importancia de la solución del suelo.

- La SS interactúa con el aire contenido en la parte no inundada de los poros del suelo, intercambiando principalmente O₂ y CO₂ y, según las condiciones, otros gases, incluidos los contaminantes.
- La SS también interactúa con la fase sólida, es decir, las partículas del suelo, a través de los procesos de sorción-desorción y reacciones químicas superficiales (disolución-precipitación, oxidación-reducción, etc.).

- Las plantas obtienen sus nutrientes de la solución del suelo, principalmente como especies inorgánicas.
- Los microorganismos también interactúan con la solución del suelo, extrayendo su alimento y liberando sustancias orgánicas.
- Los organismos vivos, cuando mueren, liberan compuestos orgánicos e inorgánicos a la solución del suelo.
- La SS es el vehículo para el transporte de iones y especies neutras, ya sean benéficas o contaminantes.
- Finalmente, en la solución del suelo, tienen lugar una serie de reacciones químicas, principalmente equilibrios iónicos, que determinan la concentración química de los solutos.

Nutrientes en la solución del suelo

La mayor cantidad de los nutrientes minerales (Cuadro 1) absorbidos por una planta se encuentran disueltos en forma iónica en la SS, el movimiento de los nutrientes en el suelo y el suministro de éstos nutrientes a las raíces de las plantas dependen considerablemente de la concentración de los nutrientes en la fase acuosa, siendo el transporte de los nutrientes generalmente más rápido cuanto mayor es la concentración (TAIZ *et al.*, 2015). Solo una fracción muy pequeña del total de los nutrientes del suelo está presente en la SS y la concentración de la solución del suelo parece baja en términos de las necesidades de las plantas. Sin embargo, la solución está en equilibrio con la fase del suelo, incluidos los complejos inorgánicos y orgánicos, de modo que la eliminación de nutrientes por absorción puede reponerse mediante la liberación de nutrientes de la SS por desorción, disolución y mineralización (PITMAN *et al.*, 2013).

Los principales procesos que disminuyen la concentración de nutrientes en la solución del suelo son la absorción por las plantas, la lixiviación, la fijación por minerales arcillosos y la precipitación, así como la inmovilización, es decir, la asimilación por los microorganismos del suelo todos estos procesos afectan la biodisponibilidad de los nutrientes como se muestra en la Figura 1. Los

procesos importantes que aumentan la concentración de nutrientes de la solución del suelo son la aplicación de fertilizantes, la meteorización y la disolución de minerales y la descomposición microbiana de la materia orgánica. La SS es dinámica en concentración y composición y está muy influenciada por procesos químicos, físicos, y biológicos del suelo (TINKER y NYE, 2000).

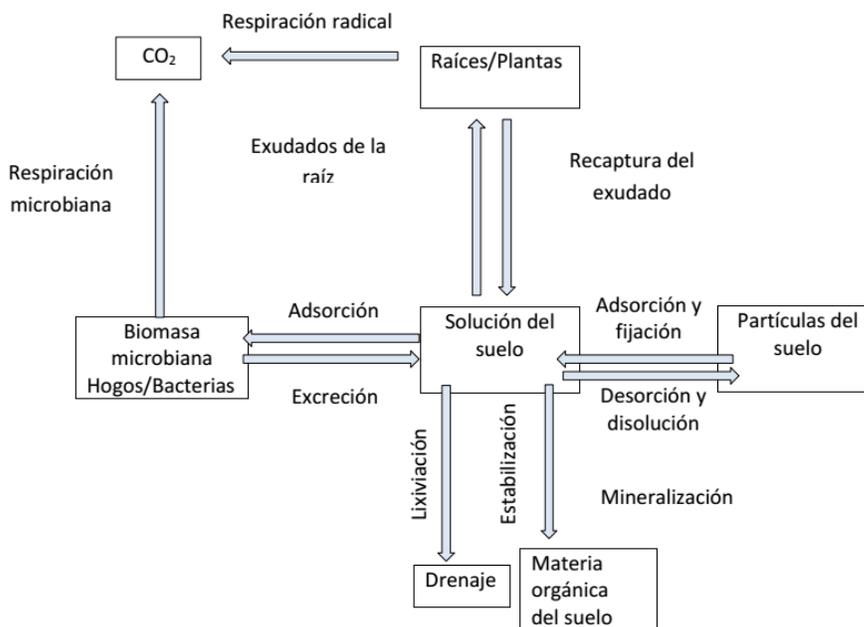
Cuadro 1. Especies químicas presentes en la solución de suelo (SPOSITO, 1989).

Catión	Suelos ácidos	Suelos alcalinos
Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺ , NaHCO ₃ , NaSO ₄ ⁻
Mg ²⁺	Mg ²⁺ , MgSO ₄ , Org.	Mg ²⁺ , MgSO ₄ , MgCO ₃
Al ³⁺	Al(OH) ₂ ⁺ , AlFz ⁺ , Org.	Al(OH) ₄ ⁻ , Org
Si ⁴⁺	Si(OH) ₄	Si(OH) ₄
K ⁺	K ⁺	K ⁺ , KSO ₄ ⁻
Ca ²⁺	Ca ²⁺ , CaSO ₄ , Org.	Ca ²⁺ , CaSO ₄ , CaHCO ₃ ⁻ ,
Mn ²⁺	Mn ²⁺ , MnSO ₄ , Org.	Mn ²⁺ , MnSO ₄ , MnCO ₃ , MnHCO ₃ , MnB(OH) ₄
Fe ²⁺	Fe ²⁺ , FeSO ₄ , FeH ₂ PO ₄ ⁺	Fe ²⁺ , FeCO ₃ , FeHCO ₃ ⁺ , FeSO ₄
Fe ³⁺	FeOH ²⁺ , Fe(OH) ₃ , Org.	Fe(OH) ₃ , Org.
Cu ²⁺	Cu ²⁺ , Org.	CuCO ₃ , CuB(OH) ₄ ⁺ , Org.
Zn ²⁺	Zn ²⁺ , ZnSO ₄ , Org.	ZnHCO ₃ ⁺ , ZnCO ₃ , Zn ²⁺ , ZnSO ₄ , ZnB(OH) ₄ ⁺ , Org.
Mo ⁶⁺	H ₂ MoO ₄ , HMoO ₄ ⁻	HMoO ₄ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ ,

Org= Orgánico

En el suelo los espacios con agua y los poros no están completamente interconectados, por lo que los solutos no pueden difundirse fácilmente de concentraciones más altas a más bajas. Dichos solutos pueden comprender iones, complejos cargados y moléculas no cargadas, iones como K⁺ disueltos en agua forman un complejo de solvatación que atrae moléculas de agua debido a la carga eléctrica y las propiedades dipolo de la molécula de H₂O (SPOSITO, 1989).

Figura 1. Procesos y reacciones que afectan la solución del suelo (Tomado de Handbook of soil sciences, Huang 2011).



Absorción de nutrientes por las plantas

El proceso de absorción de los nutrientes por las raíces de las plantas está relacionado con el movimiento de los iones en la SS, debido a un gradiente de la concentración de los iones hasta alcanzar un equilibrio (flujo de masas, difusión o transporte pasivo) y a un movimiento hacia la membrana plasmática de la raíz en contra de un gradiente de concentración donde la planta debe de invertir energía producida por la hidrólisis del ATP (transporte activo). En este sentido es importante mencionar que la permeabilidad de la membrana juega un papel muy importante así como el potencial químico de cada ion o sustancia, la adsorción selectiva de los cultivos donde las paredes celulares interactúan con los solutos facilitando o restringiendo el acceso de los mismos y esto modifica la concentración de los iones en solución como K^+ , P y NO_3^- disminuyen mientras que el Na^+ y el SO_4^{-2} pueden aumentar, las proteínas de transportadoras catalizan el movimiento de iones desde la solución de la

rizósfera hasta el citoplasma a través de la membrana plasmática de las células de la raíz (TAIZ *et al.*, 2015).

La absorción de iones por las plantas se logra a través del intercambio de cationes, donde los pelos de la raíz bombean iones H^+ al suelo a través de bombas de protones (EPSTEIN y BLOOM 2005; BARKER y PILBEAM 2007). Estos iones de hidrógeno bombeados crean un gradiente de potencial electroquímico y también desplazan los cationes intercambiables (principalmente NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) retenidos por cargas negativas en el suelo, permitiendo que sean tomados por las raíces, los aniones se incorporan mediante un mecanismo de cotransporte anión-protón (MARSCHNER, 1995).

Concentración de los nutrientes en la solución del suelo

Las concentraciones de los nutrientes varían ampliamente (Cuadro 2), una característica es la baja concentración de fósforo en la SS, esto es indicativo de la fuerte fijación por las partículas del suelo y, por lo tanto, de la movilidad extremadamente baja del fósforo en el suelo, ya sea por lixiviación en el perfil del suelo o por transporte a las raíces a través del flujo de masa, lo mismo se aplica en menor medida al amonio (NH_4^+). Debido al efecto promotor de las moléculas orgánicas (ciclo del nitrógeno) y la actividad microbiana en la movilización del fósforo, una proporción sustancial que va del 20 al 70% de la solución del suelo como P, puede unirse orgánicamente (FINK *et al.*, 2016) en particular el potasio y fósforo en la SS se encuentran en concentraciones de $0.5-1.0 \text{ kg P ha}^{-1}$ y $10-30 \text{ kg de } K^+ \text{ ha}^{-1}$, mientras que la demanda total de este nutriente es considerablemente mayor. Un cultivo de cereales, por ejemplo, requiere alrededor de 20 kg P ha^{-1} y 100 kg K ha^{-1} .

Cuadro 2. Concentraciones medias anuales de nutrientes minerales en la SS (profundidad 0-20 cm) de un suelo cultivable (Luvisol, pH 7,7). Marschner (1995).

Nutriente	Concentración mmol/m ³	Nutriente	Concentración Mmol/m ³
K	510	SO ₄ -S	590
Ca	1650	PO ₄ -P	1.50
Mg	490	Zn	0.48
NH ₄ -N	48	Mn	0.002
NO ₃ -N	3100		

De los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺, a menudo existe una alta correlación entre la solución del suelo y los valores de los iones intercambiables, según Mengel, (2001) en la investigación de setenta suelos arables en Alemania. En el caso de K⁺, sin embargo, este no fue el caso. El tipo de arcilla del suelo jugó un papel importante ya que los minerales de arcilla 2:1 presentes en muchos suelos en climas templados pueden adsorber específicamente K⁺. De todos los iones, el NO₃⁻ se encuentra frecuentemente presente en concentraciones más altas. CHINTALA *et al.* (2013), menciona que el NO₃⁻ no tiene amortiguación, por lo tanto se producen fluctuaciones marcadas y rápidas.

Los micronutrientes (metales pesados) están frecuentemente presentes en la SS como complejos orgánicos. De la cantidad total en la solución del suelo, esto puede ascender a 50-55% para Mn²⁺, 75 a 85% para Zn²⁺ y 80 a 90% para Cu²⁺ (McGRATH *et al.*, 1988). Estos complejos metalo-orgánicos juegan un papel importante en el transporte de metales pesados en el suelo.

En un suelo a capacidad de campo, la solución del suelo se diluye y, a medida que el suelo llega a su punto de marchitez permanente, la solución se vuelve más concentrada. Algunos nutrientes pueden incluso alcanzar concentraciones superiores a sus productos de solubilidad y puede producirse la precipitación de estos solutos. El calcio, los sulfatos y los fosfatos son particularmente susceptibles a la precipitación. Por lo tanto, para comparar las soluciones de suelo de diferentes suelos, deben de ser niveles equivalentes de humedad del

suelo. Esto generalmente se toma a capacidad de campo (TAIZ *et al.*, 2015). Según LLANDERAL *et al.* (2019) se producen marcadas diferencias en la composición entre las muestras de solución de suelo equilibradas. El aislamiento de muestras representativas de la SS puede llevarse a cabo por diferentes técnicas, una de ellas es la colocación de lisímetros que permiten la extracción y caracterización en el laboratorio o incluso *in situ* de una muestra de SS (SALAS *et al.*, 2009). Esta técnica proporciona datos razonables y fiables de los rangos de concentración de los nutrientes de las plantas que prevalecen en la solución del suelo.

Quelatos y complejos orgánicos

Los quelatos son un grupo adicional de complejos fácilmente solubles en agua que generalmente se caracterizan por un ligando orgánico que está unido a un metal central con más de un enlace, estos quelatos son de particular importancia para la disolución de metales pesados, y particularmente hierro como sideróforos de Fe^{3+} producidos en el suelo son transportados a las raíces por flujo de masas o difusión y entran al espacio libre de la raíz a través del cual se mueven hacia la reductasa de Fe^{3+} unida al plasmalema (COLOMBO, *et al.*, 2014).

Las sustancias orgánicas de bajo peso molecular y su proceso de quelación es otro factor que afecta fuertemente la concentración a los de los micronutrientes en la solución del suelo y su transporte a la raíz por flujo de masas y difusión. En la solución del suelo de suelos calcáreos, entre 40 y 75% de Zn^{2+} y 98-99% de Cu^{2+} se encuentran en complejos orgánicos (NAJAFI-GHIRI *et al.*, 2013). Dependiendo del contenido de materia orgánica (MO) en el suelo, la proporción de cationes acomplejados aumenta en el orden Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , por ejemplo, 55%, 75% y 80% con bajo contenido de MO, y 50%, 85% y 98%, respectivamente, con alto contenido de materia orgánica, respectivamente (ANGELOVA *et al.*, 2013).

Los complejos metal-orgánicos en la solución del suelo difieren tanto en la carga eléctrica como en el tamaño, lo que afecta sus interacciones con las

superficies cargadas del suelo de arcillas y materia orgánica (HERNÁNDEZ-APAOLAZA Y LUCENA, 2001). En experimentos con soluciones de nutrientes, la tasa de absorción de cationes metálicos en los complejos metal-orgánicos es menor que la de los cationes libres y va disminuye con el tamaño del ligando orgánico, lo cual se ha demostrado para Cu^{2+} (SINEGANI *et al.*, 2015). En el suelo, sin embargo, la quelación de cationes de micronutrientes como Cu^{2+} y Zn^{2+} aumenta la absorción por las plantas (ÁLVAREZ y RICO, 2003). Esto se debe a un aumento en la concentración de estos nutrientes en la solución del suelo y, por lo tanto, también en la movilidad y transporte a la superficie de la raíz.

Un complejo de una molécula orgánica y un ion metálico surge cuando las moléculas de agua que rodean al ion metálico son reemplazadas por otros iones y moléculas, con la formación de un compuesto de coordinación. La molécula orgánica que se combina con el ion metálico se conoce comúnmente como ligando. Ejemplos de agrupaciones (cuadro 3) en compuestos orgánicos que tienen pares de electrones no compartidos, y que pueden formar enlaces coordinados con iones metálicos son, en el orden de afinidad decreciente de agrupaciones orgánicas para iones metálicos de la siguiente manera (STEVENSON, 1994):

Cuadro 3. Agrupaciones que pueden formar complejos con iones.

$-\text{O}^-$	>	$-\text{NH}_2$	>	$\text{N}=\text{N}$	>	$-\text{N}$		$-\text{COO}^-$	>	$-\text{O}^-$	>	$\text{C}=\text{O}$
enolato		amina		azo		anillo N		carboxilato		éter		carbonilo

La secuencia de estabilidad para algunos cationes divalentes se representa en el cuadro siguiente:

Cuadro 4. Secuencia de estabilidad para cationes divalentes con quelatos

Cobre		Niquel		Hierro		Manganeso
Cu^{2+}	>	Ni^{2+}	>	Fe^{2+}	>	Mn^{2+}

La formación de los complejos orgánico con metales tiene los siguientes efectos en el ciclo de los micronutrientes en el suelo (STEVENSON, 1994):

1. Los cationes micronutrientes que normalmente precipitarían a los valores de pH encontrados en la mayoría de los suelos se mantienen en solución a través de la complejación con compuestos orgánicos solubles. Muchos compuestos bioquímicos sintetizados por microorganismos forman complejos hidrosolubles con oligoelementos, los complejos de oligoelementos con ácidos fúlvicos también son solubles en agua.
2. Bajo ciertas condiciones, las concentraciones de los iones metálicos pueden reducirse a un nivel no tóxico a través de la complejación con compuestos orgánicos del suelo. Esto es particularmente cierto cuando el complejo metal-orgánico tiene baja solubilidad, como en el caso de los complejos con AH y otros componentes de alto peso molecular de la materia orgánica.
3. Diversos agentes complejantes median en el transporte de elementos traza a las raíces de las plantas y, en algunos casos, a otros ecosistemas, como lagos y arroyos.
4. Las sustancias orgánicas pueden mejorar las disponibilidades de fosfatos insolubles a mediante la complejación de hierro y aluminio en suelos ácidos y calcio en suelos calcáreos.

Microorganismos del suelo.

La actividad microbiana dentro del sistema del suelo juega un papel más directo en el control de la especificidad y movilidad de iones a través de la respiración directa de solutos en la solución del suelo o adsorbida en la superficie mineral (LLOYD *et al.*, 2003).

Los microorganismos del suelo participan en el ciclo de los nutrientes e influyen en su disponibilidad para las plantas, por ejemplo, en la rizósfera existen microorganismos capaces de fijar nitrógeno atmosférico formando estructuras especializadas con bacterias como (*Rhizobium*) o simplemente estableciendo relaciones asociativas con bacterias como (*Azospirillum*, *Acetobacter*). Por otra parte, las bacterias amonificantes y nitrificantes son responsables de la

conversión de compuestos de nitrógeno orgánico a formas inorgánicas como amonio (NH_4^+) y nitrato (NO_3^-), las cuales absorben las plantas. Los microorganismos del suelo pueden también disolver minerales insolubles que controlan la disponibilidad de algunos elementos como el fósforo a través de la liberación de algunos ácidos orgánicos, otros pueden producir fosfatasas que actúan sobre el fósforo orgánico, la disponibilidad de azufre, hierro y manganeso está también afectada por las reacciones oxidación-reducción, llevadas a cabo por ciertas bacterias del suelo (MIRANSARI, 2013).

Para los suelos productivos, los parámetros químicos de la solución del suelo como el pH, la alcalinidad y las concentraciones de hierro, manganeso y azufre pueden estar regulados, en parte, por la respiración microbiana. Como ejemplo, la respiración microbiana dentro de la rizósfera afecta el nivel de CO_2 en la solución del suelo, con la presión parcial de CO_2 resultante 10 a 100 veces más alto que el de la atmósfera (HINSINGER *et al.*, 2009).

La liberación de los nutrientes en la fase sólida

La liberación de la fase sólida a la SS ocurre bioquímicamente (mineralización e inmovilización) o fisicoquímicamente (adsorción y desorción, precipitación y disolución). La mineralización y la inmovilización son transformaciones de nutrientes entre sus formas orgánicas e inorgánicas. Dichas transformaciones son consecuencia del régimen de temperatura del suelo, el régimen de aireación del suelo, el régimen hídrico del suelo y la calidad de la MO a partir de la cual se mineralizan los nutrientes, porque estos factores controlan la población y la actividad de los microorganismos del suelo (BARKER y PILBEAM, 2015).

Las sustancias disueltas en la fase líquida pueden interactuar con varios componentes del suelo, como minerales primarios, óxidos y coloides inorgánicos u orgánicos. Los nutrientes disueltos en la SS compensan la carga superficial de las partículas del suelo causada por la sustitución isomorfa de un elemento por otro en la red cristalina de minerales arcillosos, por la presencia de iones hidronio o hidroxilo en la superficie sólida u otros mecanismos. La

carga neta de la superficie de un conjunto de partículas del suelo produce un campo eléctrico que afecta la distribución de cationes y aniones dentro de las películas de agua que rodean las partículas del suelo (SPOSITO, 2008).

La disolución de feldespato proporciona cationes metálicos a la solución del suelo que figuran de manera importante en la neutralización de la deposición ácida en los suelos, la nutrición de las plantas y la regulación de las concentraciones de CO_2 . Las bacterias y los hongos mejoran este proceso de disolución a través de la producción de ligandos orgánicos y protones, particularmente en el caso del feldespato K^+ , que luego sirve como fuente de K^+ (MARSCHNER'S Y MARSCHNER'S, 2012).

Un tema que a menudo no se considera es el papel comparativo que la mineralización juega en la regulación de la concentración de nitrógeno, fósforo y azufre en la solución del suelo. La mineralización de nutrientes puede ser el componente dominante total lábil del ecosistema, particularmente el nitrógeno, la reacción del nitrógeno con el complejo de superficie mineral-orgánica de suelo es químicamente distinta de la de fósforo y azufre. Cuando el nitrato es la especie primaria de nitrógeno producidos por la mineralización, esta controla la concentración de nitrato de la solución del suelo. Puesto que hay muy poca o ninguna sorción de nitrato sobre la fase sólida, esto es la única opción. Sin embargo, el amonio, fosfato y sulfato pueden sorber a la superficie del suelo mineral posterior a la mineralización (GARCÍA y GARCÍA, 2013).

Cuanto mayor sea la capacidad de sorción del suelo, mayor debe ser el potencial para el ion mineralizado a adsorberse sobre la superficie mineral. Por lo tanto, el papel de la mineralización debe ser (1) controlar la concentración de la solución del suelo directamente cuando el nutriente no tiene sorción sobre el suelo mineral, o (2) contribuir a la concentración de la solución del suelo y la concentración de nutrientes en la superficie mineral del suelo cuando la capacidad de sorción del suelo es mayor que cero (ALLOWAY, 2013).

Mecanismo de fijación por las arcillas

Las arcillas como la caolinita, la montmorillonita y la illita tienen la capacidad de participar en procesos reversibles de intercambio de cationes como hidrogeno (H^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+), y sodio (Na^+) principalmente y en menor proporción por NH_4^+ y manganeso (Mn^{2+}), cobre (Cu^{2+}) y zinc (Zn^{2+}), esto gracias a su carga negativa lo cual mantiene un constante proceso de intercambio con la solución del suelo, evitando de esta manera la lixiviación de dichos cationes en el suelo (GARCÍA y GARCÍA, 2013).

Por ejemplo, la fijación de amonio es mayor en minerales arcillosos de tipo 2:1 como illita, vermiculita y montmorillonita, la física del NH_4^+ está estrechamente relacionado con el de K^+ porque ambos iones tienen radios iónicos similares y baja energía de hidratación. Para ambos NH_4^+ y K^+ , el mismo mecanismo es responsable de la fijación y ambos encajan exactamente en los orificios ditrigonales en el plano del oxígeno basal de los minerales arcillosos 2:1, la penetración de ambos cationes en las capas intermedias de minerales de arcilla hace que las capas de esta colapsen a 1 nm, el NH_4^+ y los iones K^+ quedan atrapados entre las láminas de silicato y se retiran en gran medida de las reacciones de intercambio. Por lo tanto, se dice que ambos cationes contenidos en las capas intermedias de minerales arcillosos colapsados 2:1 son fijos, la energía electrostática entre NH_4^+ o K^+ y las cargas negativas en las láminas de cristal es mayor que la energía de hidratación del amonio (NIEDER *et al.*, 2011).

Movimiento de los nutrientes a la raíz

La absorción por las raíces crea un gradiente de concentración que impulsa la difusión de iones hacia la raíz (por ejemplo, P y K^+). Otros iones se entregan más rápidamente por el flujo de masa (por ejemplo, Ca^{2+}), lo que provoca la precipitación sobre la superficie de la raíz (a menudo como $CaSO_4$) (GARCÍA y GARCÍA, 2013).

La difusión de los iones en la SS a la superficie de la raíz depende tanto del gradiente de concentración y en el coeficiente de difusión. Este coeficiente, que varía entre los tipos de suelo, difiere en tres órdenes de magnitud entre los iones comunes. Es grande para NO_3^- , que por lo tanto se mueve rápidamente a

la superficie de la raíz en los suelos húmedos, incluso cuando hay poca absorción de agua. El coeficiente de difusión es también bastante grande para K^+ de manera que la mayoría de las plantas pueden adquirir K^+ suficiente para sostener el crecimiento. Los coeficientes de difusión son muy bajos para el Zn^{2+} y P, debido a interacciones específicas con los minerales de arcilla del complejo de intercambio catiónico del suelo (MOLINA, 2016).

Por lo tanto, la variación en contenido de arcilla del suelo es uno de los factores que impacta el coeficiente de difusión, cuando las concentraciones de la SS son mucho más altas, como lo son en los suelos agrícolas, el flujo de masa proporciona una fracción importante de todo el nitrógeno requerido para el crecimiento de las plantas (CAMERON *et al.*, 2013).

Quitósán (CS)

El quitósán (CS), poli- β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa, se deriva de la desacetilación de la quitina (Figura 2) aislada del exoesqueleto de los crustáceos. Entre los polímeros naturales, el quitósán ocupa una posición especial debido a su abundancia, versatilidad, modificación fácil y propiedades únicas que incluyen biodegradabilidad (DONG *et al.*, 2001), biocompatibilidad (HSU, *et al.*, 2011) no toxicidad (MOHEBBI, *et al.*, 2019) y antibacteriana (YI *et al.*, 2005), como, hidrofiliidad (LI y HUDSON, 2003). Es el segundo polisacárido natural más abundante del mundo (ABDOU *et al.*, 2008). El CS cuenta con grupos amino e hidroxilo que pueden actuar como sitios de unión para la complejación de iones metálicos.

Es un potente agente quelante y posee una gran capacidad de adsorción para una variedad de metales pesados, incluidos Zn^{2+} , Cu^{2+} y Hg^+ (CHU, 2002; DHAKAL *et al.*, 2005). Puede adsorber metales pesados debido a su excelente capacidad de absorción de metales y es más rentable que el carbón activado (BABEL y KURNIAWAN, 2003).

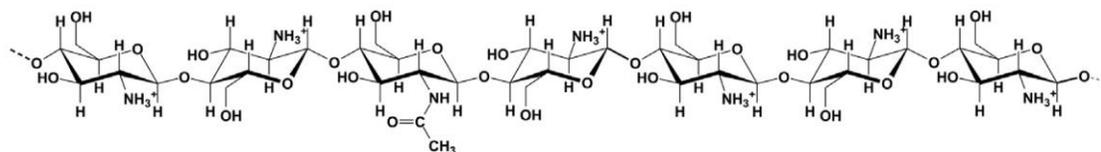


Figura 2. Estructura química del quitosán.

Mecanismo de absorción y quelación de metales por el quitosán

Se sabe que el CS tiene una buena capacidad de complejación a través de interacciones específicas de los grupos amino ($-NH_2$) con metales pesados (Li, *et al.*, 2020). El examen del mecanismo de formación de complejos con cobre en solución diluida propuso dos complejos diferentes según el pH y el contenido de cobre (RHAZI *et al.*, 2002). La quelación depende del estado físico del quitosán (polvo, gel, fibra, película) y se obtiene una mejor quelación para mayores grados de desacetilación de la quitina. Por tanto, la quelación está relacionada con el contenido y la distribución de los grupos $-NH_2$ (KYZAS y BIKIARIS, 2015) así como con el grado de acetilación del oligo-quitosano (RHAZI *et al.*, 2002). El CS se diferencia de la celulosa en que tiene un grupo $-NH_2$ en la posición C-2 en lugar del grupo hidroxilo ($-OH$) en la celulosa.

ZHANG y BAI, (2003) estudiaron el efecto del quitosán sobre los ácidos húmicos en donde lo que indica la generación de grupos amino protonados ($-NH_3^+$) como resultado de la interacción entre los grupos amino en el quitosán y el ácido húmico adsorbido. En otras palabras, los grupos amino en el recubrimiento de CS fueron protonados y posteriormente interactuaron con los grupos carboxilo o fenólico en ácido húmico para formar los complejos orgánicos $-NH_3^+ \dots -OOC - R$ o $-NH_3^+ -O -C_6H_4 - R$. como se muestra en la siguiente Figura.

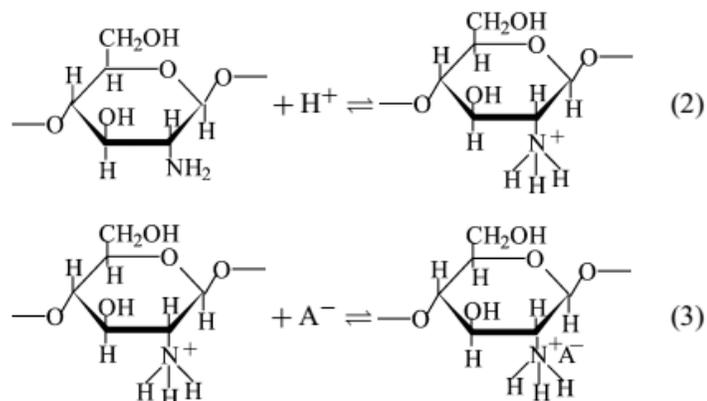


Figura 3. Protonación del grupo amino del quitosán.

Los grupos reactivos del CS pueden interactuar con los iones metálicos a través de diferentes procesos dependiendo del metal, el pH y la matriz de la solución, el par de electrones libres en el nitrógeno puede unirse a cationes metálicos a un pH cercano a la neutralidad (o acidez débil), por otro lado, la protonación de grupos amino en soluciones ácidas confiere al polímero un comportamiento catiónico y, en consecuencia, el potencial de atraer aniones metálicos (GUIBAL *et al.*, 2001). Es importante observar que la sorción de un metal puede involucrar diferentes mecanismos (quelación *versus* atracción electrostática) dependiendo de la composición de la solución, el pH, ya que estos parámetros pueden afectar la protonación del polímero (repulsión de cationes metálicos) y la concentración de iones metálicos. La quelación de cationes metálicos por ligandos en solución puede dar como resultado la formación de aniones metálicos, lo que, por lo tanto, convierte el mecanismo de quelación del CS en un mecanismo de atracción electrostática de los grupos amino protonados del polímero. Es interesante observar que el CS tiene una afinidad limitada por los metales alcalinos y alcalinotérreos debido a la ausencia de orbitales insaturados d y f (a diferencia de los metales de transición). Por lo tanto, el CS es selectivo de los metales de transición sobre los metales comunes que no son de transición (GUIBAL *et al.*, 2001).

Ácidos Húmicos (AH)

Los ácidos húmicos (AH), se forman a través de la biodegradación microbiana de residuos de plantas, animales y microorganismos, formando partículas relativamente estables y polidispersas. Los AH son un tipo de macromolécula orgánica (Figura 4) que generalmente existe en casi todos los sedimentos, suelos y aguas naturales. Los AH se describen comúnmente como una molécula refractaria, heterogénea y anfifílica, generalmente en un estado agregado, y puede asociarse con una variedad de sustancias inorgánicas y orgánicas a través de interacciones electrostáticas e hidrofóbicas, lo que le permite desempeñar un papel clave en muchas propiedades químicas y físicas en el medio ambiente (VERGÜTZ *et al.*, 2015).

Los AH afectan fuertemente el destino de los cationes de metales traza y contaminantes orgánicos en suelos y ambientes acuáticos (KIMURO *et al.*, 2018). La movilidad de los compuestos húmicos en los suelos y depende en gran medida de su comportamiento de carga, ya que la estabilidad coloidal de los ácidos húmicos se relaciona con su carga (ROSA *et al.*, 2014). El comportamiento de carga de los ácidos húmicos está controlado por los tipos y cantidades de grupos funcionales (XU *et al.*, 2018). Se ha demostrado que los AH desempeñan un papel importante en los procesos de meteorización, desintoxicación de metales y mayor disponibilidad de nutrientes de las plantas. Los AH modifican los procesos químicos en el suelo a través de reacciones de complejación con cationes en solución y reacciones de intercambio de ligandos en la superficie del suelo, la concentración total en la solución del suelo varía de 0,01 a 5 mol m⁻³, que es bastante grande en relación con las concentraciones de metales traza (≤ 1 mmol m⁻³). Estos ácidos tienen una vida útil muy corta en el suelo (quizás horas), pero se producen continuamente a lo largo de los ciclos de vida de los microorganismos y las plantas (STUMM y MORGAN, 2012).

La unión de iones a la MO del suelo, y en particular a las sustancias húmicas del suelo, es, a primera vista, similar a la complejación de iones metálicos en pequeñas moléculas orgánicas, donde cationes como Cu (II), y Fe (II / III) están coordinados con los grupos básicos de Lewis (donantes de pares de

electrones), como $-\text{COO}^-$ y $-\text{NH}_2$. Sin embargo, los AH son moléculas relativamente grandes o asociaciones moleculares, con propiedades coloidales; en consecuencia, también retienen cationes electrostáticamente, mostrando propiedades de intercambio catiónico. Los AH, al ser aniónicos, muestran poca interacción con otros aniones. Las sustancias húmicas son polielectrolitos aniónicos, como tales, se unen fuertemente a las superficies minerales mediante varias formas de interacción, siendo la más importante la adsorción específica por intercambio de ligandos con grupos hidroxilo (MOLINA, 2016).

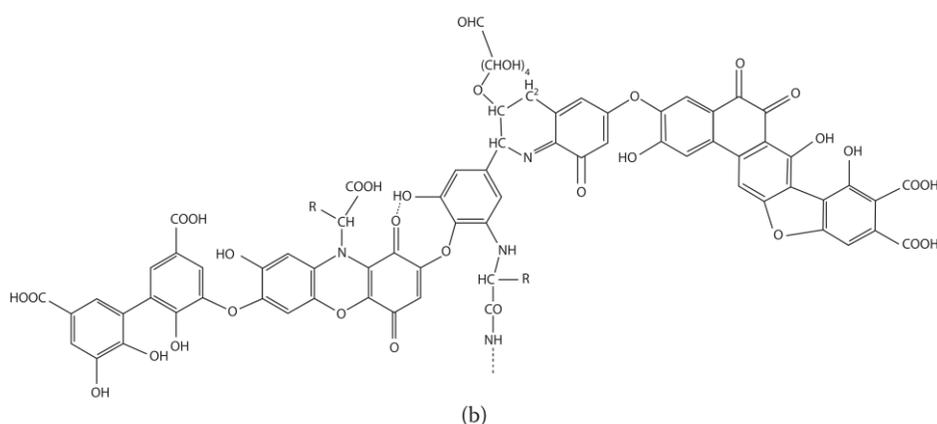


Figura 4. Estructura del ácido húmico propuesta por Stevenson (1994).

La interacción de los cationes metálicos con AH es un tema de gran importancia y ha llamado la atención de un elevado número de investigadores (CLAPP *et al.*, 2001; SENESI Y LOFFREDO 2005; VAN RIEMSDIJK *et al.*, 2006). En un enfoque general, a menudo es útil considerar la reactividad de los cationes metálicos y los grupos ligando. Los cationes inorgánicos se pueden dividir en tres clases de acuerdo con su reactividad con ligandos orgánicos: los cationes duros son aquellos que interactúan electrostáticamente formando complejos débiles de la esfera externa con ligandos duros de oxígeno, tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y otros, los cationes blandos son aquellos que forman enlaces covalentes a ligandos intermedios y blandos tales como N o S, por ejemplo, Cd^{2+} , Pb^{2+} o Hg^{2+} ; y los cationes intermedios o "limítrofes" tienen un carácter intermedio que

forman enlaces relativamente fuertes con ambos tipos de ligandos. Por otro lado, los ligandos duros (bases de Lewis) incluyen grupos carboxilato, éster, OH fenólico y alcohólico, carbonilo y éter, los ligandos intermedios son principalmente los que contienen nitrógeno (aminas, amidas, etc.), y las bases blandas son principalmente grupos que contienen S (MOLINA, 2016).

IMPACTO DE DIFERENTES FERTILIZANTES EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO Y EL CRECIMIENTO DE TOMATE

IMPACT OF DIFFERENT FERTILIZERS ON SOIL SOLUTION AND TOMATO GROWTH

Jorge Enrique **Canales-Almendares**¹, Fernando **Borrego-Escalante**², Willian Alfredo **Narvaez-Ortíz**¹, Susana **González-Morales**³ y Adalberto **Benavides-Mendoza**^{4*}

¹Doctorado en Agricultura Protegida, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Saltillo 25315, México. jorgecanales15@yahoo.es, williamnarvaezo@gmail.com.

²Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Departamento de Fitomejoramiento, Saltillo 25315, México. fborregoe9@gmail.com. ³CONACYT-UAAAN, Departamento de Horticultura, Saltillo 25315, México. qfb_sgm@hotmail.com. ⁴Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Departamento de Horticultura, Saltillo 25315, México. abenmen@gmail.com. *Autor por correspondencia: Adalberto Benavides Mendoza: abenmen@gmail.com; Calzada Antonio Narro 1923, Saltillo, Coahuila 25315 México; Tel. +52(844)4110303

Resumen

La solución del suelo es un sistema complejo y abierto que tiene entradas y salidas de energía, este estudio se llevó a cabo para determinar el impacto de diferentes tipos de fertilizantes en la composición de la solución del suelo y la acumulación de biomasa en plantas de tomate. Se utilizaron plantas de tomate cultivadas en invernadero en macetas con suelo calcáreo y suelo forestal, para aplicar tres tipos de fertilizantes: solución de Steiner, fertilizantes sólidos y té de vermicomposta. Las concentraciones de NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y SO_4^{2-} en la solución del suelo aumentaron con el tiempo, registrándose mayores valores de concentración de iones en el fertilizante sólido (625, 183, 374, 70, 49 y 161 mg L^{-1} , respectivamente) y en la solución de Steiner (500, 177, 363, 65, 69 y 235 mg L^{-1}). Las concentraciones más altas de iones en la solución del suelo coincidieron con la mayor acumulación de biomasa, 3,938 y 4,546 g planta^{-1} en el fertilizante sólido y en la solución Steiner respectivamente. En contraste, en la solución de suelo de té de vermicomposta, a excepción del Na^+ , hubo concentraciones de iones más bajas (94, 63, 118, 28, 75 y 98 mg L^{-1}) y una menor acumulación de biomasa, promediando 1,355 g planta^{-1} . Los tratamientos de solución Steiner y fertilizantes sólidos presentaron los valores medios más altos de rendimiento, con 3,637 y 2,712 g planta^{-1} respectivamente. Este resultado indica que la forma de aplicación y la fuente del fertilizante influye en la solución del suelo.

Palabras clave: *Solanum lycopersicum* L., aniones, cationes, calcisoles, nutrición mineral.

Abstract

Soil solution is an open and complex system with energy inputs and outputs, this study was carried out to determine the impact of different types of fertilizers in soil solution composition and biomass accumulation in tomato plants. There were used tomato plants grown under greenhouse in calcareous and forest pots, applying three types of fertilizers: Steiner solution, solid fertilizers and vermicompost tea. NO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y SO_4^{2-} concentrations in soil solution increased over time, registering higher values of ion concentration in solid fertilizer (625, 183, 374, 70, 49 y 161 mg L^{-1} , respectively) and Steiner solution (500, 177, 363, 65, 69 y 235 mg L^{-1}). Higher ion concentrations in soil solution coincided with higher biomass accumulation, 3,938 y 4,546 g^{-1} in solid fertilizer and Steiner solution, respectively. By contrast, in vermicompost tea soil solution, except of Na^+ , there were lower ion concentrations (94, 63, 118, 28, 75 y 98 mg L^{-1}) and a lower biomass accumulation, averaging 1,355 g plant^{-1} . Steiner solution and solid fertilizers presented the highest media value, with 3,637 y 2,712 g plant^{-1} , respectively. This result indicates that application type and fertilizer source influence in soil solution.

Keywords: *Solanum lycopersicum* L., anions, cations, calcisols, mineral nutrition.

Introducción

Las plantas toman de la solución del suelo (SS) los nutrientes necesarios para su desarrollo y crecimiento, los elementos que se encuentra en la SS y que están en contacto con las raíces de la planta se ven influenciados por muchos procesos como; la respiración microbiana, los exudados de la raíz, la absorción, fijación por las partículas del suelo, el drenaje, la cantidad de oxígeno, temperatura, humedad del suelo, los procesos redox etc. Son pocos los estudios que se han realizado en donde se aborde la influencia de los procesos antes mencionados en la dinámica y composición de la SS a través del tiempo, sobre todo los suelos con fines de cultivo (Huang *et al.*, 2011).

Los procesos de intercambio son regulados a menudo por la concentración de NO_3^- , usualmente el anión dominante en la SS (Plett *et al.*, 2020). Sin embargo, otros elementos incluidos en los fertilizantes también modifican la composición de la SS (Narváez-Ortiz *et al.*, 2015). Por lo tanto, la forma química del fertilizante afectará directa e indirectamente la composición química de la SS y, consecuentemente, la absorción de nutrientes y el crecimiento de las plantas.

El estudio de la SS permite un acercamiento al estado real de la disponibilidad de los nutrimentos liberados por los fertilizantes y los contenidos en el suelo (Hernández-Díaz *et al.*, 2014). La SS es la interface entre la fase sólida del suelo y las células de las raíces que absorben los nutrientes. Se considera importante entender las condiciones dinámicas prevalecientes en la SS, ya que los cambios en la composición pueden ocurrir rápidamente, especialmente durante la absorción de nutrientes por las plantas (Narváez-Ortiz *et al.*, 2015). El estudio de la composición química de la SS puede llevarse a cabo por diferentes técnicas, una de ellas es la colocación de sondas de succión que permiten la extracción y caracterización en el laboratorio o incluso *in situ* de la muestra de SS.

El estudio del comportamiento dinámico de la SS permite establecer un índice de disponibilidad de nutrientes minerales, así como su impacto en los cultivos (Souza *et al.*, 2013). La solución del suelo es la fase dinámica que conecta el uso de los fertilizantes con la lixiviación y la adsorción en la fase sólida del suelo y con la absorción y el crecimiento de las plantas (Llanderal *et al.*, 2019). Hasta donde sabemos, el impacto en distintos suelos de diferentes fertilizantes sobre la composición de la solución del suelo no ha sido estudiado para el tomate bajo invernadero. El objetivo del trabajo fue evaluar el comportamiento dinámico de la solución del suelo en dos

tipos de suelo con tres tipos de fertilización mineral u orgánica, y su impacto sobre la acumulación de biomasa y composición química de plantas de tomate.

Materiales y métodos

La presente investigación se llevó a cabo en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, en Saltillo, México. Se utilizaron como material experimental plantas de tomate (*Solanum lycopersicum*) híbrido de la variedad Toro, con hábito de crecimiento determinado. Después de la germinación y el cuidado de las plántulas, estas se establecieron bajo invernadero durante el periodo octubre-abril en macetas de polietileno de 12 L con dos tipos de suelo: un suelo calcáreo no agrícola colectado del perfil 0-0.30 m en un área sin presencia de vegetación y un suelo negro de bosque colectado del perfil 0-0.30 m, eliminando el mantillo superficial, en un área con reforestación de 20 años con *Pinus halepensis*. Los suelos fueron recolectados en sitios marcados por las coordenadas 25°21'14.87" LN y 101° 2'23.25" LO para el suelo calcáreo y 25°21'6.81" LN y 101° 1'27.69" LO para el suelo negro de bosque.

Antes de su uso en las macetas los suelos fueron cribados para eliminar piedras y otros materiales. Asimismo, los suelos fueron caracterizados desde el punto de vista fisicoquímico de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT 2002) (Cuadro 1). También se analizó el agua de riego con el fin de tomar en cuenta la composición de los diferentes iones para el cálculo de la aplicación de los fertilizantes (Cuadro 2). Los tratamientos iniciaron a los 7 días después

del trasplante (ddt) y consistieron en tres tipos de aporte nutrimental al suelo durante 22 semanas de crecimiento de las plantas. Los tres tratamientos se describen a continuación.

Cuadro 1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos

Suelo	pH ^a	CE	Densidad	Carbonatos	N-NO ₃ ⁻	P-Olsen
	H ₂ O	(dS m ⁻¹)	aparente	Totales		
			g/cm ³	%	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Calcáreo	8.08	0.9	1.04	39.8	23.1	19
Bosque	7.59	0.58	0.95	29.7	2.72	15
	Cationes	Intercambiables	(mg L ⁻¹)		Textura	Materia O.
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Clase	%
Calcáreo	6,536	714	107	296	Fraznco	0.97
Bosque	6,364	341	101	599	Franco	4.90

^apH (1:2 agua)

Tratamiento 1. Testigo. Aporte continuo de una solución nutritiva Steiner (Steiner, 1961) mediante el riego. De 0-40 ddt la solución nutritiva se aplicó en concentración de 25%, (500 $\mu\text{S cm}^{-1}$) durante la etapa vegetativa, de 41 -60 ddt se elevó a 50% (1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) durante la etapa de floración, de 61-100 ddt se incrementó al 100% (2000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) durante el amarre de fruto 60 ddt y 120% (2400 $\mu\text{S cm}^{-1}$) al iniciar la cosecha.

Tratamiento 2. Aporte semanal de nutrientes mediante fertilizantes sólidos. La cantidad aplicada fue equivalente, en términos de elementos minerales sólidos, a lo aplicado en el Tratamiento 1 por medio de la solución Steiner.

Tratamiento 3. Aporte orgánico mediante el riego, con un té de vermicomposta de origen vacuno con una CE de 2000 ($\mu\text{S cm}^{-1}$). La CE fue ajustada por dilución hasta igualar a la CE de la solución Steiner aplicada en las diferentes etapas enumeradas para el Tratamiento 1. La composición del té de vermicomposta se muestra en la Cuadro 2.

Cuadro 2. Características y concentración de elementos del agua de riego y el té de vermicomposta utilizados en el experimento.

Agua de riego		Té de vermicomposta	
Variable	Valor	Variable	Valor
pH	8.06	N-NO ₃ ⁻	50 mg L ⁻¹
CE	770 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	P	9.3 mg L ⁻¹
N-NO ₃	4.96 mg L ⁻¹	K ⁺	440.2 mg L ⁻¹
K ⁺	6.24 mg L ⁻¹	Ca ²⁺	96.5mg L ⁻¹
Ca ²⁺	95.8 mg L ⁻¹	Mg ²⁺	42.8 mg L ⁻¹
Mg ²⁺	24.1 mg L ⁻¹	Na ⁺	186 mg L ⁻¹
Na ⁺	20.5 mg L ⁻¹	SO ₄ ⁻²	154.5 mg L ⁻¹
SO ₄ ⁻²	81.7 mg L ⁻¹	Fe ²⁺	0.3 mg L ⁻¹
HCO ₃ ⁻	256 mg L ⁻¹	Zn ²⁺	0.05 mg L ⁻¹
CO ₃ ²⁻	34.2 mg L ⁻¹	B	1.2 mg L ⁻¹
		Cu ²⁺	<0.005 mg L ⁻¹
		Mn ²⁺	<0.025 mg L ⁻¹

Para determinar los cambios temporales en la composición de la SS se llevaron a cabo 21 muestreos de la solución del suelo, uno cada semana, usando tres repeticiones para cada tratamiento. Para la caracterización de la SS se ubicaron tres sondas de succión en cada tratamiento. Se eligieron en cada muestreo tres plantas al azar para colocar las sondas en el interior de la maceta a 15 cm de profundidad y 10 cm de la planta. Para tomar la muestra de SS se siguió el siguiente procedimiento: se aplicaron por maceta 2 L^{-1} , transcurridos 15 minutos después del riego aplicado durante la mañana se aplicó una presión de succión de 75 centibares a la sonda de succión. Al día siguiente durante la mañana se extrajo la muestra de SS de la sonda con una jeringa. El volumen de la muestra obtenida en cada sonda osciló entre 20 y 30 ml.

Las muestras obtenidas fueron sometidas primeramente a un análisis *in situ* para determinar: pH con un potenciómetro de la marca Horiba modelo B-713; la conductividad eléctrica (EC) con un equipo de la marca Horiba modelo Spectrum Cardy Twin; el potencial de óxido reducción (ORP) se midió con un electrodo de la marca OMEGA modelo PHH-7011 y la concentración de nitratos (NO_3^-) fue determinada mediante un equipo de ion-selectivo de la marca Horiba modelo B-743. Posteriormente las muestras de SS fueron analizadas en el laboratorio para determinar el contenido de nitrógeno total (N) mediante la técnica de micro Kjeldahl (AOAC 1980), la de P por espectrofotometría visible (AOAC 1980), y la concentración de potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}), sodio (Na^+) y boro (B) un equipo ICP-OES de la marca Perkin Elmer modelo optima 8300.

Las plantas utilizadas en el experimento fueron colocadas en densidad de 3 plantas por m², fueron mantenidas en el invernadero durante 22 semanas después de su trasplante y recibieron las labores culturales como tutorado, poda, monitoreo y control de plagas y enfermedades. Sobre las plantas se llevaron a cabo tres muestreos colectando tres plantas elegidas al azar en cada tratamiento a los 40, 60 y 90 ddt.

Las plantas fueron separadas en tallos, hojas y raíces para determinar su peso fresco usando una balanza digital. Las muestras frescas fueron colocadas en bolsas de papel etiquetadas y se secaron en una estufa de deshidratación a 70°C durante 72 horas hasta peso constante para luego determinar el peso seco (P.S) usando una balanza digital.

El arreglo estadístico utilizado fue completamente al azar con 30 repeticiones por tratamiento. La unidad experimental fue una planta en una maceta, con un total de 180 plantas en el experimento. Los resultados de la composición mineral de la solución del suelo se presentaron en graficas de dispersión contra el tiempo. Los datos de la biomasa de la planta se analizaron con el software R, para cada una de las variables de la biomasa se realizó un análisis de varianza y la prueba de medias de Fisher con un valor de significancia de $p \leq 0.05$.

Resultados y discusión

Producción de fruto por planta. De acuerdo con el análisis de varianza, se presentaron diferencias significativas ($p \leq 0.05$) en la cantidad de fruto por planta entre las distintas formas de aplicar los fertilizantes (Figura 1). Las diferencias entre la concentración de iones en la SS y la

acumulación de biomasa a través del tiempo (Cuadro 3-4) impactaron en la producción del fruto (Figura 1).

Cuadro 3. Concentración promedio de elementos en la solución del suelo para dos tipos de suelo.

Suelo	T. Fertilizante	Ca ²⁺ mg L ⁻¹	Mg ²⁺ mg L ⁻¹	Na ⁺ mg L ⁻¹	SO ₄ ⁻² mg L ⁻¹	K ⁺ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹
Bosque	Steiner	363.69	65.08	69.75	235.90	177.67	500.9
	Sólido	374.03	70.62	49.11	161.51	183.00	625.55
	Vermicomposta	118.98	28.39	73.84	98.63	63.37	94.51
Calcáreo	Steiner	263.85	120.01	75.31	256.22	173.54	505.4
	Sólido	238.99	97.65	49.14	143.22	207.61	698.3
	Composta	45.47	48.57	64.67	82.811	65.95	42.0

Cuadro 4. Acumulación de biomasa fresca y seca en tres muestreos de tejido vegetal del cultivo de tomate con tres diferentes regímenes de fertilidad y su significancia estadística.

Suelo	T. Fertilizante	Biomasa fresca (g)					
		40 ddt	60 ddt	90 ddt	40 ddt	60 ddt	90 ddt
Bosque	Steiner	297.5 ^a	978.04 ^a	1181.4 ^a	35.5 ^a	120.2a	185.9 ^a
	Sólido	147.8 ^c	490.03 ^{bc}	631.9 ^{bc}	21.4 ^b	65.4bc	87.5 ^{bc}
	Vermicompos ta	82 ^{de}	159.63 ^{de}	210.7 ^d	12.4 ^d	15.09de	30.1 ^{cd}
Calcáreo	Steiner	206.3 ^b	614.6 ^b	886.7 ^b	21 ^{bc}	69.21 ^b	106.9 ^b
	Sólido	89.03 ^d	333.4 ^{cd}	479.7 ^c	13.16 ^{cd}	42.34 ^{cd}	66.7 ^{bcd}
	Vermicompos ta	32.2 ^e	65.8 ^e	81.6 ^d	5.39 ^d	8.8 ^e	11.4 ^d

Significancia de $p \leq 0.05$ DLS Fisher.

Los tratamientos de solución nutritiva Steiner y de fertilizantes sólidos para el suelo de bosque obtuvieron los valores más altos 4,546 g planta⁻¹ y 3,938 g planta⁻¹, mientras que el tratamiento de té de vermicomposta presentó valores promedio entre los dos suelos de 1,355 g planta⁻¹ siendo estos los más bajos del experimento.

Hernández-Díaz *et al.* (2014) encontró diferencias significativas en un estudio realizado en los niveles referenciales de nutrientes en la solución del suelo en un cultivo de tomate bajo condiciones protegidas en dos épocas de producción. Estas diferencias se presentaron tanto la concentración de iones en la solución del suelo como la acumulación de biomasa, en la etapa de floración durante la primavera (marzo-junio) reportó valores para el NO₃⁻ de 371.3 mg L⁻¹, Ca²⁺ 58.2 mg L⁻¹, K⁺ 123.24 mg L⁻¹, Mg²⁺ 16.08 mg L⁻¹, pH 7.23 y CE 1300 (μS cm⁻¹) con una producción de materia seca total 206.53 (g/m²).

El tratamiento con Steiner para los dos tipos de suelos obtuvo la mayor producción total de materia seca de 557.01 (g/m²), el tratamiento sólido 303.48 (g/m²) y el de vermicomposta 91.86 (g/m²) con un rendimiento promedio para el tratamiento con Steiner de 4,746.22 g planta⁻¹, seguido del tratamiento con fertilizante sólido 3,994.1 g planta⁻¹ y el tratamiento con vermicomposta de 1,050 g planta⁻¹ para el suelo de bosque, en cuanto al suelo calcáreo el rendimiento fue menor (Figura 1).

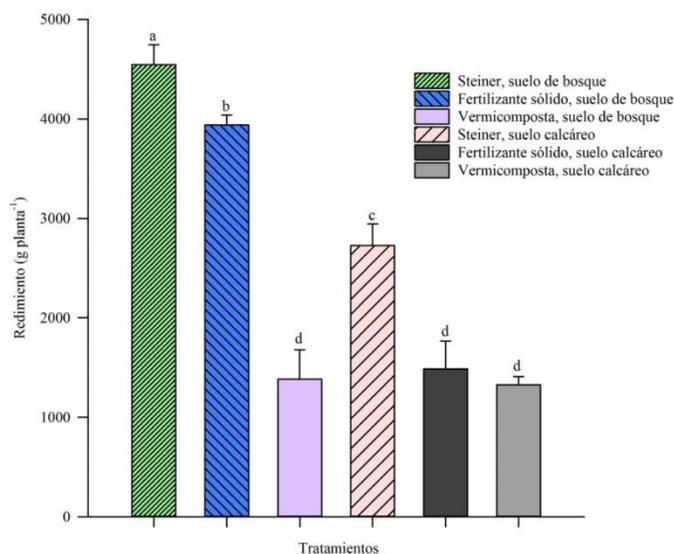


Figura 1. Valores medios de rendimiento (g tomate por planta⁻¹) cuantificados en el ciclo del cultivo para dos clases de suelo con diferentes tipos de aplicación de fertilizantes en plantas de tomate. Significancia $p \leq 0.05$ DLS Fisher.

Conductividad eléctrica de la solución del suelo. Desde el punto de vista dinámico, la conductividad eléctrica (CE) fue diferente tanto para las dos clases de suelo como para los tipos de fertilización (Figura 2 a y b). Durante la fase de crecimiento vegetativo (primeros 40 ddt) la mayor CE se presentó en los tratamientos con solución Steiner y fertilizante sólido, mientras que el tratamiento con vermicomposta presentó los valores más bajos. La solución Steiner y el fertilizante sólido no mostraron, salvo en unos cuantos muestreos, diferencias entre los valores de CE, mientras que el tratamiento de vermicomposta mostró de forma casi constante valores más bajos.

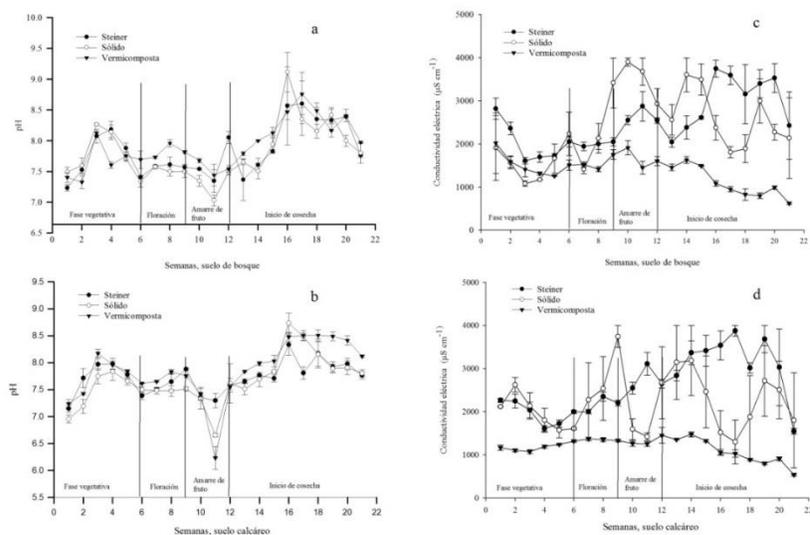


Figura 2. Valores medios y error estándar de la conductividad eléctrica y el pH en la solución del suelo a través del tiempo para dos clases de suelo con diferentes tipos de aplicación de fertilizantes en plantas de tomate. Las líneas verticales marcan etapas de desarrollo de las plantas.

Durante la etapa reproductiva los valores de CE aumentaron para todos los tratamientos, esto independientemente al tipo de suelo, si bien el tratamiento de vermicomposta tuvo los valores más bajos (Figura 3a y 3b). Lo anterior posiblemente porque el aporte de materia orgánica modifica el balance de intercambios iónicos en el suelo, teniendo como resultado un perfil diferente de iones disponibles, más que una diferente CE (Narváez-Ortiz *et al.*, 2015).

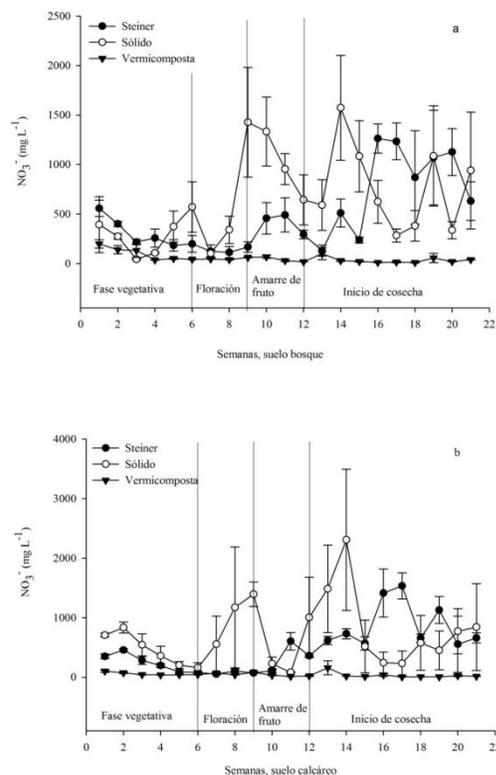


Figura 3. Valores medios y error estándar del NO_3^- en la solución del suelo a través del tiempo para dos clases de suelo con diferentes tipos de aplicación de fertilizantes en plantas de tomate. Las líneas verticales marcan etapas de desarrollo de las plantas.

Por otra parte, las diferencias en los valores de CE entre tratamientos dentro de cada tipo de suelo probablemente reflejan la distinta carga de nutrientes en la matriz de intercambio (Cuadro 2) y la resultante capacidad buffer de cada suelo, en interacción con las diferentes fuentes de fertilizantes (Chenu *et al.*, 2000); adicionalmente, debe tomarse en cuenta el trabajo metabólico diferencial de las raíces (extrusión de protones o de ácidos orgánicos) en cada tipo de suelo, factor que también induce cambios en la composición del suelo (Broadley, 2012).

pH de la solución del suelo. En el suelo calcáreo el pH de la solución de suelo presentó un promedio de 7.8 (Figura 2 c y d). Este promedio fue inclusive menor al observado para el pH de la SS en los tres tratamientos aplicados en el suelo de bosque. De forma general, para los dos suelos y los diferentes tratamientos, el pH disminuyó 7.6 durante la etapa vegetativa y durante la floración y amarre de fruto 7.5 y aumentó 8.0 de nuevo al llegar la cosecha de frutos, sin presentar diferencias significativas entre los tratamientos.

El suelo de bosque presentó un pH menor que el suelo calcáreo (Cuadro 2), pero durante el experimento la solución del suelo del bosque mostró pH mayor al del suelo calcáreo (Figura 2c y 2d). Es posible que dicho efecto haya dependido de una mayor absorción de NO_3^- y otros iones por parte de la raíz (Butterly *et al.*, 2013).

Los cambios observados en los valores del pH entre etapas de crecimiento de las plantas fueron debidas seguramente a cambios en la actividad metabólica de la planta, principalmente la absorción de NO_3^- , que originó modificaciones en los iones intercambiados con la solución del suelo (Broadley, 2012; Llanderal *et al.*, 2019). Por otra parte, una explicación para la poca diferencia en los valores de pH entre tratamientos la señalan (Lao *et al.*, 2003) quienes mencionan que la capacidad de amortiguamiento del suelo mantiene el pH dentro de ciertos límites inclusive utilizando soluciones nutritivas de diferente composición. Sin embargo, estos autores señalan que no ocurren diferencias entre etapas de crecimiento de las plantas de tomate, mientras que en el presente trabajo si ocurrieron, las diferencias fueron seguramente debidas al volumen de suelo utilizado, ya que Lao *et al.*, (2003) realizaron su estudio en campo abierto, sin restricción en el volumen de suelo, mientras que en presente experimento se usaron macetas.

Nitrato en la solución del suelo. El valor promedio de concentración del NO_3^- en la SS de los

tres tratamientos fue de 398.57 mg L^{-1} , correspondiendo las concentraciones más altas a los tratamientos de fertilizante sólido y Steiner (promedio 500.92 y 640.52 mg L^{-1} respectivamente), mientras que el tratamiento con vermicomposta presentó un promedio de 54.25 mg L^{-1} (Figura 3a y 3b), cabe notar que el comportamiento dinámico del NO_3^- en la SS tanto en el suelo calcáreo como en el suelo de bosque, fue relativamente estable para el tratamiento de vermicomposta.

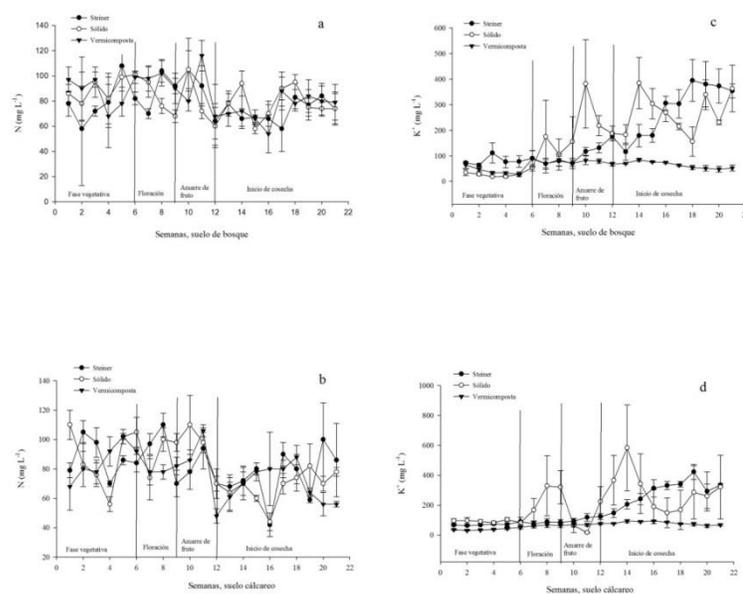


Figura 4. Valores medios y error estándar de la concentración de N total y K⁺ en la solución del suelo a través del tiempo para dos clases de suelo con diferentes tipos de aplicación de fertilizantes en plantas de tomate. Las líneas verticales marcan etapas de desarrollo de las plantas.

El valor 48.17 mg L^{-1} obtenido para la vermicomposta (Figura 4a y 4b) es una concentración que se encuentra por debajo del umbral de 62 mg L^{-1} que se considera la mínima que induce

transportadores de nitrato de baja afinidad (Dechorgnat *et al.*, 2011). En los fenómenos de intercambio entre la solución y la matriz sólida del suelo el nitrato cumple un importante papel no solo como fuente de N, sino en el equilibrio de cargas, por tratarse del anión más abundante en la SS, sin embargo, los valores muy altos pueden dar lugar a lixiviación por su gran movilidad, con la consiguiente contaminación del agua subterránea, o bien a excesiva acumulación de nitrato en los tejidos vegetales (Dechorgnat *et al.*, 2011; Hernández-Díaz *et al.*, 2014; Llanderal *et al.*, 2019).

Igualmente es notable una tendencia a mostrar valores más altos de concentración de NO_3^- en el período de cosecha, lo cual puede indicar alguna asociación entre los procesos fisiológicos de la planta y la composición de la SS, posiblemente a través de los exudados radicales (Keiluweit *et al.*, 2015). Por otra parte, una posible explicación basada en la tendencia a una mayor mineralización al variar el contenido relativo de agua del suelo (Plettp *et al.*, 2020) no suena plausible, ya que no se permitió que el agua del suelo disminuyera en su disponibilidad para las plantas y se sabe que la mayor disponibilidad de nitrato ocurre en sistemas óxicos con poros del suelo con menor volumen de agua (Alvarez y Steinbach, 2009).

N total y K^+ en la solución del suelo. Los valores promedio para el N total en la SS fueron de 79, 81 y 79 mg L^{-1} para los tratamientos de solución Steiner, fertilizante sólido y vermicomposta, respectivamente. Al contrario que lo observado con el NO_3^- , el N total tuvo un proceso dinámico mucho más estable y sin diferencias significativas entre los tratamientos en ambos suelos (Figura 4a y 4b). Cabe resaltar que en ambos tipos de suelo los valores más bajos de N total se presentaron en la fase de la cosecha de fruto, es decir, al contrario que lo observado para el NO_3^- (Figura 3).

En cuanto a la concentración del K^+ el promedio para el suelo de bosque y el suelo calcáreo fue de 256 y 241 $mg L^{-1}$, respectivamente. El comportamiento dinámico del K^+ en la SS fue diferente para cada tratamiento (Figura 4 c y d).

El tratamiento de vermicomposta mostró valores estables, pero con una pequeña tendencia a elevarse en las fases de floración y llenado del fruto, mostrando un promedio general de concentración de K^+ de 60 $mg L^{-1}$. En cambio, el tratamiento con solución Steiner presentó una tendencia positiva constante, alcanzando los valores más altos durante la cosecha de frutos y presentando un promedio general de 372 $mg L^{-1}$ de K^+ . El tratamiento de fertilizantes sólidos alcanzó los valores más altos durante la etapa de cosecha para los dos tipos de suelo y un promedio general de 361 $mg L^{-1}$.

La variación en las cantidades de N (Figura 5a y 5b) en las diferentes etapas del ciclo del cultivo pudiera indicar alguna asociación entre los procesos químicos y biológicos que aportan diferentes formas de N a la SS y el comportamiento fisiológico de la planta, en este caso posiblemente la tasa de exudación de metabolitos por la raíz (Keiluweit *et al.*, 2015). o por el aumento en la tasa de mineralización que ocurre frente al mayor contenido relativo de agua (Plett *et al.*, 2020).

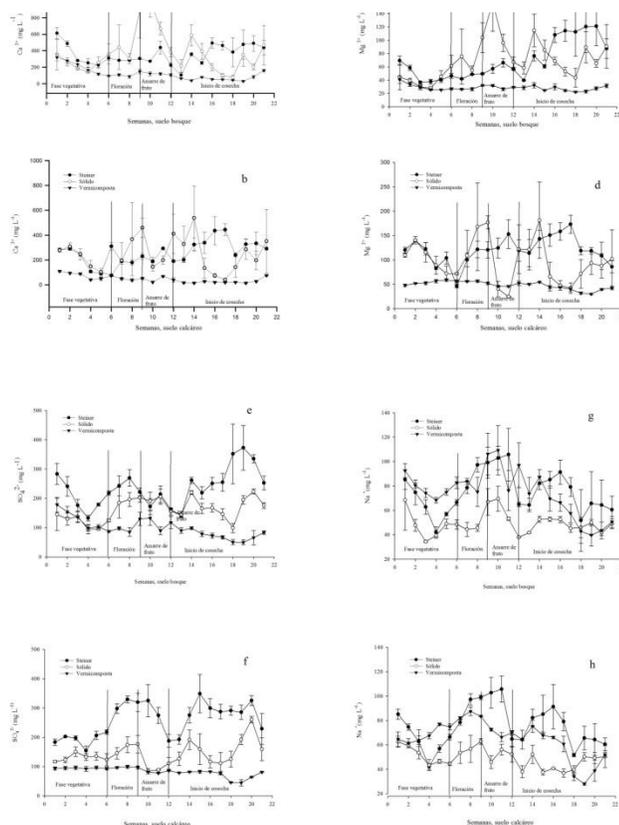


Figura 5. Valores medios y error estándar de la concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y Na^+ en la solución del suelo a través del tiempo para dos clases de suelo con diferentes tipos de aplicación de fertilizantes en plantas de tomate. Las líneas verticales marcan etapas de desarrollo de las plantas.

El tratamiento con fertilizante sólidos presentó una tendencia positiva al igual que el tratamiento con Steiner en la dinámica del K^+ (Figura 5c y 5d) en la SS, pero con picos de concentración que se presentaron después de la floración. Pudiera esperarse que la tendencia positiva en la disponibilidad de potasio de un mayor contenido relativo de agua del suelo, pero la misma tendencia debería de observarse en el tratamiento en donde se aplicó vermicomposta, sin que ocurriera así. Es probable entonces que el aporte adicional de materia orgánica de este último fertilizante modificara la adsorción del K^+ en los coloides del suelo (Chenu *et al.*, 2000).

Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y SO₄⁻² en la solución del suelo. Los valores promedio de concentración del Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y SO₄⁻² en la SS para cada tipo de suelo y tratamiento se muestran en la Cuadro 4. Cabe remarcar que el comportamiento dinámico del Ca²⁺ y el Mg²⁺ (Figura 5) fue parecido al mostrado por el K⁺ (Figura 4). Los valores más altos para la concentración de calcio se encontraron con la aplicación de fertilizante sólido.

Los valores más altos para la concentración de calcio se encontraron con la aplicación de fertilizante sólido (Figura 5a y 5b), Al comparar las fluctuaciones del Ca²⁺ con las del Mg²⁺ es posible observar una mayor estabilidad alrededor del promedio por parte del Mg²⁺ por lo que parece tratarse de un comportamiento asociado a los procesos de intercambio de estos cationes mayores, mostrando el Ca²⁺ una mayor cantidad de picos con mayor concentración y un rango de variación de cientos de mg L⁻¹ en comparación con el Mg²⁺ (Figura 5c y 5d) que mostró un rango de variación de decenas de mg L⁻¹, con las variaciones más amplias de nuevo para el fertilizante sólido.

El comportamiento dinámico del Na⁺ (Figura 5g y 5h) fue diferente al del Ca²⁺ y con cierto parecido al del Mg²⁺, mostrando fluctuaciones y picos de concentración de decenas de mg L⁻¹, pero mostrando ahora los valores más bajos en el fertilizante sólido y los mayores para la solución Steiner y la vermicomposta. En este último caso el resultado se explica por la gran cantidad de sodio encontrado de origen en el fertilizante (Sana *et al.*, 2013).

En cuanto a los valores del SO₄⁻² (Figura 5e y 5f), para ambos suelos los más altos se

encontraron durante la cosecha para el tratamiento Steiner. Una explicación parcial de este hecho podría ser el aporte de H_2SO_4 utilizado para la acidificación de la solución nutritiva.

Acumulación de biomasa vegetal. Los valores promedios de la biomasa fresca y seca acumulada para cada tipo de suelo y tratamiento a los 40, 60 y 90 después del trasplante se describen en la Cuadro 4. La acumulación de biomasa mostró diferencias significativas ($p \leq 0.05$), con los valores más altos en los tratamientos de Steiner y fertilizante sólido mientras que los valores más bajos en el tratamiento con vermicomposta.

La composición de la solución del suelo se vio afectada por el crecimiento de la planta es decir la composición de los aniones y cationes, así como sus concentraciones mostraron cambios dinámicos dependientes del crecimiento de la planta (Figuras 1-6). Este mismo fenómeno fue reportado por (Hernández-Díaz *et al.*, 2014) en un cultivo de tomate.

Con un suministro adecuado de nutrientes, los cultivos de crecimiento rápido tienen mayor tasa de captación de nutrientes por unidad de peso de raíz, lo que origina diferencias en la absorción e intercambio de iones, modificando a su vez la composición de la solución del suelo de una manera diferenciada, dependiendo de la biomasa radical y de la actividad metabólica de la misma, esta conclusión fue corroborada por (Christie y Moorby, 1975) que investigaron diferentes pastos bajo condiciones controladas en invernadero. Es difícil distinguir si en los cultivos de rápido crecimiento ocurre mayor absorción por unidad de biomasa radical (tal vez por mayor densidad de canales por unidad de superficie radical) o bien si esta respuesta depende de una mayor biomasa radical por planta (Hamnér *et al.*, 2017).

Conclusión

La dinámica de los iones en la solución del suelo a través del tiempo y la acumulación de biomasa así como su composición química se ve afectada por la concentración de iones en los dos tipos de suelo con las tres formas de aplicación de los fertilizantes, en donde los valores más altos se presentaron con el tratamiento con la solución Steiner.

Literatura citada

- Alvarez, R. and Steinbach, H. S. 2009. A review of the effects of tillage systems on some soil physical properties, water content, nitrate availability and crops yield in the argentine pampas. Netherlands. *Soil and Tillage Research*. 104(1):1–15. doi: 10.1016/j.still.2009.02.005.
- Broadley, M.; Brown, P.; Cakmak, I.; Rengel, Z. and Zhao, F. 2012. Function of nutrients: micronutrients. In *Marschner's mineral nutrition of higher plants* . Academic Press. 191-248 pp. doi:[10.1016/B978-0-12-384905-2.00007-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00007-8).
- Butterly, C. R.; Baldock, J. A. and Tang, C. 2013. The contribution of crop residues to changes in soil pH under field conditions. Netherlands. *Plant and soil*. 366(1):185-198. doi:[10.1007/s11104-012-14221](https://doi.org/10.1007/s11104-012-14221).
- Chenu, C.; Bissonnais, Y. L. and Arrouay, D. 2000. Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. United States. *Soil Science Society of America Journal*. 64(4):1479-1486. doi: 10.2136/sssaj2000.6441479x.
- Christie, E. K. and Moorby, J. 1975. Physiological responses of semiarid grasses. I. The influence of phosphorus supply on growth and phosphorus absorption. Australia. *Australian Journal of Agricultural Research*, 26(3):423–436. doi: [10.1071/AR9750423](https://doi.org/10.1071/AR9750423).
- Dechorgnat, J.; Nguyen, C. T.; Armengaud, P.; Jossier, M.; Diatloff, E.; Filleur, S. and Daniel, F. 2011. From the soil to the seeds: the long journey of nitrate in plants. Great Britain. *Journal of experimental botany*. 62(4):1349-1359. doi.org/10.1093/jxb/erq409.

- Hamnér, K.; Weih, M.; Eriksson, J. and Kirchmann, H. 2017. Influence of nitrogen supply on macro-and micronutrient accumulation during growth of winter wheat. Netherlands. *Field crops research*. 213(2017):118-129. doi:[10.1016/j.fcr.2017.08.002](https://doi.org/10.1016/j.fcr.2017.08.002).
- Hermans, C.; Hammond, J. P.; White, P. J. and Verbruggen, N. 2006. How do plants respond to nutrient shortage by biomass allocation. England. *Trends in Plant Science*. 11(12):610–617. doi: [10.1016/j.tplants.2006.10.007](https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.10.007).
- Hernández-Díaz, M. I.; Laffita, M. C.; Moreno-Placeres, V.; Igarza-Sánchez, A. y Ojeda-Veloz, A. 2014. Niveles referenciales de nutrientes en la solución del suelo para el diagnóstico nutricional en el cultivo protegido del tomate. Chile. *Idesia (Arica)*. 32(2):79-88. doi: [10.4067/S0718-34292014000200011](https://doi.org/10.4067/S0718-34292014000200011).
- Huang, P. M.; Li, Y. and Sumner, M. E. 2011. *Handbook of soil sciences: properties and processes*. 2^{da}(Ed). CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton. Florida. USA. 351-371.
- Keiluweit, M.; Bougoure, J. J.; Nico, P. S.; Pett-Ridge, J.; Weber, P. K. and Kleber, M. 2015. Mineral protection of soil carbon counteracted by root exudates. England. *Nature Climate Change*. 5(6):588–595. doi: [10.1038/nclimate2580](https://doi.org/10.1038/nclimate2580).
- Lao, M. T.; Jiménez, S.; Eymar, E.; Fernández, E. J. and Jiménez, R. 2003. Determination of spatial variability of nutrient composition of soil solutions in greenhouses by using suction cups. United States. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 34(5–6):865–879. doi: [10.1081/CSS-120018980](https://doi.org/10.1081/CSS-120018980).
- Llenderal, A.; García-Caparrós, P.; Contreras, J. I.; Segura, M. L. and Teresa Lao, M. 2019. Spatio-temporal variations in nutrient concentration in soil solution under greenhouse

tomato. United States. *Journal of Plant Nutrition*. 42(8):842-852.

doi:10.1080/01904167.2019.1584219.

Narváez-Ortiz, W. A.; Morales-Díaz, A. B.; Benavides-Mendoza, A. y Reyes-Valdés M. H.

2015. Dinámica de la composición de la solución del suelo en cultivos del occidente de México. México. *Rev. Mex. Cienc. Agríc.* 12(6):2383–2397.

Plett, D. C.; Ranathunge, K.; Melino, V. J.; Kuya, N.; Uga, Y. and Kronzucker, H. J. 2020. The

intersection of nitrogen nutrition and water use in plants: new paths toward improved crop productivity. Great Britain. *Journal of experimental botany*. 71(15):4452-4468.

doi:10.1093/jxb/eraa049.

Sana, A.; Sarah, S.; Asim, M.; Almas, H. and Saamia, S. 2013. Comparative analysis of animal

manure for soil conditioning. Australia. *International Journal of Agronomy and Plant Production*. 4(12):3360-3366.

SEMARNAT. 2000. Norma Oficial Mexicana NOM-021. Que establece las especificaciones de

fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Registro que acompaña a las muestras desde su obtención hasta su entrega al laboratorio de pruebas y análisis.

Souza, E. R. D.; Melo, H. F. D.; Almeida, B. G. D. & de Melo, D. V. 2013. Comparação de

métodos de extração da solução do solo. Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 17(5):510-517. doi:10.1590/S1415-43662013000500007.

EFECTO DE ÁCIDOS HÚMICOS Y QUITOSÁN EN LA DINAMICA DE IONES EN LA SOLUCIÓN DEL SUELO

EFFECT OF HUMIC ACIDS AND CHITOSAN ON ION DYNAMICS IN SOIL SOLUTION

Jorge Enrique **Canales-Almendares**¹, Hortensia **Ortega-Ortiz**², Marcelino **Cabrera-de la Fuente**³, Antonio **Juárez-Maldonado**³, Adalberto **Benavides-Mendoza**^{3*}

RESUMEN

La solución del suelo constituye el volumen de donde las raíces de las plantas extraen los nutrientes y metabolitos disueltos. A pesar de su importancia, el impacto de su composición y comportamiento dinámico se encuentra relativamente poco estudiado. Por tal motivo el objetivo de esta investigación fue estudiar el impacto de los bioestimulantes comerciales como los ácidos húmicos y quitosán sobre la concentración de los nutrientes minerales en la solución del suelo, así como su efecto en la calidad y rendimiento del cultivo de col (*Brassica oleracea*). Se llevó a cabo un experimento bajo condiciones de invernadero con un suelo calcáreo en macetas de plástico de 4 kg en donde se aplicaron dos dosis de ácidos húmicos (AH) 200 y 500 kg ha⁻¹, así como 50 y 150 kg ha⁻¹ de quitosán (Cs) al suelo de forma dirigida. Se tomaron 22 muestras de la solución del suelo (SS) de forma no destructiva de la zona de la raíz una vez por semana utilizando sondas de succión y se combinaron con tres muestreos destructivos de las plantas para determinar la biomasa y composición mineral. Los resultados indicaron que la concentración de nutrientes en la solución del del suelo correspondiente al tratamiento Cs50 (85 K⁺, 67 Ca²⁺, 271 Mg²⁺, 0.05 Fe, 0.06 Zn mg L⁻¹) tuvieron una producción

media de biomasa de 870 g planta⁻¹ y una composición mineral (1.61 Na⁺, 3.34 K⁺, 0.23 Cu, 0.44 Mn, 1.09 Zn, 1.16 Fe, 0.30 Mg²⁺, 2.07 Ca²⁺, mg g⁻¹ de peso seco y 3.31 N, 34.54 C y 5.31 H %) siendo este el tratamiento con el mayor valor medio en el rendimiento de la cabeza de col con (1286 g planta⁻¹), lo cual representa un aumento del 41% en comparación del testigo que fue (908 g planta⁻¹).

Palabras clave: bioestimulantes, sustancias húmicas, quitosán, nutrición.

INTRODUCCION

El sistema del suelo es el reservorio de la mayoría de los nutrientes de las plantas y también contiene las superficies activas que determinan la concentración de iones en la solución del suelo (SS). El movimiento de iones, la acumulación, la disponibilidad de elementos y la absorción por las plantas, los cambios en el estado de oxidación y reducción de los elementos, y muchas otras reacciones químicas son producto de la interacción de sus fases líquida-sólida y gaseosa del suelo. Se define la solución del suelo como la fase líquida dinámica del suelo con una composición que está influenciada por los intercambios de materia y energía con el aire del suelo, las fases sólidas del suelo y la biota (SPOSITO, 2008).

En la solución del suelo el solvente es el agua y los solutos constan de sustancias realmente disueltas (iones), sales libres, CO₂, O₂ y otros gases, también encontramos compuestos inorgánicos y orgánicos en estado disperso, llamados coloides. Los coloides orgánicos son, por ejemplo, carbohidratos, lignina y sustancias húmicas, mientras que los coloides inorgánicos son principalmente las arcillas (partículas ≤ 2 μm de diámetro)

estos compuestos modifican la composición química y la dinámica de la SS a través del tiempo (TAN, 2010).

Desde el punto de la agricultura y el manejo nutrimental, entender como los solutos modifican la SS es de suma importancia, ya que las raíces de los cultivos adsorben los la mayoría de los nutrientes para su crecimiento y desarrollo de la fase líquida (Llanderal *et al.*, 2019). Las soluciones del suelo promedio contienen cerca de 20 ppm de fósforo, 40 ppm de calcio, magnesio y 100 ppm de potasio, siempre que estas concentraciones se mantengan en equilibrio con el complejo de intercambio del suelo, la cantidad de agua que atraviese la planta por transpiración contendrá lo suficiente de estos elementos para el crecimiento del cultivo (BIDWELL, 1993).

Una de las características de los suelos agrícolas es que gracias a su capacidad buffer soportan ciertos cambios mediante la adición de sustancias o materiales para mejorar su fertilidad y la disponibilidad de nutrientes para los cultivos esto debido a las sus propiedades físico-químicas (DU JARDIN, 2012). Los ácidos húmicos tienen la capacidad de formar complejos con iones metálicos y esto puede atribuirse a su alto contenido de grupos funcionales que contienen oxígeno, incluidos COOH, fenólico-alcohólico y fenólico-OH, y estructuras C=O de varios tipos de estructuras comúnmente presentes que tienen el potencial de unirse con iones de metales (AIKEN, 1985).

Otro bioestimulante que está tomando mucha importancia en la agricultura es el quitosán por sus características amigables con el medio ambiente. El quitosán también tiene la capacidad de regular la absorción de los minerales por los cultivos, donde sus grupos funcionales amino e hidroxilo en sus cadenas de polímero que pueden actuar como sitios de unión para metales (KAMARI *et al.*, 2011).

El quitosán contiene grupos amino e hidroxilo que pueden actuar como sitios de unión para la complejación de iones de metales. Es un efectivo agente quelante y posee una alta capacidad de adsorción para una variedad de metales pesados, incluidos Zn, Cu y Hg (CHU, 2002; DHAKAL *et al.*, 2005). El quitosán ha recibido un interés considerable por su potencial para eliminar iones de metales de las aguas residuales. Dado que el quitosán contiene alrededor de un 6,9% de nitrógeno que al protonarse quelatan aniones (BABEL y KURNIAWAN, 2003).

Se dispone de pocos estudios acerca del impacto de las sustancias húmicas y del quitosán sobre la solución del suelo. Por lo anterior, el objetivo de este estudio fue determinar el impacto del quitosán y los ácidos en la constitución química de la solución del suelo sobre el crecimiento, contenido mineral del tejido foliar y rendimiento del cultivo de col (*Brassica oleracea*). La col es una de las verduras para ensalada más importantes en México. Es una fuente de fibra, minerales, vitaminas y fitoquímicos como los carotenoides y otros antioxidantes (SINGH *et al.*, 2006).

MATERIALES Y MÉTODOS.

Localización geográfica

La presente investigación se llevó a cabo en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Buenavista, Saltillo, Coahuila, México.

Se utilizó como material experimental plantas de Col (*Brassica oleracea L.*)

Establecimiento

La semilla se sembró en charolas de poliestireno de 200 cavidades el 20 de noviembre del 2017, el trasplante se realizó el 20 enero del 2018 y se cosechó el primero de junio.

El cultivo cumplió un ciclo de 131 días en bolsas de polietileno de cuatro litros con un tipo de suelo calcáreo no agrícola ubicado en un área con reforestación de 20 años con *Pinus halepensis*. El suelo fue recolectado de los terrenos pertenecientes a la universidad, situados en las coordenadas 25°21'14.87"N y 101° 2'23.25"O; posterior a su muestreo el suelo fue caracterizado desde el punto de vista fisicoquímico de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT, 2002) (Tabla 1). La Tabla 2. Muestra el análisis del agua de riego que se tomó en cuenta para preparar la solución nutritiva, los métodos utilizados son los mismos que se utilizaron para el análisis de la solución del suelo que se describen más adelante.

Se establecieron 215 plantas, 43 por cada tratamiento. Las plantas utilizadas en el experimento fueron colocadas en densidad de dos plantas por m² y fueron mantenidas en el invernadero durante 22 semanas después del trasplante. Durante ese tiempo recibieron los cuidados rutinarios necesarios como, monitoreo, riego, fertilidad y control de plagas y enfermedades. La temperatura promedio del invernadero fue de 24 °C, la humedad relativa promedio fue de 70%.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del suelo

	pH ^a H ₂ O	CE (dS m ⁻¹)	Densidad aparente g/cm ³	Carbonatos Totales %	N-NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	P-Olsen mg L ⁻¹
Suelo	7.59	0.58	0.95	29.7	2.72	15
	Cationes Ca ²⁺	Intercambiables Mg ²⁺	(mg L ⁻¹) Na ⁺ K ⁺		Textura Clase	Materia Orgánica %
Suelo	6,364	341	101	599	Franco	4.90

^a pH (1:2 agua)**Tabla 2. Características y concentración de elementos del agua de riego utilizada en el experimento.**

Agua de riego	
Variable	Valor
pH	7.50
CE	1150 (μS cm ⁻¹)
N-NO ₃ ⁻	5.74 mg L ⁻¹
K ⁺	3.90 mg L ⁻¹
Ca ²⁺	111 mg L ⁻¹
Mg ²⁺	29 mg L ⁻¹
Na ⁺	74.1 mg L ⁻¹
SO ₄ ⁻²	77.3 mg L ⁻¹
HCO ₃ ⁻	461 mg L ⁻¹
CO ₃ ²⁻	0.00 mg L ⁻¹
Cl ⁻	77.0 mg L ⁻¹

Tratamientos.

Los tratamientos consistieron en la aplicación de quitosán (50 y 150 kg ha⁻¹) y ácidos húmicos (200 y 500 kg ha⁻¹) de origen comercial. Las cantidades se establecieron de acuerdo a los resultados de un estudio preliminar en el cual se probaron diferentes concentraciones de quitosán y de ácidos húmicos aplicados en muestras de suelo incubadas a temperatura ambiente durante xx días, para después determinar las diferencias en la concentración de minerales en el agua de lixiviación de las diferentes muestras. Las aplicaciones de AH y Cs se llevaron a cabo en forma de drench, es decir las dosis establecidas (en kg ha⁻¹) se aplicaron a la zona donde crece la plántula usando una pipeta. Como testigo se utilizó agua. Los ácidos húmicos y el quitosán fueron aplicados divididos en tres partes: un día antes del trasplante, la segunda entre los 40 días después del trasplante (ddt), al alcanzar la cabeza cinco cm de diámetro y a los 80 ddt.

Para el aporte de nutrientes se utilizó una solución de Steiner (1961) al 25% de concentración (C.E. de 0.75 µS/cm) hasta la etapa de formación de cabeza (71 ddt) y 50% (C.E. de 1.75 µS/cm) posteriormente. El pH de la solución nutritiva fue ajustado a valores de 5.5 -6.5 usando ácido nítrico, fosfórico y sulfúrico.

Muestreos.

Se realizaron tres muestreos destructivos de plantas muestreos colectando tres plantas elegidas al azar en cada tratamiento durante el experimento: a los 35 ddt, 58 ddt y 150 ddt. Las plantas fueron separadas en cabeza, hojas y raíces para determinar su peso fresco usando una balanza digital. Las muestras frescas fueron colocadas en bolsas de papel etiquetadas y se secaron en una estufa de deshidratación a 80 °C durante 72 horas

hasta peso constante para luego determinar el peso seco (P.S) usando una balanza digital. Estas mismas muestras fueron utilizadas para determinar el contenido de nutrientes en las plantas utilizando 0.5 g por muestra.

Solución del suelo.

Para determinar los cambios temporales en la composición de la solución del suelo (SS) se llevaron a cabo 22 muestreos unos por semana, de los cuales se eligieron seis muestreos los que correspondieron una semana antes del muestreo destructivo y otro después de este, usando tres repeticiones para cada tratamiento. Para la caracterización de la SS se ubicaron tres sondas de succión en cada tratamiento, se eligieron tres plantas al azar para colocar las sondas en el interior de la maceta a 15 cm de profundidad y 10 cm de la planta. Para tomar la muestra de SS se siguió el siguiente procedimiento: transcurrida 1 hora después del riego se aplicó una presión de succión de 75 centibares a las sondas de succión con una jeringa. Al día siguiente se extrajo la muestra de SS de la sonda.

El volumen de la muestra obtenida osciló entre 20 y 30 ml. Las muestras obtenidas fueron sometidas primeramente a un análisis *in situ* para determinar: pH con un potenciómetro de la marca HANNA modelo HI 98130; la conductividad eléctrica (C.E) con un equipo de la marca HANNA modelo HI 98130. Las muestras de SS fueron posteriormente llevadas al laboratorio para determinar el fósforo (P) por espectrofotometría visible (AOAC 1980), y la concentración de potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+), hierro (Fe), zinc (Zn^{2+}), cobre (Cu^{2+}), y molibdeno (Mo) utilizando la técnica de digestión por vía ácida (Hernandez- Hernandez *et al.*, 2018).

Contenido mineral de las plantas

Después de cada muestreo de las plantas se separó raíz, hoja y cabeza, se lavó la raíz y se determinó el peso fresco de todos los órganos luego se deshidrataron en un horno de secado a temperatura constante de 80° C durante tres días en bolsas de papel. La digestión de la muestra se realizó de acuerdo a la metodología de (Hernandez- Hernandez *et al.*, 2018) con algunas modificaciones. A los 0.5 g de muestra seca se le agregaron 30 ml de ácido nítrico (HNO₃) concentrado luego en una plancha eléctrica se aplicó calor a punto de ebullición durante 3 horas procurando mantener el volumen inicial. Se filtró con papel filtro Whatmman No. 42, y se aforo a 100 ml con agua desionizada. El contenido de minerales se determinó en espectrofotómetro de absorción atómica de emisión de flama (Varian AA - 1275).

Los resultados se expresaron en miligramos por g de peso seco (mg g⁻¹ PS) para macro y micro elementos respectivamente.

ANALISIS ESTADISTICO.

El experimento fue establecido en un diseño en bloques completamente al azar, con 5 tratamientos y 43 repeticiones. Se realizó un análisis de varianza de prueba de comparación de medias según LSD Fisher ($p \leq 0.05$), Con el fin de dilucidar la interacción de la concentración de los iones de la solución del suelo con la biomasa fresca del cultivo, se preparó una matriz de correlación con una significancia estadística de $p \leq 0.05$. Utilizando el programa estadístico R versión 3.6.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de los AH y Cs sobre la dinámica y concentración de los iones en la solución del suelo.

En la figura 1a y 1b se muestran los cambios en el tiempo de la CE y el pH en la SS debido al efecto de los AH y el Cs en el suministro de nutrientes al cultivo de col. El tratamiento con mayor influencia en las variables medidas de la SS como la CE y el pH fue el tratamiento AH 200 con valores medios de $2.28 \mu\text{S cm}^{-1}$ y 7.75 respectivamente.

En contraste los demás tratamientos ejercieron muy poca influencia sobre los valores de estas variables de la SS durante el experimento, los suelos calcáreos se caracterizan por un alto contenido de carbonatos, por un pH elevado y, por lo tanto, también por concentraciones elevadas de HCO_3 en la solución del suelo (Mengel *et al.*, 1984), una de las características del pH es su interacción con los nutrientes y su disponibilidad para las raíces de las plantas, el presente experimento el cultivo no presentó deficiencias de nutrientes atribuibles al efecto indirecto del pH y mantuvo nivel aceptables de CE para proporcionar nutrientes a la col.

Las concentraciones más altas de los nutrientes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe , Zn^{2+}) se presentan en las etapas tempranas y finales del ciclo (figura 1 c,d,f y g). Los cambios en la dinámica presenta fluctuaciones a través del tiempo esto se debe a los intercambios de materia y energía con el aire, las fases sólidas y los microorganismos del suelo por ser una fase líquida (Sposito, 2008), en este estudio no se vio la influencia marcada de un solo tratamiento sobre las variables lo cual evidencia la complejidad de los fenómenos que intervienen en la biodisponibilidad de nutrientes fácilmente disponibles para las raíces de los cultivos.

La concentración de los iones en solución está en función de las complejas interrelaciones de sus componentes, que se determinan a partir de los ritmos de crecimiento en la fase vegetativa y

su posterior reflejo en la fase de reproducción de la planta (Kumar y Singh, 2017). Para el Ca^{2+} el testigo presenta la concentración más alta con valores medios de 184.76 mg L^{-1} , el tratamiento AH 500 presenta los valores medios más altos para el 341 Mg^{2+} y $92 \text{ K}^+ \text{ mg L}^{-1}$.

Veobides-Amador *et al.* (2018) y Ahmed *et al.* (2019) mencionan que uno de los efectos indirectos de los AH y el Cs sobre la retención de nutrientes y agua se debe a sus estructuras y grupos funcionales que juegan un papel muy importante en la adsorción y disponibilidad de nutrientes para las raíces de las plantas, actuando sobre la CIC ("Capacidad de intercambio catiónico") del suelo (efectos físico-químicos).

Boonlertnirun *et al.* (2006) señalo que el Cs podría mineralizar los nutrientes orgánicos y mejorar la disponibilidad de estos para las raíces, mientras que Agbodjato *et al.* (2016) informaron que el Cs tiene un efecto positivo en la simbiosis con las rizobacterias promotoras del crecimiento, lo que desencadena una mayor tasa de fijación de nitrógeno y mejora la absorción de nutrientes de las plantas.

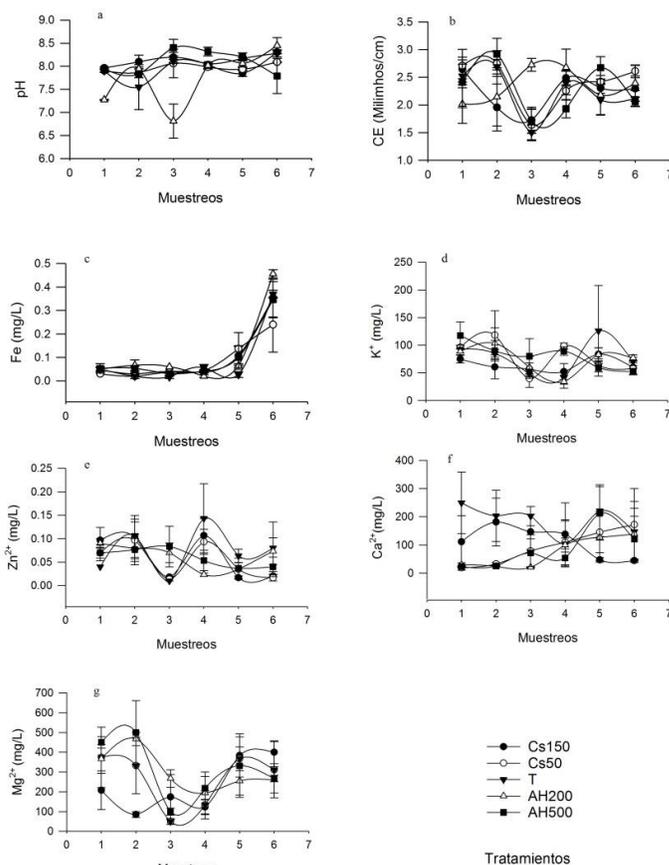


Figura 1. Valores medios y error estándar en pH y CE y en la concentración de Fe, K⁺, Zn, Ca²⁺, Mg²⁺ y K⁺ en la solución del suelo a través del tiempo para dos tipos de bioestimulantes con dos dosis de aplicación al suelo en plantas de col.

Los valores de pH, CE, (Figura 1a y 1b) y la concentración de los iones Fe, Zn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, y K⁺, (figura 1 c, d, f y g) no presentan diferencias significativas, con respecto a la cantidad disponible en la SS adquisición de nutrientes y la promoción resultante del crecimiento de las plantas, los efectos de los AH y Cs dependen de la dosis aplicada y del nutriente (Ayuso *et al.*, 1996a; 1996b; Kirn *et al.*, 2010; Morard *et al.*, 2010).

Una posible explicación a lo antes mencionado es que los mecanismos por los cuales los nutrientes son absorbidos por las plantas y las interacciones entre la planta y la SS son dos factores que influyen sustancialmente en el efecto de los ácidos húmicos y el quitosán sobre la

absorción de nutrientes. Si los nutrientes son absorbidos por un mecanismo activo (proceso metabólico), los AH y Cs pueden inhibir la absorción, ya que tienden a complejar los iones (Vold *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2004). Por el contrario, si los mismos iones se absorben mediante un mecanismo pasivo (difusión a través de los tejidos, translocación, etc.), los AH y el Cs no intervienen en absoluto en la absorción o tienen un efecto positivo. (Rauthan y Schnitzer, 1981; Guibal, 2004).

Otra posible explicación es que los AH forman agregados debido a la combinación de partículas minerales con sustancias orgánicas e inorgánicas, donde la CIC a menudo se relaciona con agregados estables (Dimoyiannis *et al.*, 1998). La agregación es estimulada por la interacción de puentes policatiónicos (Tisdall, 1996), Los grandes agregados se forman en suelos de alto pH y alta concentración de carbonatos como el suelo calcáreo de este estudio (Tabla1). (BoixFayos *et al.*, 2001) lo cual crearía una competencia de los nutrientes entre los agregados del suelo y la biodisponibilidad de estos para las raíces.

Por lo tanto, la adquisición de la mayoría de los nutrientes requerirá un aporte de energía significativo y un sistema de transporte selectivo y de alta afinidad para permitir que la planta satisfaga la demanda de nutrientes y evite la toxicidad por iones adquiridos de la solución del suelo.

Correlaciones entre la biomasa y los iones en la SS para AH y Cs.

Las Tablas (3-7) muestran las correlaciones entre los iones de la SS y la biomasa del cultivo, donde los tratamientos muestran correlaciones positivas con la biomasa y los nutrientes (Mg^{2+} , K^+ y Zn) para el caso de Fe y del Ca^{2+} presenta valores negativos, donde la cantidad de calcio y hierro afectarían, Las concentraciones de micronutrientes Fe, Mn, Zn y Cu dependen principalmente del pH del suelo, el potencial redox y el contenido de materia orgánica del suelo en los suelos calcáreos (Sposito 1989), las

concentraciones aumentan a medida que cae el pH y aumenta la CE, en el caso particular de este estudio el Fe presenta correlaciones positivas con el Ca^{2+} , el Ca^{2+} en los suelos calcáreos presenta problemas de deficiencia ya que forma compuestos insolubles con nutrientes como el Fe, otro fenómeno que afecta las cantidades de este elemento es la lixiviación, esto podría ser una explicación a las cantidades de este catión que son más bajas que las del Mg^{2+} y presentan correlaciones negativas en la mayoría de tratamientos, donde el Ca^{2+} estaría ocupando en mayor cantidad los sitios de intercambio del suelo, es por ello que la capacidad de los suelos para mantener nutrientes potencialmente disponibles y en concentraciones adecuadas para el desarrollo de las plantas afecta la concentraciones de estos en la SS, Schofield (1955).

Tabla 3. Matriz de correlación de iones en la solución de suelo con la aplicación de ácidos húmicos 200 Kg ha^{-1}

pH	1								
CE	0.38	1							
Fe	0.99	0.25	1						
K^+	0.41	1.00	0.28	1					
Zn	-0.29	0.77	-0.43	0.75	1				
Ca^{2+}	0.86	-0.14	0.92	-0.12	-0.74	1			
Mg^{2+}	-0.16	0.85	-0.30	0.83	0.99	0.65	1		
Biomasa	-0.46	0.64	-0.58	0.62	0.98	-0.85	0.95	1	
	pH	CE	Fe	K^+	Zn	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Biomasa	

Umbral del 0.900 para la significancia estadística de $\alpha \leq 0.05$. $n=4$.

Tabla 4. Matriz de correlación de iones en la solución de suelo con la aplicación de ácidos húmicos 500 Kg ha^{-1}

pH	1								
CE	0.85	1							
Fe	-0.34	0.20	1						
K^+	-0.11	-0.61	-0.90	1					
Zn	0.29	-0.25	-1.00	0.92	1				
Ca^{2+}	-0.03	0.50	0.95	-0.99	-0.96	1			
Mg^{2+}	-0.93	-0.98	-0.02	0.45	0.07	-0.33	1		
Biomasa	-0.54	-0.90	-0.61	0.90	0.65	-0.83	0.80	1	
	pH	CE	Fe	K^+	Zn	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Biomasa	

Umbral del 0.900 para la significancia estadística de $\alpha \leq 0.05$. $n=4$.

Tabla 5. Matriz de correlación de iones en la solución de suelo con la aplicación de quitosán 50 Kg ha⁻¹

pH	1							
CE	-0.76	1						
Fe	0.49	0.20	1					
K ⁺	-0.97	0.58	-0.68	1				
Zn	-0.89	0.37	-0.83	0.97	1			
Ca ²⁺	0.90	-0.39	0.82	-0.98	-1.00	1		
Mg ²⁺	-0.60	0.98	0.41	0.39	0.16	-0.19	1	
Biomasa	-0.98	0.59	-0.67	1.00	0.97	-0.97	0.41	1
	pH	CE	Fe	K ⁺	Zn	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Biomasa

Umbral del 0.900 para la significancia estadística de $\alpha \leq 0.05$. n=4.

Tabla 6. Matriz de correlación de iones en la solución de suelo con la aplicación de quitosán 150 Kg ha⁻¹

pH	1							
CE	-0.79	1						
Fe	0.14	0.50	1					
K ⁺	-0.63	0.97	0.68	1				
Zn	-0.62	0.00	-0.87	-0.22	1			
Ca ²⁺	-0.18	-0.47	-1.00	-0.66	0.88	1		
Mg ²⁺	0.15	0.49	1.00	0.67	-0.87	-1.00	1	
Biomasa	-0.86	0.35	-0.63	0.13	0.94	0.66	-0.64	1
	pH	CE	Fe	K ⁺	Zn	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Biomasa

Umbral del 0.900 para la significancia estadística de $\alpha \leq 0.05$. n=4.

Tabla 7. Matriz de correlación de iones en la solución de suelo con la aplicación del Testigo (agua)

pH	1							
CE	-0.87	1						
Fe	0.73	-0.30	1					
K ⁺	-0.07	0.55	0.63	1				
Zn	0.23	-0.68	-0.50	-0.99	1			
Ca ²⁺	-0.44	0.83	0.29	0.92	-0.97	1		
Mg ²⁺	-0.05	0.54	0.65	1.00	-0.98	0.92	1	
Biomasa	-1.00	0.91	-0.67	0.15	-0.31	0.51	0.13	1
	pH	CE	Fe	K ⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Biomasa

Umbral del 0.900 para la significancia estadística de $\alpha \leq 0.05$. n=4.

Efecto de los AH y Cs sobre la adsorción de nutrientes en el tejido vegetal y el rendimiento.

Las variables relacionadas con el rendimiento (Figura 2) de las plantas y la absorción (Figura 3) de nutrientes, manifestaron una respuestas diferente la figura (3G) muestra los

efectos de los AH y el Cs sobre la absorción de nitrógeno (N), carbono (C) e hidrogeno (H) en el tejido de la hoja para el cultivo de col, los tratamientos AH200 y Cs50 presentan los valores medios más altos con diferencias significativas con 3.4 y 3.17% para el N, en cuanto al C los tratamiento con mayor % son 36.5 Cs150, 36.7 Cs50 y 36.5 AH200, mientras que el Testigo presento un 35.16%.

Se ha demostrado que los AH y el Cs aumenta la absorción de nitrógeno por las plantas (incluso hasta concentraciones que normalmente serían tóxicas) y permite que las plantas utilicen el nitrógeno presente en concentraciones demasiado bajas para que normalmente tenga algún efecto en el rendimiento (Kandil *et al.*, 2013).

Canellas *et al.* 2008. Menciona que los AH tienen impactos directos sobre la fisiología vegetal. Por efectos directos, nos referimos a efectos que no están mediados por las características del suelo y la disponibilidad de nutrientes, sino que involucran la regulación de actividades celulares, como cambios metabólicos, expresiones de genes alterados y acciones hormonales, lo cual impacta en procesos metabólicos y ganancia de biomasa por los cultivos, en este estudio los AH y Cs presentaron diferencias

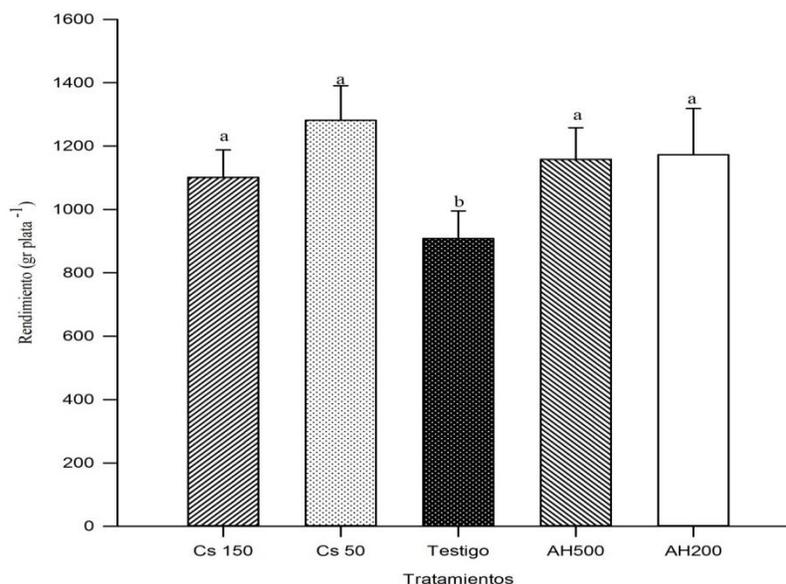


Figura 2. Valores medios de rendimiento (g col por planta⁻¹) cuantificados en el ciclo del cultivo para dos tipos de bioestimulantes con dos dosis de aplicación en plantas de col. Significancia $p \leq 0.05$ DLS Fisher, letras con una letra en común indican que no hay diferencias significativa.

significativas en el rendimiento (Figura 2) donde los valores medios más altos se presentaron con el tratamiento Cs50 con 1286 g planta⁻¹, lo cual representa un aumento del 41% en comparación del testigo que fue (908 g planta⁻¹).

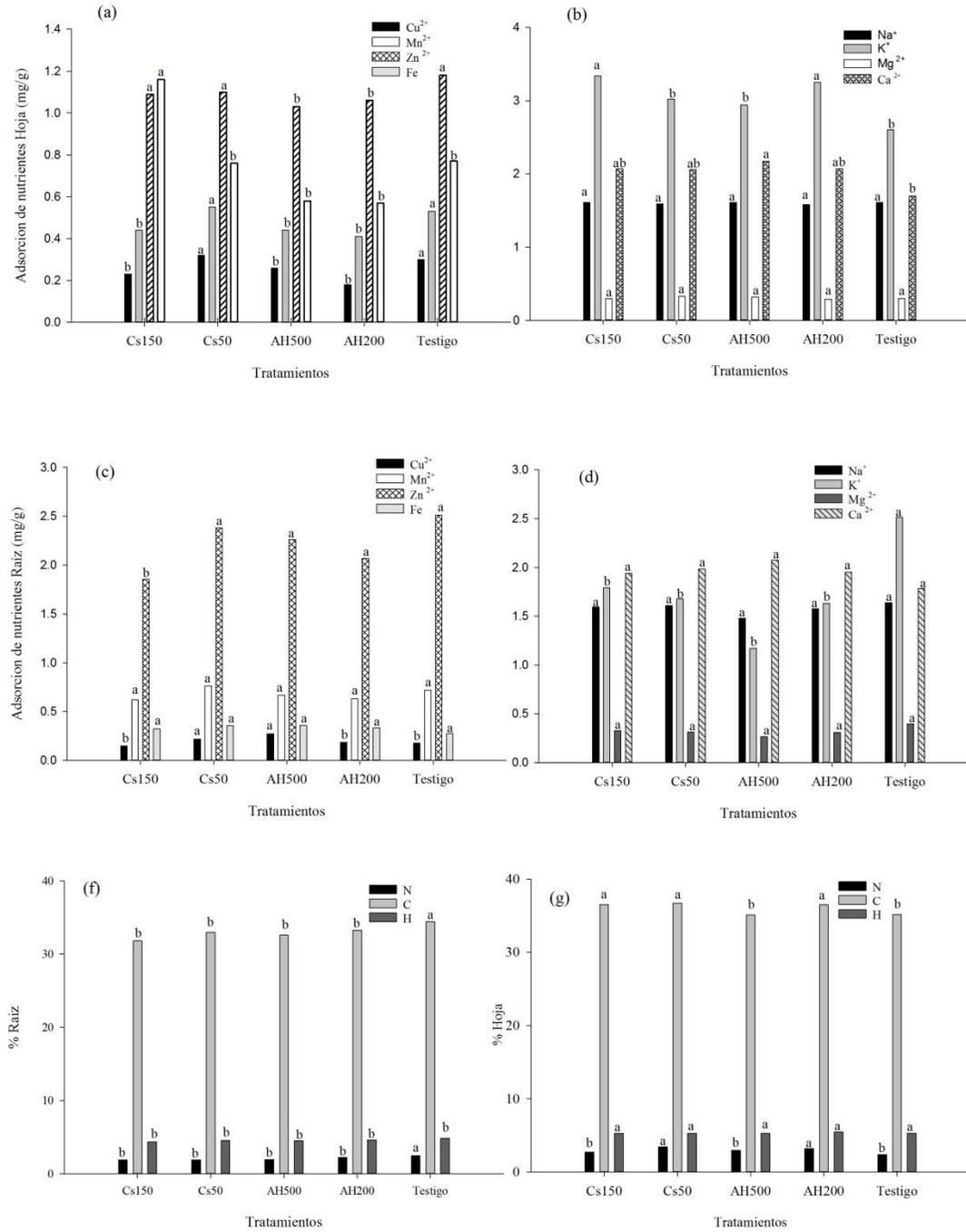


Figura 3. Efecto de la aplicación de ácidos húmicos y quitosán al suelo sobre la adsorción de nutrientes en los tejidos de la planta de col (figura a y b raíz y figura c y d cabeza) Significancia $p \leq 0.05$ DLS Fisher, letras con una letra en común indican que no hay diferencias significativa.

Los bioestimulantes HA y Cs inducen la actividad H⁺-ATPasa que, a su vez, puede activar los transportadores de iones secundarios y promover la absorción de nutrientes.

El transporte de nitratos, calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro, cobre etc. a través de la membrana plasmática es facilitado por los canales iónicos, es decir, un transporte activo secundario, que requiere un gradiente electroquímico de protones generado por la inducción del H⁺-ATPasa (transporte primario (Jannin *et al.* 2012; Shibuya y Minami, 2001; Amborabé *et al.*, 2008), en este sentido el AH y el Cs estimulan la absorción como se muestra en la (Figura 3 a, b, c y d) los bioestimulantes en estudio presentan diferencias para los nutrientes Ca²⁺, K⁺, en la hoja, y Fe en la raíz, en cuanto al testigo presenta los valores medios más altos (2.5, 34.4) y significativos en la raíz para el de N y C respectivamente.

CONCLUSION

La solución del suelo no es una solución homogénea sino que se caracteriza por una marcada variabilidad espacial y temporal, las dosis de los AH y Cs afectan la dinámica y la concentración de la solución en este contexto la biodisponibilidad y absorción de los elementos se ve afectada por las propiedades quelante de los dos bioestimulantes aunque este efecto no se presentó en este estudio, en particular los tratamientos Cs50 y AH200 presentan los valores más altos en el rendimiento así como en la absorción de nitrógeno, carbono, potasio en tejido de la col.

LITERATURA CITADA.

- Agbodjato, N. A., P. A. Noumavo., A. Adjanohoun, L. Agbessi., and L. Baba-Moussa. 2016. Synergistic effects of plant growth promoting rhizobacteria and chitosan on in vitro seeds germination, greenhouse growth, and nutrient uptake of maize *Zea mays L.* *Biotechnology research international.* 2016.
- Ahmed, K. B. M., M. M. Khan., H. Siddiqui., and A. Jahan. 2020. Chitosan and its oligosaccharides, a promising option for sustainable crop production-a review. *Carbohydrate polymers.* 227: 115331.
- Aiken, G. R., D.M. McKnight., R. L. Wershaw., and P. Maccarthy. 1986. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. 1985. *Soil Science.*142: 323.
- Amborabé, B. E., J. Bonmort., P. Fleurat-Lessard., and G. Roblin. 2008. Early events induced by chitosan on plant cells. *J Exp Bot.* 59: 2317-2324.
- Ayuso, M., T. Hernandez., C. Garcia., and J. A. Pascual. 1996a. Stimulation of barley growth and nutrient absorption by humic substances originating from various organic materials. *Bioresour Technol.* 57: 251-257.
- Ayuso, M., J.A. Pascual., C. García., and T. Hernández. 1996b. Evaluation of urban wastes for agricultural use. *Soil Sci Plant Nutr.* 42: 105-111.
- Babel, S., and T.A Kurniawan. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater.* 97: 219-243.
- Bidwell, R.G.S. 1993. *Fisiología vegetal.* Agt editor. S.A. México, D.F. p. 804.
- Boix-Fayos, C., A. Calvo-Cases., A. C. Imeson., and M.D. Soriano-Soto. 2001. Influence of soil properties on the aggregation of some Mediterranean soils and the use of aggregate size and stability as land degradation indicators. *Catena.* 44: 47-67.

- Boonlertnirun, S., E. Sarobol., and I. Sooksathan. 2006. Effects of molecular weight of chitosan on yield potential of rice cultivar Suphan Buri 1. *Agriculture and Natural Resources*. 40: 854-861.
- Canellas, L. P., D. B. Zandonadi., J. G. Busato., M. A. Baldotto., M. L. Simões., L. Martin-Neto., and A. Piccolo. 2008. Bioactivity and chemical characteristics of humic acids from tropical soils sequence. *Soil Science*. 173: 624-637.
- Chen, Y., C.E. Clapp., and H. Magen. 2004. Mechanisms of plant growth stimulation by humic substances: The role of organo-iron complexes. *J Soil Sci Plant Nutr* 50: 1089-1095.
- Chu, K. 2002. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater*. 90:77-95.
- Dhakal, R.P., K. N. Ghimire., and K. Inoue . 2005. Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy*. 79: 182-190.
- Dimoyiannis, D. G., C.D. Tsadilas., and S. Valmis. 1998. Factors affecting aggregate instability of Greek agricultural soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*. 29: 1239-1251.
- Dujardin, P. 2012. *The Science of Plant Biostimulants—A bibliographic analysis*, Ad hoc study report. European Commission.
- Guibal, E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep Purif Technol*. 38: 43-74.
- Hernández-Hernández, H., S. González-Morales., A. Benavides-Mendoza., H. Ortega-Ortiz., G. Cadenas-Pliego., and A. Juárez-Maldonado. 2018. Effects of chitosan—

- PVA and Cu nanoparticles on the growth and antioxidant capacity of tomato under saline stress. *Molecules*. 23: 178.
- Jannin, L., M. Arkoun., A. Ourry., P. Lâiné., D. Goux., M. Garnica., and P. Etienne. 2012. Microarray analysis of humic acid effects on *Brassica napus* growth: involvement of N, C and S metabolisms. *Plant and soil*. 359: 297-319.
- Kamari, A., I. Pulford., Hargreaves, J., 2011: Chitosan as a potential amendment to remediate metal contaminated soil—a characterisation study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 82: 71-80.
- Kandil, A. A., A. E. Sharief., and F.H. Fathalla. 2013. Onion yield as affected by foliar application with amino and humic acids under nitrogen fertilizer levels. *Crop Production*. 2: 62-72.
- Kirn, A., S. R. Kashif., and M. Yaseen. 2010. Using indigenous humic acid from lignite to increase growth and yield of okra *Abelmoschus esculentus L.* *Soil Environ*. 29: 187-191.
- Kumar, D., and A. P. Singh. 2017. Efficacy of potassium humate and chemical fertilizers on yield and nutrient availability patterns in soil at different growth stages of rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 48: 245-261.
- Llenderal, A., P, García-Caparrós., J. I. Contreras., M. L. Segura, and M. Teresa Lao. 2019. Spatio-temporal variations in nutrient concentration in soil solution under greenhouse tomato. United States. *J Plant Nutr*. 42: 842-852.
- Morard, P., B. Eyheraguibel., M. Morard., and J. Silvestre. 2010. Direct effects of humic-like substance on growth, water, and mineral nutrition of various species. *J Plant Nutr*. 34:46-59.

- Rauthan, B. S, and M. Schnitzer, 1981. Effects of a soil fulvic acid on the growth and nutrient content of cucumber *Cucumis sativus* plants. *Plant and Soil*. 63: 491-495.
- Schofield, R. K., and A. W. Taylor. 1955. The measurement of soil pH. *Soil Science Society of America Journal*. 19: 164-167.
- Shibuya, N., and E. Minami. 2001. Oligosaccharide signalling for defence responses in plant. *Physiol Mol Plant Pathol*. 59: 223-233.
- Singh , J., A. Upadhyay ., A. B ahadur ., B. Singh., K. Singh., and M. Rai. 2006. Antioxidant phytochemicals in cabbage *Brassica oleracea L. var. capitata*. *Sci Hortic*. 108: 233-237.
- Sposito, G. 2008. *The chemistry of soils*. Second Edition. Oxford university press. New York, USA. p. 342.
- Steiner, A.A. 1961. A universal method for preparing nutrient solutions of a certain desired composition. *Plant Soil*. 15: 134–154.
- Tan, K. H. 2010. *Principles of soil chemistry*. Fourth Edition. CRC press. Boca Raton, FL, U.S.A. p. 392.
- Tisdall, J. M. 1996. Formation of soil aggregates and accumulation of soil organic matter. *Structure and organic matter storage in agricultural soils*. 57-96.
- Veobides-Amador, H., F. Guridi-Izquierdo., y V. Vázquez-Padrón. 2018. Las sustancias húmicas como bioestimulantes de plantas bajo condiciones de estrés ambiental. *Cultivos tropicales*. 39: 102-109.
- Vold, I. M., K. M. Vårum., E. Guibal., and O. Smidsrød. 2003. Binding of ions to chitosan—selectivity studies. *Carbohydrate Polymers*. 54: 471-477.

CONCLUSIONES

La biodisponibilidad de los nutrientes en la solución del suelo por los ácidos húmicos y el quitosán depende de la estructura de éstos, así como la cantidad de sitios de unión y el tipo de enlace que formen con los iones, lo que a su vez depende de las condiciones químicas del suelo.

La dosis de los AH y quitosán afectan la dinámica y la concentración de la solución en este contexto la biodisponibilidad y absorción de los elementos se ve afectada por las propiedades quelantes, aunque este efecto no se presentó en este estudio.

En contraste con el testigo los tratamientos CS50, CSS150, AH200, AH500 presentan correlaciones significativas entre los iones en la solución del suelo y con la biomasa, lo cual evidencia la influencia de los bioestimulantes sobre los nutrientes.

En particular los tratamientos CS50 y AH200 presentan los valores más altos en el rendimiento, así como en la absorción de hierro, nitrógeno, carbono, potasio en tejido comestible de la col.

REFERENCIAS

- ABDOU, E. S., NAGY, K. S., ELSABEE, M. Z., 2008: Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource technology*, 99(5), 1359-1367.
- AHMED, K. B. M., KHAN, M. M., SIDDIQUI, H., JAHAN, A., 2020: Chitosan and its oligosaccharides, a promising option for sustainable crop production-a review. *Carbohydrate polymers*. 227, 115331.
- ANGELOVA, V. R., AKOVA, V. I., ARTINOVA, N. S., IVANOV, K. I., 2013: The effect of organic amendments on soil chemical characteristics. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 195, 958-971.
- ÁLVAREZ, J. M., RICO, M. I., 2003: Effects of zinc complexes on the distribution of zinc in calcareous soil and zinc uptake by maize. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(19), 5760-5767.
- ALLOWAY, B. J., 2013. Bioavailability of elements in soil. In *Essentials of medical geology* (pp. 351-373). Springer, Dordrecht.
- BABEL, S., AND KURNIAWAN, T.A., 2003: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater*. 97, 219-243.
- BARKER, A. V., PILBEAM, D.J., 2015: *Handbook of plant nutrition*. CRC press.
- BARKER, A. V., BRYSON, G. M., 2007: *Nitrogen In: Barker AV, Pilbeam DJ, editors. Handbook of plant nutrition*. Florida.
- BIDWELL, R.G.S., 1993: *Fisiología vegetal*. Agt editor. S.A. México, D.F. p. 804.
- CAMERON, K. C., DI, H. J., MOIR, J. L., 2013: Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. *Annals of applied biology*, 162(2), 145-173.
- CHINTALA, R., MOLLINEDO, J., SCHUMACHER, TE, PAPIERNIK, SK, MALO, DD, CLAY, DE, ... Y GULBRANDSON, DW., 2013: Sorción y desorción de nitratos en biocarros por pirólisis rápida. *Materiales microporosos y mesoporosos*, 179, 250-257.
- CHU, K., 2002: Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J Hazard Mater*. 90,77-95.
- CLAPP, C. E., HAYES, M. H. B., SENESI, N., BLOOM, P. R., JARDINE, P. M., 2001: *Humic Substances and Chemical Contaminants*. Madison, WI: Soil Science Society of America.

- COLOMBO, C., PALUMBO, G., HE, JZ, PINTON, R. Y CESCO, S., 2014: Revisión de la disponibilidad de hierro en el suelo: interacción de minerales, plantas y microbios de Fe. *Diario de suelos y sedimentos*, 14 (3), 538-548.
- CRONAN, C. S., AIKEN, G. R. 1985: Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1697-1705.
- DHAKAL, R.P., GHIMIRE, K. N., INOUE, K., 2005: Adsorptive separation of heavy himire metals from an aquatic environment using orange waste. *Hydrometallurgy*. 79, 182-190.
- DONG, H. W., PETROVICH, G. D., WATTS, A. G., SWANSON, L. W., 2001: Basic organization of projections from the oval and fusiform nuclei of the bed nuclei of the stria terminalis in adult rat brain. *Journal of Comparative Neurology*, 436(4), 430-455.
- EPSTEIN, E., BLOOM A., 2005: *Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives*, second edition Sinauer Associates Inc. Publishers pp 400.
- FINK, J. R., INDA, A. V., TIECHER, T., BARRÓN, V. 2016: Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciencia e agrotecnologia*, 40(4), 369-379.
- FOX, T. C., GUERINOT, M. L., 1998: Molecular biology of cation transport in plants. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49: 669-696.
- GARCÍA, G. N., GARCÍA, S. N., 2013: *Química agrícola: química del suelo y de los nutrientes esenciales para las plantas*. Mundi-Prensa Libros.
- GUIBAL, E., N. SWEENEY, V. O., ZIKAN M. C., VINCENT T., TOBIN, J. M., 2001: Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 28(5), 401-408.
- HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L., LUCENA, J. J., 2001: Fe (III)- EDDHA and- EDDHMA Sorption on Ca-Montmorillonite, Ferrihydrite, and Peat. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(11), 5258-5264.
- HINSINGER, P., BENGOUGH, A.G., VETTERLEIN, D., YOUNG, I.M., 2009: Rhizosphere: Biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. *Plant Soil* 321:117–152.
- HSU, SH., CHANG, YB., TSAI, CL., FU, KY., WANG, SH., TSENG, HJ., 2011: Caracterización y biocompatibilidad de nanocompuestos de quitosano. *Coloides y superficies B: Biointerfaces*, 85 (2), 198-206.

- HUANG, P. M., LI, Y., SUMNER, M.E., 2011: Handbook of soil sciences: properties and processes. Second Edition. CRC Press. Boca Raton, FL. USA. p. 1424.
- KARLSEN, J., SKAUGRUD, O., 1991: Excipient properties of chitosan. *Manufacturing chemist*, 62(6), 18-19.
- KIMURO, S., KIRISHIMA, A., NAGAO, S., SAITO, T., AMANO, Y., MIYAKAWA, K., SATO, N., 2018: Caracterización y estudio termodinámico del ácido húmico en aguas subterráneas profundas en Horonobe, Hokkaido, Japón. *Revista de ciencia y tecnología nucleares*, 55 (5), 503-515.
- KYZAS, G. Z., BIKIARIS, D. N., 2015: Recent modifications of chitosan for adsorption applications: a critical and systematic review. *Marine drugs*, 13(1), 312-337.
- LI, Q., DUNN, E. T., GRANDMAISON, E. W., GOOSEN, M. F., 2020: Applications and properties of chitosan. *Applications of chitin and chitosan*, 3-29.
- LLANDERAL, A., GARCÍA-CAPARRÓS, P., CONTRERAS, J. I., SEGURA, M. L., TERESA LAO., 2019. Spatio-temporal variations in nutrient concentration in soil solution under greenhouse tomato. United States. *J Plant Nutr.* 42: 842-852.
- LLOYD, J.R., LOVLEY, D.R., MACASKIE, L.E., 2003: Biotechnological application of metal-reducing microorganisms. *Adv. Appl.*
- MARSCHNER'S, P., MARSCHNER'S, S., 2012: Mineral Nutrition of Higher Plants. Orford: Elsevier, 1-651.
- MARSCHNER, H., 1995: Rhizosphere pH effects on phosphorus nutrition. In *Genetic Manipulation of Crop Plants to Enhance Integrated Nutrient Management in Cropping Systems*. 1. Phosphorus (C. Johansen, K. K. Lee, K. K. Sharma, G. V. Subbaro and E. A. Kueneman, eds.). Proceedings of an FAO/ICRISAT Expert Consultatory Workshop. ICRISAT Asia Center, India. Patancheru, Andhra Pradesh, India, pp. 107–115, International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics.
- MCGRATH, S. P., SANDERS, J. R., SHALABY, M. H., 1988: The effects of soil organic matter levels on soil solution concentrations and extractabilities of manganese, zinc and copper. *Geoderma*. 42, 177-188.
- MENGEL, K., 2001: Dynamics and Availability of Major. *Advances in Soil Science: Volume 2*, 2, 65.

- MOHEBBI, S., NEZHAD, M. N., ZARRINTAJ, P., JAFARI, S. H., GHOLIZADEH, S. S., SAEB, M. R., MOZAFARI, M., 2019: Chitosan in biomedical engineering: a critical review. *Current stem cell research & therapy*, 14(2), 93-116.
- MOLINA, F. V., 2016: *Soil colloids: properties and ion binding* (Vol. 156). CRC Press.
- NAJAFI-GHIRI, M., GHASEMI-FASAEI, R., FARROKHNEJAD, E., 2013: Factors affecting micronutrient availability in calcareous soils of Southern Iran. *Arid Land Research and Management*, 27, 203-215.
- NIEDER, R., BENBI, D. K., SCHERER, H. W., 2011: Fixation and defixation of ammonium in soils: a review. *Biology and fertility of Soils*, 47(1), 1-14.
- PITMAN, M. G., CRAM, W. J., ANDERSON, W.P., 2013: Regulation of inorganic ion transport in plants. *Ion transport in plants* (WP Anderson, ed.), 465-481.
- RHAZI, M., DESBRIERES, J., TOLAIMATE, A., RINAUDO, M., VOTTERO, P., ALAGUI, A., EL MERAY, M., 2002: Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, 38(8), 1523-1530.
- ROSA, D. M., NÓBREGA, L. H. P., MAULI, M. M., LIMA, G. P. D., PACHECO, F. P., 2017: Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. *Revista Ciência Agrônômica*, 48(2), 221-230.
- SALAS, M.C., VARGAS, J. B., SÁNCHEZ-ROMERO, J., 2009: Using suction cup to improve the monitoring of soil solution in a greenhouse fertigated crop. Netherlands. *Acta Horticulturae*. 807, 301–306.
- SENESI, N., LOFFREDO, E., 2005: Metal ion complexation by soil humic substances. In *Chemical Processes in Soils*, ed. M. A. Tabatabai and D. L. Sparks, 563–617. SSSA Book Series 8. Madison, WI: Soil Science Society of America.
- SINEGANI, A. A. S., TAHMASBIAN, I., SINEGANI, M. S., 2015: Chelating agents and heavy metal phytoextraction. In *Heavy metal contamination of soils* (pp. 367-393). Springer, Cham.
- SINGH, J., UPADHYAY, A., AHADUR, A. B., SINGH, B., SINGH, K., RAI, M., 2006: Antioxidant phytochemicals in cabbage *Brassica oleracea* L. var. *capitata*. *Sci Hortic*. 108, 233-237.
- SPOSITO, G., 2008: *The chemistry of soils*. Second Edition. Oxford university press. New York, USA. p. 342.

- SPOSITO, G., 1989: The Chemistry of Soils. Oxford University Press. New York, USA. p. 277.
- STEVENSON, F. J., 1994: Humus chemistry: genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons.
- STUMM, W., MORGAN, J. J., 2012: Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters (Vol. 126). John Wiley & Sons.
- TAN, K. H., 2010: Principles of soil chemistry. Fourth Edition. CRC press. Boca Raton, FL, U.S.A. p. 392.
- TAIZ, L., ZEIGER, E., MØLLER, I. M., MURPHY, A., 2015: Plant physiology and development (No. Ed. 6). Sinauer Associates Incorporated.
- TINKER, P. B., NYE, P.H., 2000: Solute movement in the rhizosphere. Oxford University Press.
- VAN RIEMSDIJK, W. H., KOOPAL, L. K., KINNIBURGH, D. G., BENEDETTI, M.F., WENG, L., 2006: Modeling the interactions between humics, ions, and mineral surfaces. Environmental Science & Technology 40, no. 24, 7473–7480.
- VAZ, M. R., EDWARDS, A. C., SHAND, M. S., CRESSER, M. S., 1993: Phosphorus fractions in soil solution, influence of soil acidity and fertiliser additions. Plant and soil. 148, 175-183.
- VEOBIDES-AMADOR, H., GURIDI-IZQUIERDO, F., VÁZQUEZ-PADRÓN, V., 2018: Las sustancias húmicas como bioestimulantes de plantas bajo condiciones de estrés ambiental. Cultivos tropicales. 39, 102-109.
- VERGÜTZ, L.; DA SILVA, L. H. M., NOVAIS, R. F., DA SILVA, M. D. H., MAGESTE, A. B., SILVA, I. R., 2015: Thermodynamic characterization of humic acid-surfactant interaction: new insights into the characteristics and structure of humic acids. Rev. Bras. Cienc. Solo, 39, 1633–1642.
- XU, J., KOOPAL, L. K., FANG, L., XIONG, J., TAN, W., 2018: Proton and copper binding to humic acids analyzed by XAFS spectroscopy and isothermal titration calorimetry. Environmental science & technology, 52(7), 4099-4107.
- YANAI J., S. ARAKI., KYUMA, K., 1995: Effects of plant grow on the dynamics of the soil composition in the root zone of maize in four Japanese soil. Soil Science and Plant Nutrition 41, 195-206.

YI, H., WU, L. Q., BENTLEY, W. E., GHODSSI, R., RUBLOFF, G. W., CULVER, J. N., PAYNE, G. F., 2005: Biofabrication with Chitosan. *Biomacromolecules*, 6(6), 2881-2894.

ZHANG, X., BAI, R., 2003: Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(1), 30–38.