CARACTERIZACION DE LA MATERIA ORGANICA DE SUELOS BAJO QUERCUS SUBER Y QUERCUS FAGINEAE DE LA SERRANIA DE GRAZALEMA (CADIZ, ESPAÑA)

Julieta Merida; José L. Gonzalez; Luis Corral; Guillermo Paneque

(*) Departamento de Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba (España. Avda. Medina Azahara s/n. 14005 Córdoba (España).

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la materia orgánica de suelos forestales de la Serranía de Grazalema (Cádiz, España), seleccionando para ello dos perfiles bajo formaciones boscosas de alcornoques *(Quercus suber)* y dos bajo quejigos *(Quercus fagineae)*, que presentan una morfología que responde, en general, al esquema L, F, H y A1. Para dicha caracterización de la M. O. se han determinado los contenidos en C y N total y C de distintas fracciones (extracto, ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y humina). Asimismo, para la caracterización de la fracción de ácidos húmicos se determina su composición elemental, contenidos en grupos funcionales, parámetros relacionados con el color, así como sus correspondientes espectros de infrarrojo.

Palabras claves: materia orgánica, ácidos húmicos, suelos forestales.

CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER OF SOILS UNDER QUERCUS SUBER AND QUERCUS FAGINEAE OF "SERRANIA DE GRAZALEMA" (CADIZ, SPAIN)

ABSTRACT

In the present work the organic matter of forest soils of "Serranía de Grazalema (Cádiz, Spain)" was studied. Two profiles under *Quercus suber* and two soils under *Quercus fagineae* were selected; they show a morphology that, generally, corresponds to L, F, H and A1. For the characterization of organic matter the content of total C and total N and C of different fractions (extract, fulvic acid, humic acid and humine) has been determined. Likewise, for the characterization of humic acid, the elemental composition, content in functional groups, para meters related to colour and their respective infrared espectra were determined.

Key words: organic matter, humic acid, forest soils.

INTRODUCCION

La Serranía de Grazalema está situada en la parte septentrional de la provincia de Cádiz (Sur de España), caracterizada por un clima templado-húmedo con inviernos suaves, régimen de humedad Perhúmedo y eficacia térmica Mesotérmica II.

Los bosques más representaivos de dicha zona están constituidos por formaciones de encinas (*Q. rotundifoliae*), quejigos (*Q. fagineae*), alcornoques(*Q. suber*), pinsapos (*A. pinsapo*) y pinos (*P. pinaster*).

Para el presente estudio se han seleccionado dos perfiles bajo formaciones boscosas de alcornoques y dos bajo quejigos, lo que constituye una primera aproximación para llegar en futuros trabajos a una caracterización global de la Materia Orgánica de esta zona tan particular (Reserva de la Biosfera, UNESCO). En los cuatro perfiles, la morfología responde al esquema convencional de capas y horizontes dado para suelos forestales de L, F, H y A_1 (Duchaufour, 1975; Pritchett, 1979). Una descripción morfológica detallada de estos perfiles, así como sus características químicas generales se recogen en trabajos anteriores (Corral *et al*, 1985; Mérida *et al*, 1985; González *et al*, 1985).

Los dos perfiles bajo alcornoques (perfiles 1 y 2) se sitúan a 200 metros de altitud con pendientes del 23 y 5% respectivamente. Ambos presentan una morfología de tipo A B C, con horizontes B de acumulación de arcilla y señales de hidromorfismo (perfil 2). Corresponden a suelos pardo lavados (Luvisol éutrico, Hapludalf último –perfil 1– y Luvisol gleico, Hapludalf ácuico –perfil 2–), desarrollados sobre calizas tableadas el primero y sobre areniscas silíceas del Aljibe el segundo.

Los perfiles seleccionados bajo quejigos o roble andaluz (perfiles 3 y 4) son también del tipo A B C. El perfil 3 es un suelo pardo cálcico (Cambisol cálcico o Xerocrept último) desarrollado sobre un sustrato margoso, mientras que el perfil 4 es un suelo pardo lavado (Cambisol gleico o Humacuept fluvacuéntico) sobre areniscas silíceas del Aljibe.

MATERIALES Y METODOS

En cada una de las capas y horizontes de los perfiles estudiados se determinó el contenido en Carbono orgánico total (Sims y Haby, 1971), Nitrógeno total (Duchaufour, 1975) y pH (Guitian, 1976). Además, se llevó a cabo el fraccionamiento de la Materia Orgánica (Kononova y Bel'chikova, 1961) determinando en cada una de las fracciones (Extracto, Acidos fúlvicos, Acidos húmicos y Humina) el contenido en carbono (Sims y Haby, 1971).

De los cuatro perfiles se seleccionaron dos (uno por cada vegetación) para la caracterización de la fracción de ácidos húmicos. Las determinaciones realizadas en dicha fracción han sido: Extracción y Purificación (Kononova y Bel'chikova, 1961), determinación de la composición elemental (% C, % H, % N y % O) de la muestra libre de humedad y cenizas mediante un Autoanalizador Hewlet Packard modelo 185), Acidez total (Schnitzer y Gupta, 1965), grupos carboxilos, Hidróxilos totales (Brooks *et al*, 1958), Hidróxilos fenólicos (por diferencia entre Acidez total y grupos carboxilos), Hidróxilos alcohólicos (por diferencia entre Hidróxilos totales y Hidróxilos fenólicos), grupos carbonilos (Schnitzer y Skinner, 1966), Densidades ópticas a 465 y 665 nm (disolución de AH en NaOH) y espectros de infrarrojo (pastilla de BrK).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y COMENTARIOS

Los datos correspondientes al fraccionamiento de la Materia Orgánica de los perfiles estudiados se muestran en la Tabla 1. Asimismo, se recogen algunos otros datos generales del suelo de interés para la caracterización de la M.O. (Nitrógeno orgánico total, relación Carbono/Nitrógeno y pH).

En primer lugar, cabe destacar los elevados contenidos de carbono total (C_T) que presentan las capas superficiales de los perfiles estudiados, dando lugar en algunos casos al 100% de Materia Orgánica si se considera que el factor de conversión de C orgánico en M. O. en suelos forestales es 2 según Jackson (1970) y Duchaufour (1977), ya que recientemente este tema ha sido discutido por Somani y Saxena (1983) en el sentido de que el factor a considerar depende de la profundidad de los horizontes en el perfil.

Dichos contenidos de C_T, así como los de C del extracto (C_{ex}), de ácidos fúlvicos (C_{AF}), de ácidos húmicos (C_{AH}) y de humina (C_H) disminuyen con la profundidad del perfil, si bien son C_T y C_H los que lo hacen de una forma más brusca.

Los valores del Grado de Polimerización (C_{AF}/C_{AH}) indican que, en general, existe un predominio de ácidos húmicos en los horizontes más superficiales

TABLA 1. Fraccionamiento de la materia orgánica de los perfiles estudiados.

Vegetación	Perfil	Horiz.	Prof. (cm)	C_T	C_{ex}	C_{AF}	C_{AH}	C_H	C_{AF}/C_{AH}	C_{ex}/C_T	C_{ex}/C_T-C_{ex}	N	C/N	pH
		L	0-3	49,13	10,34	4,96	5,38	38,79	0,92	0,21	0,27	0,97	51	5,5
		F	3-8	22,07	4,62	2,23	2,39	17,45	0,93	0,21	0,26	0,48	46	5,5
		A_{11}	8-15	9,06	2,23	1,08	1,15	6,39	0,94	0,25	0,33	0,34	27	4,6
Alcornoques	1	A_{12}	15-30	4,32	1,70	0,81	0,89	2,62	0,91	0,39	0,65	0,25	17	4,7
		B_1	30-60	3,01	1,29	0,64	0,65	1,72	0,98	0,43	0,75	0,23	13	5,2
		B_2	60-90	2,57	1,20	0,63	0,57	1,37	1,11	0,47	0,88	0,20	13	5,0
		B_3/C	90 →	1,82	1,04	0,57	0,47	0,78	1,21	0,57	1,33	0,18	10	4,6
		L	0-2	48,23	10,63	4,58	6,05	37,60	0,76	0,22	0,28	1,02	47	4,4
		F	2-5	34,91	9,76	4,38	5,38	25,15	0,81	0,28	0,39	0,84	41	4,8
		H	5-10	9,08	4,50	2,45	2,05	4,58	1,20	0,50	0,99	0,42	22	4,6
Alcornoques	2	A_1	10-20	4,87	2,49	1,37	1,12	2,38	1,22	0,51	1,05	0,39	12	4,5
		B_{g1}	20-40	2,79	1,45	0,83	0,62	1,34	1,34	0,52	1,08	0,33	8	4,4
		B_{g2}	40 →	1,82	1,11	0,63	0,48	0,71	1,31	0,61	1,56	0,25	7	4,4
		L	0-3	50,52	18,53	7,75	8,78	33,99	0,88	0,33	0,49	0,90	56	4,9
		F	3-5	15,71	4,55	1,47	3,08	11,16	0,48	0,29	0,41	0,40	39	7,3
Quejigos	3	A_1	5-15	3,99	1,65	0,42	1,19	3,83	0,35	0,30	0,42	0,38	14	7,4
		(B)	15-45	3,99	1,65	0,62	1,03	2,34	0,60	0,41	0,71	0,33	12	7,4
		C	45 →	0,52	0,28	0,10	0,18	0,24	0,56	0,54	1,17	–	–	7,6
		L	0-4	59.02	19.36	9,02	10,34	39,66	0,87	0,33	0,49	1,14	52	4,8
		F	4-6	19,23	9,81	4,65	5,16	9,42	0,90	0,51	0,96	1,03	19	5,3
		H	6-10	13,21	5,28	2,65	2,63	7,93	1.01	0,40	1,50	0,61	22	5,2
Quejigos	4	A_1	10-15	4,26	1,59	0,91	0,68	2,67	1,34	0,37	1,62	0,31	13	5,1
		B_1	15-45	0,84	0,42	0,24	0,18	0,42	1,33	0,50	1,00	–	–	5,0
		B_g	45-60	0,52	0,25	0,15	0,10	0,27	1,50	0,48	1,08	–	–	4,5

TABLA 2. Composición elemental de los ácidos húmicos estudiados.

Perfil (Vegetación)	Horiz.	Prof. (cm)	% C	% H	% N	% O	Moleculares C/H	C/N	O/H
	L	0-2	63,94	4,93	1,28	29,85	12,97	49,95	6,05
2	F	2-5	65,32	4,84	2,02	27,82	13,50	32,34	5,75
(Alcornoques)	H	5-10	69,75	4,81	2,52	22,92	14,50	27,68	4,77
	A_1	10-20	70,75	4,71	2,71	21,83	15,02	26,11	4,63
	L	0-4	58,14	3,81	1,20	36,85	15,26	48,45	9,67
4	F	4-6	59,70	4,19	1,86	34,25	14,25	32,10	8,17
(Quejigos)	H	6-10	73,43	4,28	2,06	20,23	17,16	35,65	4,73
	A_1	10-25	66,10	3,93	2,39	27,58	16,82	27,66	7,02

y de ácidos fúlvicos en los más profundos. Esta circunstancia fue ya mencionada por Corral *et al* (1980), Mérida *et al.* (1982) en estudios de suelos de la misma zona y por Marín *et al.*(1983) para suelos forestales del Norte de Marruecos. Sin embargo, cabe exceptuar el perfil 3 que presenta en todos sus horizontes un predominio de AH y considerando además que este perfil es el que presenta los mayores valores de pH (desarrollado sobre un sustrato margoso) parece lógico pensar que los valores del grado de polimerización están en relación inversa con el pH. Además, y según Wang *et al.* (1980), la presencia de ilita en un medio neutro o ligeramente alcalino (caso del perfil 3) cataliza el paso de AF a AH, lo que explica el predominio de AH en todo el perfil.

Para la caracterización de la fracción de Acidos Húmicos, y como ya se ha indicado con anterioridad, se seleccionaron dos perfiles (uno por cada vegetación) y dentro de ellos las muestras correspondientes al perfil húmico (L, F, H y A_1).

La Composición elemental (% C, % H, %N y %O) de los Acidos húmicos estudiados, así como las relaciones moleculares C/H, C/N y O/H se muestran en la Tabla 2. El % C aumenta, en general, con la profundidad del perfil tomando valores algo superiores a los encontrados por otros autores en otros tipos de suelos (Martín Martínez, 1970, González Vila, 1974).

Los valores de la relación C/H es según algunos autores (Kononova, 1966; González Vila, 1974; Guerrero *et al*, 1979; Duchaufour, 1979) un índice del grado de aromaticidad de las moléculas de AH, por lo que podría decirse que, en general, aumenta con la profundidad del perfil sobre todo en el desarrollado sobre alcornoques.

La relación C/N disminuye con la profundidad poniendo de manifiesto una mayor y mejor incorporación de los compuestos nitrogenados a las moléculas de AH. Asimismo, la disminución de la relación O/H según autores (Kononova, 1966; González Vila, 1974; Guerrero *et al*, 1974 y Duchaufour, 1979) pone de

TABLA 3. Contenidos en grupos funcionales de los ácidos húmicos estudiados (m md_c/g AH).

Perfil (Vegetación)	Horiz.	Prof. (cm)	Acidez Total	COOH	OH Total	OH Fenólicos	OH Alcohólicos	C = O
	L	0-2	5,68	1,89	6,85	3,79	3,06	3,39
2	F	2-5	7,45	1,95	6,42	5,46	0,96	2,05
(Alcornoques)	H	5-10	7,55	2,03	5,96	5,52	0,44	2,12
	A_1	10-25	7,35	2,36	5,34	4,99	0,35	3,14
	L	0-4	5,78	4,55	5,79	1,23	4,56	4,14
4	F	4-6	6,27	3,24	5,49	3,03	2,46	3,36
(Quejigos)	H	6-10	5,10	2,34	4,23	2,46	1,77	3,39
	A_1	10-25	5,05	3,44	5,02	1,61	3,41	4,50

TABLA 4. Datos correspondientes al análisis espectroscópico de los ácidos húmicos.

Perfil (Vegetación)	Horiz.	Prof. (cm)	0 días			14 días			E^{14}/E^{0} x 100	ΔlgK
			E_{465}	E_{665}	$E_{4/6}$	E_{465}	E_{665}	$E_{4/6}$		
	L	0-2	0,520	0,090	5,78	0,390	0,065	6,00	75,0	0,76
2	F	2-5	0,615	0,140	4,39	0,550	0,090	6,11	89,4	0,64
(Alcornoques)	H	5-10	1,240	0,290	4,28	1,000	0,245	4,08	80,6	0,63
	A_1	10-25	1,430	0,380	3,70	1,325	0,335	4,08	92,7	0,57
	L	0-4	0,765	0,140	5,46	0,555	0,090	6,17	72,5	0,74
4	F	4-6	0,695	0,125	5,56	0,535	0,090	5,94	77,0	0,75
(Quejigos)	H	6-10	0,985	0,185	5,32	0,805	0,175	4,60	81,7	0,73
	A_1	10-25	1,230	0,232	5,305	0,995	0,210	4,74	80,9	0,73

manifiesto una disminución del contenido en hidroxilos y del grado de oxidación de las moléculas de AH.

La Tabla 3 muestra los contenidos en los principales grupos funcionales de las moléculas de AH expresados en meq/g de AH. Los valores de Acidez total son algo superiores en el perfil que soporta alcornoques que en el de quejigos, si bien en el primero la acidez se debe en su mayor parte a la presencia de grupos OH fenólicos, en la capa L del perfil bajo quejigos (perfil 4) se debe mayoritariamente a los grupos carboxilos y en las capas F y H la contribución de ambos grupos es prácticamente al 50%.

En ambos perfiles, los contenidos en grupos OH totales disminuyen, en general, con la profundidad del perfil, lo que está de acuerdo con lo comentado para la relación O/H en el sentido de una disminución del grado de oxidación de las moléculas de AH. Los contenidos en OH alcohólicos y en grupos carbonilos son algo superiores en los AH del perfil bajo quejigos que en los del perfil bajo alcornoques.

La Tabla 4 muestra los datos correspondientes a la absorción de los AH en la zona visible, medida a las longitudes de onda más usuales en la bibliografía especializada. En general, se observa un aumento de la densidad óptica con la profundidad en ambos perfiles tanto a 465 nm (E_{465}) como a 665 nm (E_{665}) y que según numerosos autores está directamente relacionada con la condensación del anillo aromático, con el contenido en C total y con la relación C de núcleos aromáticos/C de cadenas laterales.

El cociente de densidades ópticas también denominado cociente de color ($E_{4/6}$) disminuye con la profundidad de forma más brusca en el perfil bajo alcornoques y de forma más lenta en el tomado bajo quejigos. Este hecho se confirma con la disminución de la pendiente de la curva espectral medida por Δ lg K (lg E_{465} - lg E_{665}).

Por último, la Figura 1 muestra los espectros de Infrarrojo correspondientes a los AH de los perfiles estudiados. En ellos cabe destacar que aparecen las bandas características según la bibliografía especializada en todas las muestras, si bien con diferentes intensidades. A 3700-3100 cm^{-1} aparece una banda ancha atribuible a las vibraciones de tensión de enlaces O-H. A 2850 y 2920 cm^{-1} aparecen dos picos correspondientes a las vibraciones de valencia C-H y a 2600 cm^{-1} la vibración de tensión de OH de grupo carboxilos quelatados. En la zona de 1700 cm^{-1} aparece la banda debida a vibraciones C-O de grupos carboxilos y cetonas alifáticas, mientras que la centrada a 1600 cm^{-1} puede deberse a la existencia de grupos C = C aromáticos, COO^- conjugados con enlaces de hidrógeno. Hacia 1450 cm^{-1} se observa una pequeña banda que se debe a las deformaciones de enlace C-H y a 1200 cm^{-1} presentan los AH de ambos perfiles una banda cuya intensidad aumenta con la profundidad y que puede deberse tanto a vibraciones de esqueleto alifático como a vibraciones de valencia Si-O.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede concluir que la Materia Orgánica de perfiles de suelos bajo formaciones de *Quercus suber* y *Quercus fagineae* está caracterizada por presentar elevados contenidos en Carbono orgánico total, llegándose a valores del 100% de M.O. en las capas superficiales de los perfiles bajo quejigos.

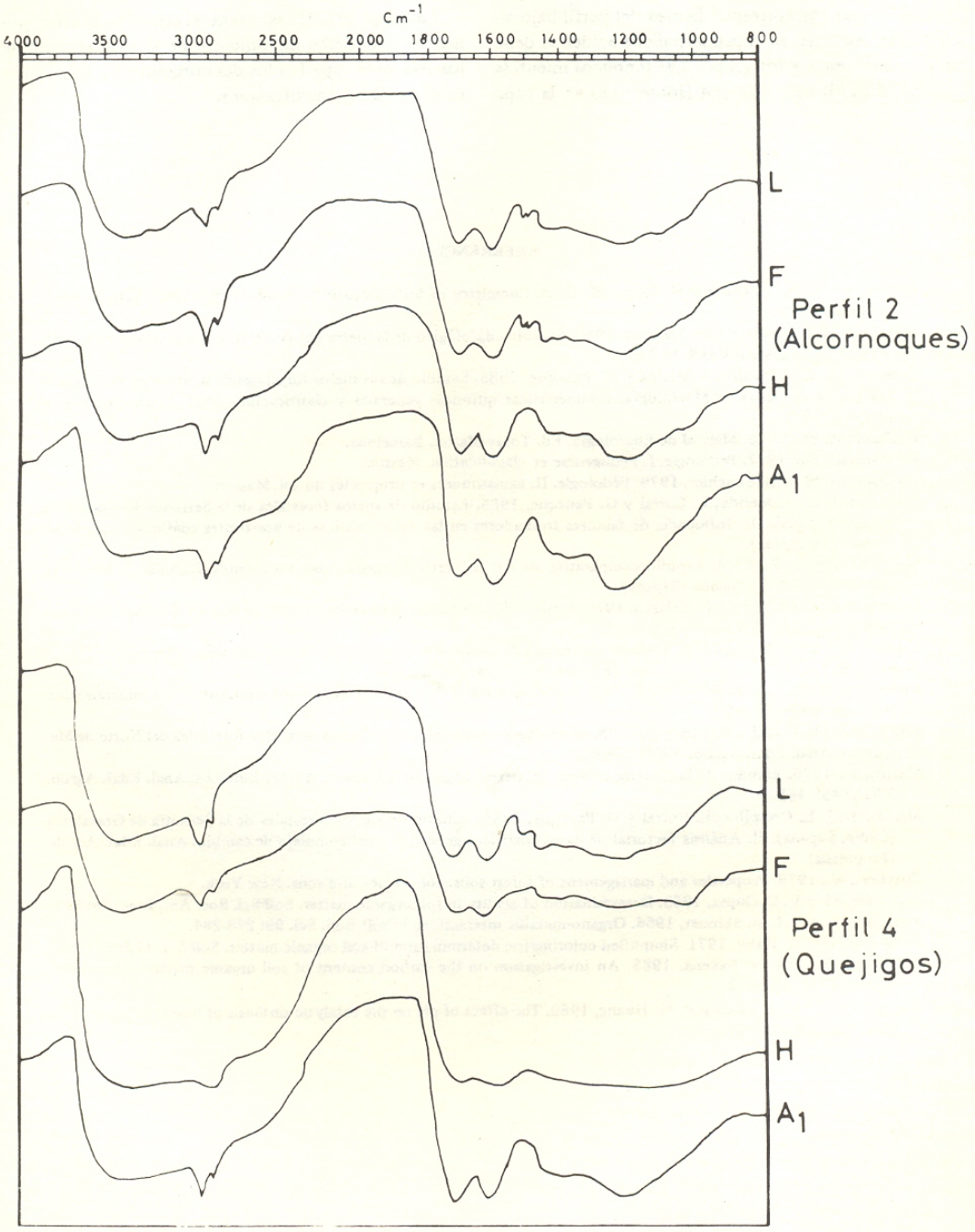

Figura 1. Espectros de IR de los ácidos húmicos estudiados.

Los ácidos húmicos del perfil bajo quejigos presentan menor acidez total y mayor contenido en grupos carbonilos que los correspondientes del perfil bajo alcornoque. Además, en el primero dicha acidez se debe mayoritariamente a los grupos OH fenólicos mientras que en el perfil bajo quejigos (sobre todo en la capa L) es considerable la contribución de los grupos carboxilos.

La relación C/H, así como el cociente de color ponen de manifiesto un aumento de la aromaticidad de los AH de la capa L a los del horizonte A_1 sobre todo en el perfil bajo alcornoques.

REFERENCIAS

Brooks, N. A.; R. A. Durie y H. Sternhell, 1958. Chemistry of brown coals: 3. Pirolytic reactions. Aust. J. Appl. Sci. 9: 303-320.

Corral, L.; N. Bellinfante y G. Paneque, 1980. Estudio edafológico de la Sierra del Pinar, Grazalema (Cádiz, España). Anal. Edaf. Agrog. XXXIX. 813-824.

Corral, L.; J. L. González; J. Mérida y G. Paneque, 1985. Estudio de los suelos forestales de la Serranía de Grazalema (Cádiz, España). I. Morfología, características químicas generales y clasificación. Anal. Edaf. Agrob. (En prensa).

Duchaufour, Ph., 1975. Manual de Edafología. Ed. Toray-Mason. Barcelona.

Duchaufour, Ph., 1977. Pédologie. I. Pédogenèse et classification. Masson.

Duchaufour, Ph. y B. Souchier, 1979. Pédologie. II. Constituants et propriétés du sol. Masson.

González, J. L.; J. Mérida; L. Corral y G. Paneque, 1985. Estudio de suelos forestales de la Serranía de Grazalema (Cádiz, España). III. Influencia de factores formadores en las características de horizontes edáficos. Anal. Edaf. Agrob. (En prensa).

González Vila, J. F., 1974. Estudio comparativo de AH de vertisol extraído con dos agentes alcalinos. T. Doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Sevilla (España).

Guerrero, M. C.; A. Polo y F. Velasco, 1979. Estudio de tres humus representativos del centro de España y su población microbiana. Agrochimica: 23, 5-6.

Guitian, F. y T. Carballas, 1976. Técnicas de análisis de suelos. Ed. Picro-Sacro. Santiago de Compostela.

Jackson, M. L., 1970. Análisis químico de suelos. Ed. Constable and Cie.

Kononova, M. M. y N. P. Bel'chikova, 1961. Rapid method of determining the humus composition of minerals soils. Pochvovedenie: 10, 75.

Marin, M. S.; L. Corral y G. Paneque, 1983. Morfología y propiedades químicas de suelos forestales del Norte de Marruecos. Anal. Edaf. Agrob. XLII: 394-425.

Martín, F., 1970. Estudio de la materia húmica de tierras negras andaluzas. I. Acidos húmicos. Anal. Edaf. Agrob. XXIX: 453-461.

Mérida, J.; J. L. González; L. Corral y G. Paneque, 1985. Estudio de suelos forestales de la Serranía de Grazalema (Cádiz, España). II. Análisis factorial de datos analíticos generales y del complejo de cambio. Anal. Edaf. Agrob. (En prensa).

Pritchett, W., 1979. Properties and management of forest soils. John Wiley and sons. New York.

Schnitzer, M. y V. C. Gupta, 1965. Determination of acidity in soil organic matter. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 374.

Schnitzer, M. y S. I. M. Skinner, 1966. Organo-metallic interactions in soil. Soil. Sci. 99: 278-284.

Sims, J. R. y V. A. Haby, 1971. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. Soil Sci. 112: 137-141.

Somani, L. L. y S. N. Saxena, 1983. An investigation on the carbon content of soil organic matter. Anal. Edaf. Agrob. XLII: 471-482.

Wang, T. S. C.; M. M. Kao y P. M. Huang, 1980. The effect of pH on the catalytic sinthesis of humic substances by illite. Soil Sci. 129: 333.