

ESTUDIO DE LA MATERIA HUMICA DE TIERRAS NEGRAS ANDALUZAS

I. ACIDOS HUMICOS

por

F. MARTIN MARTINEZ

SUMMARY

STUDY OF THE HUMIC MATTER OF ANDALUSIAN BLACKEARTHS. I. HUMIC ACIDS

The humic acids from four profiles of Andalusian blackearths are studied. From their elemental analysis, C/H ratio, absorption spectra in visible zone, stability coefficient and $Q_{4/6}$ ratio it is concluded that the humic acids from Andalusian blackearths belong to the brown humic acids group.

Las tierras negras andaluzas se han considerado (4) como uno de los tres tipos de suelos de la porción árida peninsular. Para algunos autores (6) el color de este tipo de suelo es un índice de su alto contenido en humus, mientras que otros (7), considerando la poca proporción de materia orgánica que contienen, atribuyen el color a la acción del Mn, solo o en unión con el Fe.

El contenido medio en materia orgánica es de 1-2 % ; sin embargo, las buenas condiciones de aireación, pH, capacidad de cambio iónico e intensa vida microbiana que presentan estos suelos, determinan que el humus esté bien formado y humificado.

Las tierras negras andaluzas se corresponden con la subclase de suelos calcimorfos hidromorfos de la clasificación de Aubert y Duchaufour, y tienen cierta relación con las tierras negras (de estepa meridional) de la clasificación de Kubiena, y con otros suelos negros (subtropicales). Estos suelos (vertisuelos) se han llamado durante mucho tiempo «chernozems», pero difieren, sin embargo, de los típicos chernozems rusos, ya que éstos, de formación actual, se desarrollan sobre loess, y las actuales condiciones climáticas de la península Ibérica no son apropiadas para su formación.

El presente trabajo tiene como objeto exponer las características de una fracción de la materia húmica, los ácidos húmicos, de cuatro perfiles de tierras negras andaluzas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los ácidos húmicos estudiados provienen del horizonte superior de cuatro perfiles de tierras negras andaluzas, cuyas características se describen a continuación:

Perfil número 1.

Localidad: Arahal (provincia de Sevilla).

Color: 10 YR 3/1 (escala de Munsell).

Textura: franco arcilloarenosa.

Estructura: poliédrica subangular.

Consistencia: algo firme.

Reacción: ligeramente calizo.

Permeabilidad: sucesivamente permeable.

Materia orgánica: 1,13 %.

Observaciones: frecuentes raíces finas, buena actividad biológica.

Perfil número 2.

Localidad: Arcos de la Frontera (provincia de Cádiz).

Color: 10 YR 3/1.

Textura: arcillosa.

Estructura: grumosa.

Consistencia: friable a firme.

Reacción: caliza.

Permeabilidad: medianamente permeable.

Materia orgánica: 1,28 %.

Observaciones: bien enraizado, actividad biológica buena.

Perfil número 3.

Localidad: Los Mochales (provincia de Sevilla).

Color: 10 YR 2/2.

Textura: arcilloarenosa.

Estructura: grumosa.

Consistencia: algo firme.

Reacción: moderadamente calizo.

Permeabilidad: medianamente permeable.

Materia orgánica: 2 %.

Observaciones: mediana penetrabilidad de raíces.

*Perfil número 4.**Localidad:* Los Palacios (provincia de Sevilla).*Color:* 10 YR 3/1.*Textura:* arenosa franca.*Estructura:* grumosa.*Consistencia:* muy friable.*Reacción:* caliza.*Permeabilidad:* permeable.*Materia orgánica:* 1,15 %.*Observaciones:* medianamente enraizada, actividad biológica mediana.

Los ácidos húmicos se extrajeron con NaOH 0,1 N, se precipitaron con ácido sulfúrico 2 N y se volvieron a disolver y precipitar, efectuando esta operación tres veces. Se disolvieron de nuevo en NaOH 0,1 N y se centrifugaron a 15.000 r. p. m. Se volvieron a precipitar y se agitaron durante veinticuatro horas con una solución de CIH : FH (1 : 1) 1 N. Se dializaron en membrana de diálisis hasta ausencia de cloruros y se disolvieron de nuevo en NaOH 0,1 N, percolándose a continuación por resinas Dowex 2 (en forma de OH⁻) y Dowex 50 W (en forma de H⁺), eliminando por último el agua a vacío y 60° C.

La determinación de grupos carboxilo se efectuó por el método del acetato bárico (1).

Los espectros de infrarrojo se realizaron por el método de pastillas de BrK y se llevaron a cabo en aparato Perkin Elmer modelo 621.

Los espectros de la zona visible se realizaron en disolución de NaOH 0,1 N a una concentración de 0,13 g/lt., en un aparato Beckman modelo DU.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla I se muestran los datos de los análisis elementales de los ácidos húmicos en estudio:

TABLA I

Análisis elemental de ácidos húmicos extraídos de tierras negras andaluzas, expresados en % y calculados como libres de cenizas

			C	H	N	O (por diferencia)	Cenizas
1	T. N.	Arahal...	53,83	4,33	1,76	40,08	0,7
2	T. N.	Arcos...	52,50	4,48	3,10	39,92	0,5
3	T. N.	Mochales...	52,90	4,52	3,40	39,18	2,0
4	T. N.	Palacios...	51,85	5,06	4,16	38,93	1,3

Los valores de carbono son bajos en relación con el contenido normal de los ácidos húmicos de otras tierras negras (8) en las que el valor medio es del orden del 62 %. El contenido en hidrógeno es uniforme en los cuatro ácidos húmicos y análogo al de los ácidos húmicos de las tierras negras anteriormente mencionados (8). La relación C/H, que refleja el grado de condensación del anillo aromático, presenta valores bajos en todos los casos, alrededor de 12, lo cual indica que el grado de aromati-zación es intermedio, dentro de una escala, que de menor a mayor, va desde los ácidos húmicos de suelos podsólicos hasta ácidos húmicos de chernozem típicos.

Como consecuencia del bajo contenido en carbono, el contenido en oxígeno es muy elevado, ya que todos los valores se encuentran alrededor del 40 %, presentándose este caso casi exclusivamente en ácidos húmicos procedentes de suelos podsólicos.

En la tabla II se muestran los datos correspondientes a acidez total, grupos carboxilo y grupos hidróxilo de los ácidos húmicos en estudio.

TABLA II

Valores de acidez total, grupos carboxilo e hidróxilos de ácidos húmicos de tierras negras andaluzas

			Acidez total meq./g	Grupos COOH meq./g	Grupos OH meq./g
1	T. N.	Arahal	6,94	4,40	2,54
2	T. N.	Arcos	4,86	4,31	0,55
3	T. N.	Mochales	3,95	3,91	0,04
4	T. N.	Palacios	3,60	3,22	0,38

Los grupos hidróxilo fenólicos de carácter ácido se han determinado por diferencia entre la acidez total y los grupos carboxilo. Con excepción de los ácidos húmicos procedentes de la tierra negra del Arahal, los tres restantes presentan valores muy bajos de acidez total, acidez que puede adscribirse totalmente a los grupos carboxilo, ya que hay una ausencia casi completa de grupos hidróxilo, como ocurre en ácidos húmicos procedentes de otras tierras negras (5).

En la figura número 1 se muestran los espectros de infrarrojo de los cuatro ácidos húmicos en estudio. Como es normal en este tipo de sustancias presentan pocas bandas características.

Hay una ancha banda en la zona de los 3.300 a los 3.400 cm^{-1} correspondiente a los grupos OH, pero que en estos casos se encuentra poco pronunciada debido a la ausencia de grupos OH. Se encuentra otra banda a 1.720 cm^{-1} correspondiente a los grupos C = O, fundamentalmen-

te COOH. Estudiando los cuatro espectros se observa una disminución en la intensidad de la banda al pasar del espectro 1 al 4; dicha disminución se corresponde también con los datos analíticos (tabla II). La fuerte banda a 1.660 cm^{-1} se ha adscrito al grupo $\text{C} = \text{C}$ del anillo aromático; sin embargo, diversos autores (2,3) indican que existe una contribución de la banda de $\text{C} = \text{O}$ a la banda $\text{C} = \text{C}$ aromática a esa longitud de onda, pero solamente grupos carbonilo o quinónicos fuertemente quelatados o unidos por puentes de hidrógeno absorben a esa longitud. Como se sabe, la presencia de grupos quinónicos en la molécula de los ácidos húmicos

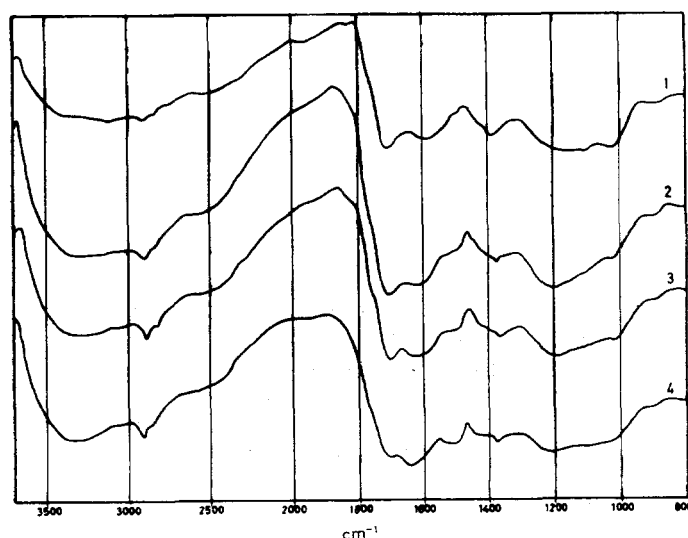


Fig. 1.—Espectros de infrarrojo de ácidos húmicos de tierras negras andaluzas

- 1) Acido húmico tierra negra del Arahal.
- 2) Acido húmico tierra negra de Arcos de la Frontera.
- 3) Acido húmico tierra negra de Los Mochales.
- 4) Acido húmico tierra negra de Los Palacios.

está puesta en evidencia. La banda a 1.400 cm^{-1} se debe al grupo $\text{C} - \text{H}$, aunque también absorben a esa longitud los COO^- del grupo carboxilo. Por último, la banda a 1.200 cm^{-1} se adscribe al ensanchamiento del grupo $\text{C} = \text{O}$ o a la deformación de los OH de los grupos COOH. En cualquier caso estos espectros son análogos a los que presentan todos los ácidos húmicos cualquiera que sea su origen.

En la figura número 2 se muestran los espectros de absorción de los ácidos húmicos de tierras negras andaluzas en la zona visible. Las pendientes de las cuatro rectas son análogas y concuerdan con los valores dados por otros autores (5) para tierras negras. Sin embargo, si se comparan estos valores con los obtenidos para ácidos húmicos pardos y ácidos

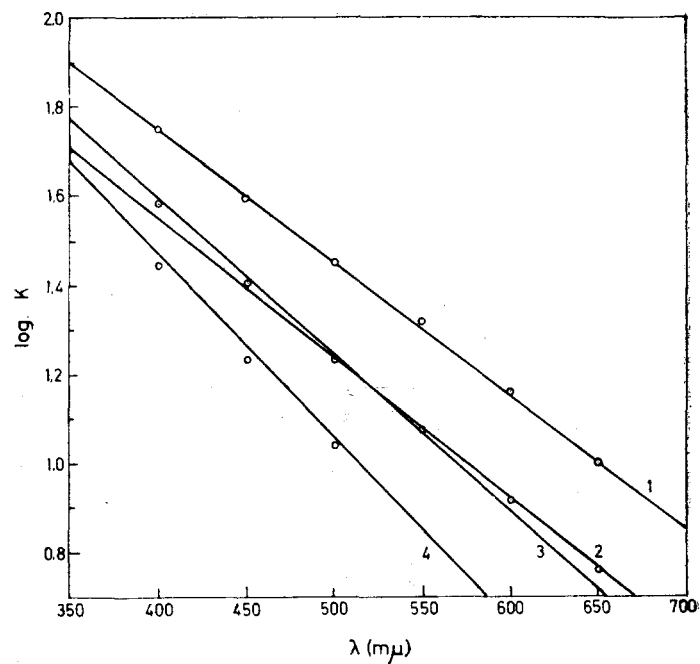


Fig. 2.—Espectros de absorción en la zona visible de ácidos húmicos de tierras negras andaluzas

- 1) Acido húmico tierra negra del Arahal.
- 2) Acido húmico tierra negra de Arcos de la Frontera.
- 3) Acido húmico tierra negra de Los Mochales.
- 4) Acido húmico tierra negra de Los Palacios.

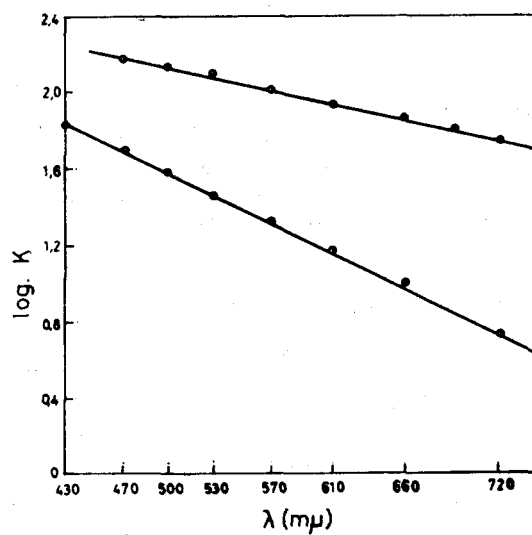


Fig. 3.—Espectros de absorción en la zona visible de

- 1) Ácidos húmicos grises.
- 2) Ácidos húmicos pardos.

húmicos grises (11) (fig. núm. 3), se observa que aunque las pendientes de las rectas correspondientes a los ácidos húmicos de tierras negras andaluzas son más pronunciadas, se asemejan más a la correspondiente a los ácidos húmicos pardos.

Según la clasificación de Kumada (10), corresponden a ácidos húmicos tipo A, es decir, ácidos húmicos bien humificados y de intenso color negro.

La tabla III muestra los valores del coeficiente de extinción a 600 $m\mu$ medidos inmediatamente después de preparar las soluciones en NaOH 0,1 N (K_0) y a los catorce días de preparadas (K_{14}).

TABLA III

Valores del coeficiente de extinción a 600 $m\mu$ en solución de NaOH 0,1 N K_0 y K_{14}

		K_0	K_{14}	$K_{14}/K_0 \times 100$
A. H. - T. N.	Arahal	0,147	0,137	93,1
A. H. - T. N.	Arcos	0,071	0,062	87,3
A. H. - T. N.	Mochales	0,077	0,070	90,9
A. H. - T. N.	Palacios	0,048	0,042	87,6

La relación $K_{14}/K_0 \times 100$ se conoce como coeficiente de estabilidad (9), expresando como tal la resistencia a la decoloración en solución alcalina. Esta resistencia a la decoloración es un índice de la humificación y de la estabilidad de los ácidos húmicos. Son valores altos, sobre todo en comparación con los que presentan ácidos húmicos procedentes de otros suelos.

La tabla IV muestra los valores del coeficiente de extinción a las longitudes de onda de 400 $m\mu$ y 600 $m\mu$, denominados Q_4 y Q_6 , respectivamente.

TABLA IV

Valores del coeficiente de extinción a 400 $m\mu$ y 600 $m\mu$ y valor de la relación $Q_{4/6}$ de los ácidos húmicos de tierras negras andaluzas

		Q_4	Q_6	$Q_{4/6}$
A. H. - T. N.	Arahal	0,373	0,147	4,03
A. H. - T. N.	Arcos	0,357	0,071	5,03
A. H. - T. N.	Mochales	0,370	0,077	4,83
A. H. - T. N.	Palacios	0,232	0,048	4,83

Si se interpolan los valores de la relación $Q_{4/6}$ en la curva de la figura número 4 (12) se observa que los cuatro ácidos húmicos presentan una relación que permite encuadrarlos dentro de la denominación de ácidos húmicos pardos en los tres últimos casos y en más de un 80 % en el primero de ellos.

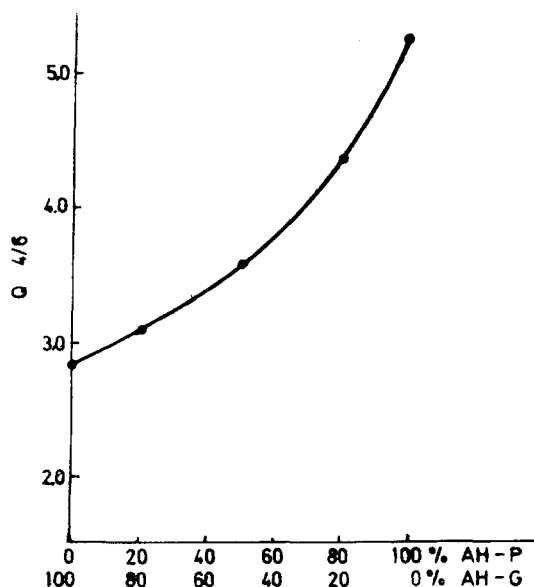


Fig. 4.—Relación entre el valor $Q_{4/6}$ y proporción de la mezcla de ácidos húmicos pardos y ácidos húmicos grises.

Todos los datos aquí aportados sobre las características de los ácidos húmicos de las tierras negras andaluzas nos permiten concluir:

- 1.º Presentan bajo contenido en carbono y alto contenido en oxígeno, en relación con ácidos húmicos de típicos chernozems.
- 2.º La relación C/H que determina el grado de condensación del anillo aromático es baja, lo cual indica un bajo grado de polimerización.
- 3.º El contenido en grupos funcionales es bajo, como corresponde a ácidos húmicos bien humificados.
- 4.º El bajo contenido en cenizas es típico de ácidos húmicos pardos.
- 5.º Los valores de absorción en la zona visible y el coeficiente de estabilidad indican una buena humificación.
- 6.º La relación $Q_{4/6}$ indica que los ácidos húmicos de tierras negras andaluzas son del tipo de ácidos húmicos pardos.

* * *

Mi agradecimiento a los señores don José Luis Mudarra Gómez y don Agustín Parejo Gallego, por la búsqueda y clasificación de las muestras de suelo, y al doctor Juan Esteban, del Departamento de Química Orgánica del C. S. I. C., de Barcelona, por la realización de los análisis elementales.

RESUMEN

Se estudian los ácidos húmicos de cuatro perfiles de tierras negras andaluzas. Por su análisis elemental, relación C/H, espectro de absorción en la zona visible, coeficiente de estabilidad y relación $Q_{4/6}$ se llega a la conclusión de que los ácidos húmicos de tierras negras andaluzas pertenecen al grupo llamado ácidos húmicos pardos.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto (Sevilla)

BIBLIOGRAFÍA

- (1) BROOKS, J. D. y STERNHELL, S. (1957). Aust. J. Appl. Sci., 8, 206.
- (2) BROOKS, J. D., DURIE, R. A. y STERNHELL, S. (1958). *Ibid.*, 9, 63.
- (3) BROWN, J. K. (1959). Fuel., 38, 55.
- (4) DANTIN CERECEDA, J. (1942). Regiones naturales de España. Madrid.
- (5) FLAIG, W., SCHEFFER, F., KLAMROTH, B. (1955). Z. Pflanzen. Ernäh. Düng. Bodenk., 71, 33.
- (6) HERNÁNDEZ PACHECO, E. (1915). Trab. Mus. Nac. Cienc. Nat. Ser. Geol., 13, 3.
- (7) HUGUET DEL VILLAR, E. (1937). Los suelos de la península Luso-Ibérica, Madrid.
- (8) KONONOVA, M. M. Soil Organic Matter., pág. 90, Pergamon Press.
- (9) KUMADA, K. (1956). Soil and Plant Food, 2, March.
- (10) KUMADA, K. (1965). Soil Sci. Plant. Nut., Vol. 11, 4.
- (11) SPRINGER, U. (1938). Bodenkunde u. Pflanzenernährg., 6, 312.
- (12) WELTE, E. (1955). Angew. Chem., 67, 153.

Recibido para publicación: 8-XI-69