

PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA DEGRADACION DE LA MATERIA HUMICA DE SUELOS CALIZOS ANDALUCES

I. DEGRADACION ACIDA DE UNA XERORRENDINA DE SEVILLA

por

F. MARTIN MARTINEZ

SUMMARY

PRODUCTS OBTAINED FROM THE DEGRADATION OF HUMIC MATTER IN CALCAREOUS ANDALUSIAN SOILS

I. ACID DEGRADATIONS OF A XERORENDZINE FROM SEVILLE

A calcareous soil of Seville, fraction 0,06 mm., gave upon hydrolisis for 16 hours at 120° C with perchloric and hydrochloric acid at different concentration, up to 9 % of ether soluble degradation products, in which aldehyde p-hydroxibenzoic, p-hydroxibenzoic acid, vanillic acid and vanillin were identified. These products obtained in small yields, could be derived however from lignin present in soil and not directly from humic substance. Other chromatographic spots were not identified.

INTRODUCCIÓN

En términos generales se considera como materia húmica, sustancias coloreadas amarillas, pardas, e incluso negras de carácter ácido y peso molecular relativamente alto constituyentes del humus. En esta definición no están incluidas otras sustancias coloreadas, también constituyentes del humus, como carbón, melanina, melanoidina, productos de polimerización de fenoles y quinonas, productos de hidrólisis de proteínas e hidratos de carbono, etc.

Existen dos caminos principales para el estudio de esta fracción del humus, uno de los cuales consiste en la investigación de los grupos activos de la materia húmica (1, 2, 4, 7, 8, 13, 14), mientras que el otro

se ocupa de la identificación de los productos obtenidos en procesos de degradación (3, 5, 11, 12).

Una de las dificultades principales que se presentan en el estudio de la materia húmica del suelo es la de su extracción, ya que la gran labilidad de la materia húmica y la íntima unión en que se encuentra con los restantes componentes del suelo, da lugar a que la extracción por disolventes usuales produzcan con frecuencia fenómenos de hidrólisis, oxidación, descarboxilación, condensación, etc.

Un problema de gran interés consiste en averiguar las analogías y diferencias que puedan presentarse en la materia húmica de diferentes tipos de suelos. En este sentido, el estudio de los grupos activos presentes en esta fracción del humus, ha proporcionado hasta ahora conclusiones muy dispares (1, 2, 4, 8, 13, 14).

En el presente trabajo se da cuenta de los resultados obtenidos en la investigación de la naturaleza y propiedades de la materia húmica de diferentes tipos de suelos por el estudio de sus productos de degradación. Con el fin de evitar las alteraciones causadas por la extracción química del humus, estos estudios se realizaron directamente sobre los propios suelos. En la presente comunicación se refieren los datos obtenidos en la degradación ácida.

MATERIAL EMPLEADO

Se utilizó el horizonte A_1 de un suelo pobre en materia orgánica de una xerorrendisina de la provincia de Sevilla, término de Paradas. El suelo se limpió previamente de restos de raíces y plantas. Para el estudio a realizar, se empleó la fracción $< 0,06$ mm. de diámetro, obtenidas según el método de Roulet y colaboradores (10). El contenido en materia orgánica, determinado según el método de Walkley-Black, fue del 2.2 %.

DATOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

1) *Hidrólisis con ácido perclórico 6N a 120° C*

20 gr. de suelo conteniendo aproximadamente 580 mg. de materia orgánica, se calentaron a 120° C. en baño de aceite con 100 ml. de ácido perclórico 6N, durante 16 horas. El hidrolizado se filtró y lavó varias veces con agua; las aguas de lavado se unieron al hidrolizado que se extrajo posteriormente cuatro veces con eter, empleando cada vez 30 ml. de esta sustancia. Los extractos etéreos adicionados de sulfato sódico anhidro para eliminar el agua, se dejaron estar durante 12 ho-

ras, al cabo de las cuales se filtraron y destilaron. Se obtuvo un residuo oleoso en el que no fue posible investigar los productos obtenidos en la degradación.

2) Hidrólisis con ácido clorhídrico 6N a 120° C

20 gr. de suelo suspendidos en 100 ml. de ácido clorhídrico 6N se trataron del modo indicado en el apartado anterior. Después de destilar el éter se obtuvo un residuo de 53,7 mg., que representa el 9 % de la materia orgánica total. Este residuo se disolvió en 2 ml. de alcohol etílico absoluto, procediéndose posteriormente a su estudio por cromatografía en papel. Los resultados se encuentran reunidos en la tabla I.

Los productos de degradación fueron apenas visibles, a causa de la presencia de materia húmica (fracción soluble en ácidos, ácidos fúlvicos) no degradada, que dio lugar a la formación de una extensa mancha a todo lo largo del cromatograma, que impedía la identificación de las distintas sustancias.

Para eliminar estos ácidos fúlvicos no degradados, se fraccionó el extracto mediante una columna cromatográfica de ácido silícico. Dicha

TABLA I.

Productos obtenidos en la degradación ácida con clorhídrico 6N

Cantidad cromatografiada en µg	1er disolvente	Tiempo en horas	2.º disolvente	Tiempo en horas	RESULTADOS
134	S ₁	4	S ₂	1 ½	poco visibles
134	S ₃	7	S ₂	1 ½	» »
1.340	S ₁	3	S ₂	1 ½	» »

Papel: Whatman núm. 1; S₁ = Piridina : Butanol : Agua (1 : 1 : 1).

S₂ = Ac. acético : Benzol : Agua (72 : 125 : 3).

S₃ = Amoniac conc. : Isopropanol (1 : 4).

Revelador: ácido sulfanílico diazotado.

Técnica descendente y bidimensional.

columna se construyó del modo siguiente: en la parte inferior de un tubo de vidrio de 20 cm. de longitud y 2,5 de diámetro se introdujo un tapón de algodón, encima del cual se depositó una capa de arena lavada de 1 cm. de espesor. Se dispersaron luego 5 gr. de ácido silícico

(especial para cromatografía) en 2,5 ml. de agua y 50 ml. de cloroformo, vertiéndose la suspensión en la columna de vidrio y dejando gotear lentamente sin llegar a sequedad.

TABLA II

Productos fenólicos de degradación con previa separación en columna de ácido silícico

Fracciones	Cantidad en µg	1.er disolvente	Tiempo en h/	2.º disolvente	Tiempo en h/	Sustancias identificadas
1	100	S ₁	3	S ₃	3	p-hidroxibenzaldehído, vanillina
2	100	S ₁	3	S ₄	3	» » »
3	100	S ₁	3	S ₂	1 ½	ác. p-hidroxibenzoico. ác. vaníllico
4	100	S ₁	3	S ₂	1 ½	» » »
5	100	S ₁	3	S ₂	1 ½	resultados poco netos

Papel: Whatman núm. 1.

Disolventes: S₁, S₂ y S₃ (véase tabla I).

S₄: amoníaco conc.: butanol (butanol saturado con amoníaco).

Revelador: ácido sulfanílico diazotado.

Técnica descendente y bidimensional.

El extracto alcohólico del hidrolizado se mezcló íntimamente con 0,5 gr. de ácido silícico, secándose posteriormente en una estufa a 110° C. Una vez seco, se dispersó en 25 ml. de cloroformo y se depositó mediante un cuentagotas en la parte superior de la columna. Se dejó gotear de nuevo sin llegar a sequedad y se procedió al revelado utilizándose la mezcla ehuyente amoníaco concentrado-isopropanol (23:77).

Se recogieron de esta manera ocho fracciones, las tres últimas de las cuales no contenían productos de degradación de carácter fenólico según se dedujo por análisis. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla II.

A la vista de los resultados expuestos en la tabla II, se reunieron en una sola fracción las fracciones 1 y 2, realizándose lo mismo con las fracciones 3, 4 y 5. Se obtienen así dos nuevas fracciones que se denominan 1' y 2' respectivamente. Los resultados de un nuevo estudio cromatográfico se exponen en la tabla III.

TABLA III

Productos fenólicos de degradación con ácido clorhídrico 6N

Fracciones	Cantidad en µg	Disolvente	Tiempo en h/	Revelador	Resultados (R _f)
1'	200	S ₃	6	A	p-hidroxibenzaldehido
1'	200	S ₄	1 ½	B	Vanillina (0,64)
2'	200	S ₃	6	A	ác. p-hidroxibenzoico (0,28), vanillina (0,20)
2'	200	S ₄	1 ½	A	ác. p-hidroxibenzoico (0,28), ác. vanílico (0,60)

Papel: Whatman núm. 1; disolventes S₃ y S₄ (véase tabla II).

Reveladores

A (ácido sulfanílico diazotado).

B (2,4-dinitrofenilhidrazina).

Técnica descendente.

3) Hidrólisis con ácido clorhídrico 1N a 120° C

Después de tratar 20 gr. de suelo con 100 ml. de ácido clorhídrico 1N, según la técnica ya descrita, no se obtuvo ningún hidrolizado. debido probablemente a que el carbonato cálcico contenido en el suelo neutralizó parte del ácido clorhídrico. El resto de ácido no pudo producir la degradación de la materia orgánica, por las condiciones poco energéticas en que se efectuó el tratamiento.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la degradación ácida de una xerorrendina de la provincia de Sevilla, se obtienen diversos productos de carácter fenólico que representan algo más del 9 % de la materia orgánica presente en el suelo. Esta proporción es muy pequeña, pero puede aumentarse si se incrementa el tiempo de hidrólisis o si se hidroliza el suelo repetidas veces. Al hidrolizar una sola vez con ácido clorhídrico 6N y extraer con éter, se obtiene una gran proporción de ácidos fúlvicos (probablemente la fracción de más bajo peso molecular) que no se han hidrolizado, debido a que las condiciones de degradación no son suficientemente energéticas. Por el contrario, la hidrólisis con ácido perclórico 6N es tan intensa que da lugar a la formación de un residuo oleoso no destilable, y en

el que no se pudo identificar ningún compuesto por técnica cromatográfica.

Se han identificado las siguientes sustancias por comparación con sustancias modelos: p-hidroxibenzaldehído, vanillina ácido p-hidroxibenzoico y ácido vanílico. Todas ellas se han obtenido también en la degradación ácida de la lignina (9), por lo que puede suponerse que provienen de la lignina presente en el suelo, aunque algunas de ellas se han identificado también en los productos de degradación de ácidos fúlvicos y húmicos extraídos de un podsol (6)

En los estudios cromatográficos efectuados, aparecen diversas manchas debidas a sustancias de carácter fenólico que no han podido ser identificadas por carecer de sustancias modelos apropiadas. En la actualidad se trabaja para identificarlas por aislamiento y formación de diversos derivados orgánicos.

*Instituto de Química Agrícola del Politécnico
Federal Suizo y Centro de Edafología y
Biología Aplicada del Cuarto (Sevilla).*

RESUMEN

Un suelo calizo de Sevilla, fracción menor de 0,06 mm., ha dado tras hidrólisis de 16 horas a 120° C. con ácidos perclórico y clorhídrico a diversas concentraciones hasta un 9 % de productos solubles en éter, de los que se han identificado el aldehído p-hidroxibenzoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido vanílico y vanillina. Estos productos, obtenidos en pequeñas cantidades, pueden derivar, sin embargo, de la degradación de la lignina presente en el suelo y no directamente de la materia húmica. No han podido identificarse otras varias sustancias presentes en los cromatogramas

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BROADBENT, F. E. y BRADFORD, G. R. 1952. Soil Sci. 74, 447.
- (2) BURGESS, A. 1960. Sci. Proc. Royal Dublin Soc. A., 1, 53.
- (3) COULSON, C. B., DAVIES, R. I. y LEWIS, D. A. 1960. J. Soil Sci. 11, 20-29.
- (4) FLAIG, W., SCHEFFER, F. y KLAMROTH, B. 1955. Z. Pfl. Düng. und Bodenk, 71, 33.
- (5) JACQUIN, F. 1960. Compt. Rendue, 250, 1.892-1.893.
- (6) JAKAB, T. y col. 1962. Z. Pfl. Düng. und Bodenk, 96, 213-217.
- (7) MARTÍN, F. y col. 1963. Z. Pfl. Düng. und Bodenk, 103, 27-39.
- (8) MEYER, W. 1962. Tesis doctoral E. T. H. Zürich.
- (9) PEARL, I. A. y BEYER, D. T. 1960. Tappi 43, 568-572.
- (10) ROULET, N. y col. 1963. Z. Pfl. Düng. und Bodenk, 101, 210-214.
- (11) SCHARPENSEL, H. W. 1960. Z. Pfl. Düng. und Bodenk, 88, 97-115.
- (12) SCHEFFER, F. y KICKUTH, R. 1961. Z. Pfl. Düng. und Bodenk, 94, 180-188; 188-198.
- (13) WRIGHT, J. R. y SCHNITZER, M. 1960. 7.º Congr. Int. Ciencia del Suelo, 8, II. 120-127.
- (14) — — 1959. Nature, 134, 1.462-1.463.