Composición de la materia orgánica en los suelos de seis zonas edafoclimáticas del Magdalena (Colombia)

Composition of the organic matter in soils from six pedoclimatic zones of Magdalena (Colombia)
Composição da matéria orgânica em solos de seis zonas pedoclimáticas de Magdalena (Colômbia)

AUTORES

Vásquez Polo

J. R.^{@,1}

jvasquez@unimagdalena.edu.co

Schellekens J.²

Kaal J.³

© Corresponding Author

¹ Facultad de Ingeniería. Universidad del Magdalena. Carrera 32, n° 22-08. 470004 Santa Marta, Colombia.

² Department of Soil Science (LSO), "Luiz de Queiroz" College of Agriculture (ESALQ), University of Sao Paulo (USP). Av. Pádua Dias 11, Piracicaba. 13418-900 São Paulo, Brazil.

³ Instituto de Ciencias del Patrimonio (Incipit), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Avda. de Vigo, s/n. 15705 Santiago de Compostela, Spain.

Received: 21.05.2014 | Revised: 03.04.2015 | Accepted: 28.04.2015

RESUMEN

Los suelos al noreste del departamento del Magdalena (Colombia) afrontan una creciente degradación, principalmente por las bajas tasas de acumulación de materia orgánica del suelo (MOS) y su reducido período de transformación. Tradicionalmente se han realizado estudios tendentes a mitigar esta situación, pero todos se han centrado en aspectos cuantitativos analizando los contenidos totales de MOS. Por tanto, en el presente estudio se propuso determinar la composición molecular de la MOS en suelos de seis zonas con diferentes características edafoclimáticas en zonas de bosques húmedos y secos tropicales, con una altitud entre 5-956 msnm, temperatura media entre 24-30 °C, precipitación media entre 663-2000 mm y diferentes usos actuales (bosques y cultivos varios). Para ello se caracterizó por pirólisis (acoplada a cromatografía de gases y espectroscopía de masas) la MOS extraída con NaOH 0.1 M de muestras superficiales en suelos cultivados y de bosques. Fueron cuantificados 110 productos de pirólisis en la siguiente proporción: compuestos con N ($34,1\% \pm 5,1\%$), polisacáridos ($21,1\% \pm 7,1\%$), aromáticos ($20,0\% \pm 4,5\%$), alifáticos ($7,7\% \pm 1,4\%$), fenoles ($7,0\% \pm 5,0\%$), poliaromáticos ($3,6\% \pm 0,9\%$), ligninas ($0,3\% \pm 0,3\%$) y otros compuestos ($0,2\% \pm 0,1\%$). A través del análisis de varianza no se encontraron diferencias estadísticas entre los productos de pirólisis para usos del suelo (bosque y cultivados), pero sí para las zonas muestreadas. Por otro lado el análisis factorial por componentes principales permitió reducir el conjunto de compuestos productos de pirólisis en dos variables sintéticas que explicaron el 51% de la variabilidad total. Aunque en todas las zonas se evidenció una MOS con un grado importante de descomposición, el factor 1 permitió separar entre MOS de origen microbiano relativamente descompuesta y MOS fresca o de descomposición lenta y de origen vegetal. En términos generales, las zonas con mayor pluviosidad y menores promedios de temperatura mostraron una contribución relativamente alta de MOS microbiana y, en menor proporción, de MOS de origen vegetal tanto para suelos de bosques como para suelos de cultivo, en contraste con las zonas más secas que presentaron mayor proporción de MOS de origen vegetal.

ABSTRACT

The soils in the NE of the Magdalena province (Colombia) are subject to intense degradation primarily because of the low accumulation rate of soil organic matter (SOM) and its fast turnover. Numerous traditional studies have aimed to mitigate this situation, focusing on the analysis of total SOM contents. The present study aimed to determine SOM quality from six areas under humid and dry tropical forest with different pedoclimatic conditions, using molecular characterization. For each area, sites with different current land use were studied, including forest and cultivated sites. We applied analytical pyrolysis (pyrolysis-GC/MS) to aqueous NaOH-extractable SOM from surface soil samples. One-hundred and ten pyrolysis products were identified and quantified, from the following chemical groups: N-containing compounds ($34.1 \pm 5.1\%$), carbohydrate markers ($21.1 \pm 7.1\%$), monocyclic aromatic compounds ($20.0 \pm 4.5\%$), aliphatic compounds ($7.7 \pm 1.4\%$), phenols ($7.0 \pm 5.0\%$), polycyclic

DOI: 10.3232/SJSS.2015.V5.N3.05

aromatic compounds ($3.6\% \pm 0.9\%$), lignin products ($0.3\% \pm 0.3\%$) and other compounds ($0.2\% \pm 0.1\%$). SOM of all studied areas showed a large proportion of N-containing products, indicating a high contribution from microbial material to the SOM. Multivariate statistics allowed for the differentiation between microbial-derived and plant-derived SOM (Factor 1) and the relative proportion of burning residues (Factor 2), and indicated that pedoclimatic conditions exert more influence on SOM composition (cool and humid zones were enriched in microbial SOM while dry zones contained more plant-derived SOM) than land use for the studied soils.

RESUMO

Os solos a nordeste da província de Magdalena (Colômbia) estão submetidos a uma crescente degradação, devido principalmente às baixas taxas de acumulação de matéria orgânica do solo (MOS) e ao seu reduzido período de transformação. Tradicionalmente têm sido realizados estudos tendentes a mitigar esta situação, mas todos eles focados em aspetos quantitativos analisando os teores totais de MOS. Por este motivo, no presente estudo propõe-se determinar a composição molecular da MOS em solos de seis zonas com diferentes características pedoclimáticas em áreas de floresta húmida e seca tropical, com uma altitude entre 5–956 msnm, temperatura média entre 24–30 °C, precipitação média entre 663–2000 mm e diferentes usos atuais (floresta e zonas cultivadas). Para esse efeito, caracterizou-se por pirólise (associada a cromatografia gasosa e espectroscopia de massa) a MOS extraída com NaOH 0.1 M de amostras superficiais em solos cultivados e de floresta. Quantificaram-se 110 produtos de pirólise na seguinte proporção: compostos com N ($34,1\% \pm 5,1\%$), polissacáridos ($21,1\% \pm 7,1\%$), aromáticos ($20,0\% \pm 4,5\%$), alifáticos ($7,7\% \pm 1,4\%$), fenóis ($7,0\% \pm 5,0\%$), poliaromáticos ($3,6\% \pm 0,9\%$), lenhina ($0,3\% \pm 0,3\%$) e outros compostos ($0,2\% \pm 0,1\%$). Através de análise de variância não se encontraram diferenças estatísticas entre os produtos de pirólise para diferentes usos do solo (floresta e cultivados), mas sim para as zonas amostradas. Por outro lado a análise factorial por componentes principais permitiu reduzir o conjunto de compostos produto da pirólise em duas variáveis sintéticas que permitiram explicar 51% da variabilidade total. Ainda que em todas as zonas se tenha evidenciado uma MOS com um importante grau de decomposição, o factor 1 permitiu separar entre MOS de origem microbiana relativamente decomposta e MOS fresca ou de decomposição lenta e de origem vegetal. Em termos gerais, as zonas com maior pluviosidade e menores temperaturas médias apresentaram uma composição relativamente alta de MOS microbiana e, em menor proporção, de MOS de origem vegetal tanto para solos de floresta como para solos cultivados, contrastando com as zonas mais secas que apresentaram maior proporção de MOS de origem vegetal.

1. Introducción

Las zonas agrícolas en ambientes semiáridos constituyen ecosistemas frágiles, expuestos a permanentes riesgos de degradación de sus propiedades físicas, debido principalmente a las bajas tasas de acumulación de MOS y a su reducido período de transformación. Estudios recientes han establecido la importancia del análisis cualitativo de la MOS para el reconocimiento de los cambios en las propiedades agrobiológicas. La caracterización molecular de la MOS permite establecer descriptores de la calidad de la materia orgánica en términos que pueden ser relacionados con su resiliencia y sustentabilidad (López et al. 2003).

La degradación de suelos y el descenso de la productividad real y potencial son algunos de los aspectos más importantes en la sostenibilidad agrícola. El manejo de las entradas orgánicas y de la MOS representa un componente crítico de la productividad de los agrosistemas de las regiones tropicales (Rodríguez et al. 2004). Los usos de la tierra y las

PALABRAS CLAVE

Pirólisis analítica, degradación de MOS, bosque, cultivo, suelos tropicales, caracterización molecular, usos del suelo

KEYWORDS

Analytical pyrolysis, SOM degradation, forest, cultivation, tropical soils, molecular characterization, soil uses

PALAVRAS-CHAVE

Pirólise analítica, degradação da MOS, floresta, cultivo, solos tropicais, caracterização molecular, usos do solo

prácticas agrícolas afectan considerablemente el nivel de MOS (Kanchikerimath y Singh 2001). La agricultura orgánica y los pastos han demostrado elevar el tenor de MOS, contrario a los usos convencionales que incluyen la perturbación del suelo (Pulleman et al. 2000). En suelos arados la MOS es fuertemente alterada, lo que indica una rápida descomposición del material fresco. La tasa de pérdidas de MOS, por cambios en el uso de la tierra, depende de varios factores: intensidad de la labranza (Follett y Schimel 1989), rotación y drenaje del suelo, así como la textura y fertilización (Gregorich et al. 1996).

Sólo una proporción limitada de la MOS (principalmente la de origen reciente) muestra una estructura química que puede ser asignada a la de los constituyentes macromoleculares de la biomasa procedente (sobre todo vegetal y microbiana). Estas sustancias orgánicas (p. ej. celulosa, hemicelulosa, lignina, cutina y suberina) experimentan alteraciones estructurales en los suelos tales como cambios en la conformación de grupos funcionales, condensación o despolimerización, o incorporación de productos microbianos (p.ej. la quitina). A pesar de que, en suelos tropicales, los componentes de las plantas son rápidamente metabolizados y transformados en su mayor parte en CO_2 y H_2O (proceso de mineralización) también es posible que, sobre todo en determinados tipos de suelos en los que concurren factores ambientales o edáficos específicos, una proporción significativa de estas sustancias permanezcan estables durante un considerable periodo de tiempo como resultado de sus interacciones con otros componentes del suelo (Almendros 2004). Asimismo, la preservación de la MOS puede favorecerse de la protección en los agregados del suelo (Nierop et al. 2005).

La estructura macromolecular de la MOS y su insolubilidad exigen la utilización de métodos degradativos para realizar estudios a nivel molecular, en tal sentido existen diferentes técnicas para abordar este tipo de estudio (Hatcher et al. 2001). La baja concentración en la muestra, la conformación de complejos organominerales, el carácter heterogéneo y

polidisperso de la MOS, han conducido a la extracción de las sustancias húmicas con bases fuertes y sales neutras, así como a la separación de los ácidos húmicos y fúlvicos; no obstante, el material sufre alteraciones en los procesos de extracción y purificación (Schulten y Leinweber 1993). La pirólisis-CG/EM permite la detección de un gran número de fragmentos orgánicos, que en estudios de MOS pueden ser interpretados en términos de la composición química del material de partida (vegetal o biomasa microbiana), generando información sobre mecanismos de descomposición selectiva (Buurman et al. 2007a; Canellas 2008). La pirólisis es la rotura de enlaces débiles, fragmentando la MOS en unidades de menor tamaño a través de la acción del calor, aplicando una corriente de gas inerte. Sus resultados aportan información valiosa para entender los procesos de formación y prácticas de manejo de los suelos (Loterio 2012).

Estudios recientes (IGAC 2009) evidencian la disminución en los contenidos de la MOS, entre otros aspectos por el efecto del cambio del uso del suelo y el conflicto de uso en los mismos. En tal sentido han surgido un sin número de investigaciones con el objeto de atenuar este efecto, pero dado que un aumento en la cantidad de la MOS no está necesariamente correlacionada con una mejora en las propiedades agrobiológicas del suelo, surge el interés por avanzar en su caracterización a nivel cualitativo y conocer, entre otros aspectos, los principales mecanismos de estabilización de la MOS tanto en suelos agrícolas como en sistemas edáficos naturales. El objetivo del presente trabajo fue caracterizar por pirólisis-CG/EM la composición molecular de la MOS en suelos con diferentes usos (bosque y cultivados), de seis zonas edafoclimáticas del departamento de Magdalena (Colombia).

2. Materiales y Métodos

2.1. Descripción de los sitios de muestreo

La investigación se realizó al noreste del departamento del Magdalena (Colombia), localizada entre las coordenadas 11° 36' 58"-8° 56' 25" N, 73° 32' 50"-74° 56' 45"W (**Figura 1**),

y en los municipios de Santa Marta, Ciénaga (estribaciones de la Sierra Nevada), Zona Bananera, Dibulla y Aracataca, considerados a partir de estudios previos (IGAC 2009) como los de mayor vocación agrícola.

Figura 1. Ubicación de las zonas de muestreo. Fuente: Elaboración propia. Escala en km.

Se realizó un muestreo aleatorio estratificado, seleccionando seis zonas edafoclimáticas o estratos de muestreo, diferenciados por el tipo de uso del suelo. En cada zona se seleccionaron dos sitios de muestreo: uno de cultivo y el otro en área de bosque, a excepción de la zona 4 donde se seleccionaron tres (dos de cultivo y uno de bosque); en cada sitio se tomó una muestra de suelo de 0-20 cm de profundidad compuestas por 10 submuestras tomadas aleatoriamente en el campo (Brady y Weil 2002) para un total de

13 puntos de muestreo (**Tabla 1**). La descripción de cada zona se realizó teniendo en cuenta el paisaje, clima ambiental, tipo de relieve y clasificación de los suelos según IGAC (2009). Para interpretar la composición molecular de la MOS en relación al cultivo, la vegetación original, los diferentes bosques y las prácticas agronómicas implementadas, se describen en la **Tabla 1** algunos aspectos importantes para cada zona.

Tabla 1. Descripción de las zonas de muestreo

ZONAS	MUESTRAS	USO DEL SUELO Y TIPO DE VEGETACIÓN	CLIMA	CLASIFICACIÓN	PAISAJE Y MATERIAL PARENTAL
1	1	Cultivo de Café con sombrío, anteriormente bosque húmedo tropical	Cálido Húmedo; Altitud 956 msnm; Precip. 2000 mm; Tem 24 °C	Typic Eutrodepts Údico Isohipertérmico Cambisol háplico	Paisaje de Montaña; Ladera; MP: esquistos
	2	Bosque húmedo tropical			
2	3	Cultivado hace más de 20 años con Palma Africana, actualmente se le dá un manejo orgánico al cultivo y se alterna con leguminosas como cobertura para el suelo	Cálido seco; Altitud 42msnm; Precip. 1200 mm; Tem 28,4 °C	Typic Ustifluvents Ústico Isohipertérmico Fluvisol háplico	Paisaje de planicie; MP: sedimentos aluviales
	4	Bosque seco tropical secundario			
3	5	Suelo arado al momento del muestreo para la siembra de banano, anteriormente sembrado con arroz	Cálido seco; Altitud 5 msnm; Precip. 1245 mm; Tem 27 °C	Fluventic Haplustepts Ústico Isohipertérmico Cambisol fluvéntico	Paisaje de planicie; MP: depósitos clásticos
	6	Bosque seco tropical			
4	7	Cultivo de Banano tradicional, anteriormente bosque seco tropical	Cálido seco; Altitud 15 msnm; Precip. 750 mm; Tem 27,5 °C	Typic Haplustolls Ústico Isohipertérmico Phaozem háplico	Paisaje de planicie; MP: sedimentos aluviales medios
	8	Cultivado de Mango hace más de 15 años			
	9	Bosque seco tropical secundario			
5	10	Tradicionalmente sembrado con frutales de clima cálido, anteriormente bosque seco tropical	Cálido muy seco; Altitud 10 msnm; Precip. 880 mm	Fluventic Haplustepts Ústico Isohipertérmico Cambisol fluvéntico	Paisaje de planicie; MP: sedimentos fluviomarinos
	11	Bosque muy seco tropical			
6	12	Hortalizas de clima cálido, anteriormente sembrados de Maíz y Sorgo	Cálido muy seco; Altitud 7 msnm; Precip. 663 mm; Tem 29 °C	Typic Ustipsamments Ústico Isohipertérmico Arenosol háplico	Paisaje de planicie; MP: sedimentos fluviomarinos
	13	Bosque muy seco tropical			

2.2. Tipos de bosques

La acción antrópica sobre los bosques primarios en el departamento del Magdalena ha sido devastadora, desapareciendo la mayoría de las formaciones vegetales nativas y quedando mayoritariamente formaciones vegetales con carácter de bosques secundarios (IGAC 2009). En tal sentido, para el presente estudio se muestrearon suelos en las siguientes áreas de formación vegetal conocidas dentro de la clasificación de zonas de vida (IGAC 2009):

Bosque húmedo tropical. Esta formación vegetal se desarrolla en la Sierra Nevada de Santa Marta desde los 900 hasta los 2500 msnm y corresponde en Colombia al llamado cinturón cafetero con temperaturas medias anuales entre los 17 y 24 °C y precipitaciones entre 2000 y 4000 mm de media anual. El exceso de lluvias y las pendientes del terreno son factores que afectan la práctica agrícola; el bosque húmedo en su estado original es un bosque alto siempre verde con algunas epifitas y quiches sobre las ramas. Este tipo de bosque se corresponde con el área muestreada en la zona 1.

Bosque seco tropical. La sequía en estas zonas es debida a la acción de los vientos alisios de este-noreste (que soplan durante los meses de diciembre hasta junio). Esta formación vegetal se desarrolla desde los 0 hasta los 1000 msnm y corresponde a la zona agrícola y ganadera más importante en Colombia, con temperaturas medias anuales superiores a 24 °C y precipitaciones entre 1000 y 2000 mm de media anual. Este tipo de bosque se corresponde con las áreas muestreadas en las zonas 2, 3 y 4.

Bosque muy seco tropical. Como límites climáticos presenta una temperatura superior a 24 °C y promedios de lluvia que oscilan entre 500 a 1000 mm anuales, se presentan dos épocas definidas: un período seco que se inicia en diciembre y termina en abril y otro período lluvioso que va de mayo a noviembre con una pequeña estación seca en el mes

de julio. Durante el período de sequía en la costa Caribe, la mayoría de los árboles y arbustos de esta formación pierden el follaje. Este tipo de bosque se corresponde con las áreas muestreadas en las zonas 5 y 6.

2.3. Sitios cultivados

Para el presente estudio se muestrearon suelos en áreas con los cultivos de mayor importancia económica en la parte norte del departamento del Magdalena. En la zona 1, suelos bajo cultivo de café (*Coffea arabica*) hace más de 50 años, sembrado bajo sombrío con árboles de la especie *Cordia alliodora*, *Inga edulis* y *Erythrina fusca*. En zona 2, palma africana (*Elaeis guineensis*) cultivada por más de 40 años con manejo de agricultura convencional. En la actualidad se da un manejo orgánico al cultivo que implica un alto retorno de residuos de cosecha a los suelos y el manejo de una cobertura vegetal con especies leguminosas. En la Zona 3, suelos tradicionalmente sembrados en arroz (*Oriza sativa*) y al momento del muestreo recién arados para la siembra de banano orgánico (*Musa* sp.). En la Zona 4, se muestrearon suelos cultivados con mango (*Mangífera indica*) y banano con manejo convencional hace más de 50 años. En la Zona 5, cultivos de frutales de clima cálido como papaya (*Carica papaya*), naranjos (*Citrus sinensis*) y plátano (*Musa paradisiaca*); estos suelos hace 20 años estaban dedicados a la siembra de algodón (*Gossypium hirsutum*) y a la ganadería. En la Zona 6, suelos dedicados a la siembra de hortalizas de clima cálido y hace más de 10 años sembrados en maíz (*Zea mayz*), sorgo (*Sorghum bicolor*) y yuca (*Manihot esculenta*).

2.4. Extracción y purificación de la MOS

Para el análisis de pirólisis CG/EM se trabajaron 13 muestras (Tabla 1), de cada una se tomaron 5 g de suelo seco al aire y se atacaron con HCl 1M para eliminar posible presencia de carbonatos; luego se añadieron 50 ml de NaOH 0.1M dejando agitar por 24 horas bajo una atmósfera de N₂ para evitar la oxidación. La suspensión fue centrifugada a 1800 g por una hora y dejando

decanter; al residuo sólido obtenido producto de la decantación se le agregaron nuevamente 50 ml de NaOH 0.1M para luego mezclar los extractos correspondientes a una misma muestra. Los extractos fueron acidificados a pH 1 con HCl concentrado para protonar la MOS, también se añadió 1 ml de HF concentrado para disolver los silicatos en el extracto, y se dejó agitar por 48 horas para luego eliminar las sales mediante diálisis con membranas de tamaño de poros entre 6000-8000 Dalton. Finalmente las extracciones fueron congeladas y posteriormente liofilizadas para su respectivo análisis.

2.5. Pirólisis CG/EM

Las muestras fueron analizadas con un pirolizador 5000 (Chemical Data Systems, Oxford, EE.UU.), junto a un cromatógrafo de gases 6890N y un espectrómetro de masas 5975B GC/MS de Agilent Technologies (Palo Alto, EE.UU). Aproximadamente 1 mg de cada muestra fue introducido en un tubo de cuarzo con lana de vidrio en ambos lados. Se pirolizaron a 650 °C durante 2 s (velocidad de calentamiento 10 °C ms⁻¹). Sin embargo, los tubos de cuarzo atenúan parte del calor aplicado a la muestra (Biagini et al. 2006). La línea de transferencia estaba a 270 °C, la fuente de iones (EI 70 eV) a 230 °C y el detector cuadrúpolo a 150 °C. El cromatógrafo utilizado estaba equipado con una columna de 5% fenil-95% dimetilpolisiloxano (longitud 30 m, diámetro interno 0,25 mm; espesor de película 0,25 µm; HP-5MS). Se utilizó helio como gas portador (flujo constante, 1 ml min⁻¹) y el programa de temperatura del horno fue de 50 °C a 320 °C (mantenido 5 min) a 15 °C min⁻¹.

Los productos de pirólisis se identificaron utilizando la biblioteca NIST'05 y experiencia previa; la cuantificación se basó en el área del pico de uno o dos iones característicos (valores *m/z*) de cada producto de pirólisis. Para cada muestra, la suma de las áreas de los picos cuantificados fue del 100% y las cantidades se calcularon en relación a este. De acuerdo con el origen probable y la similitud, los productos de la pirólisis se agruparon de la siguiente manera: alifáticos (incluyendo alcanos, alquenos, pristeno, ácidos grasos

y metil ésteres), aromáticos, poliaromáticos, compuestos con nitrógeno, ligninas, fenoles, polisacáridos y compuestos no identificados.

2.6. Análisis químicos y determinación de las formas de carbono

Se determinó el pH en H₂O, en una relación 1:2,5 (IGAC 2009); esencialmente se siguió la metodología utilizada por Macías et al. (2004) para el establecimiento de las formas de C: *carbon* y la fracción de *carbono no oxidable* (**C_{nox}**), calculada por la diferencia C_t-C_{ox}; la diferencia entre C_{ox}-C_p corresponde a las formas no complejadas y lentamente oxidables (C_{dox}) o, *total* (**C_t**) y (**N_t**) se determinaron mediante un analizador LECO (Modelo CHN-1000, LECO Corp., St Joseph, MI), *carbono oxidable total* (**C_{ox}**) mediante la técnica Walkley y Black modificado por Macías et al. (2004), *carbono hidrolizable* con HCl 6N (**C_h**), *carbono humificado*, ligado al material húmico (**C_p**), mediante una extracción con pirofosfato sódico, la fracción de *carbono no oxidable* (**C_{nox}**) calculada por la diferencia C_t-C_{ox}, y la diferencia entre C_{ox}-C_p corresponde a las formas no complejadas y lentamente oxidables (C_{dox}).

2.7. Análisis estadístico

Para cada grupo químico de productos de pirólisis se realizó un ANOVA con arreglo factorial de dos factores: usos del suelo con dos niveles cultivo y bosque y zonas de muestreo con seis niveles, para establecer posibles diferencias estadísticas entre zonas de muestreo, usos del suelo y su interacción.

Se realizó un análisis factorial por componentes principales con las proporciones relativas de los productos de pirólisis usando el software Statistica Version 6 (Statsoft, Tulsa, EE.UU). Para el análisis factorial de los datos se excluyó la muestra 4 (zona 2, uso bosque) al observar una huella pirolítica muy débil, con proporciones nulas para muchos productos. Se retuvieron 11 factores con valores propios mayores que 1 y solo se tuvieron en cuenta para la interpretación de los resultados los dos primeros factores, explicando un 50,7% de la varianza total.

3. Resultados y Discusión

3.1. Productos de pirólisis

Un total de 110 productos de pirólisis fueron incluidos en la cuantificación. En la **Tabla 2**, se pueden observar los valores medios y desviaciones estándar correspondientes.

La abundancia de los grupos de los productos de la pirólisis se indican en la **Tabla 3** para suelos

de cultivos y bosques. La notable abundancia de compuestos nitrogenados (de origen microbiano), en combinación con la poca abundancia de lignina (exclusivamente de origen vegetal), indican un alto grado de descomposición de la MOS tanto para suelos de bosques como para suelos de cultivo (Schellekens et al. 2013). A continuación se explica con mayor detalle los grupos de productos de pirólisis encontrados.

Tabla 2. Productos de pirólisis cuantificados en los suelos estudiados

Componentes	CÓDIGOS	m/z ^a	RT min ^b	Promedio Cultivo	DS ^c (Cultivo)	Promedio Bosques	DS ^c (Bosques)
Alifáticos							
<i>n</i> -Alcanos	C ₁₂ -C ₂₉	57+71	9.58-18.47	3,72	0,08	3,48	0,07
<i>n</i> -Alquenos	C ₁₂ -C ₂₈	55+69	9.50-18.129	2,93	0,08	2,55	0,05
Alifático sin identificar	Al1	57+71	9,743	0,10	0,06	0,12	0,02
Alifático sin identificar	Al2	69+55	10,996	0,18	0,12	0,22	0,09
Alifático sin identificar	Al3	57+71	11,068	0,07	0,02	0,07	0,02
Alifático sin identificar	Al4	55+56	11,750	0,20	0,06	0,13	0,02
Alifático sin identificar	Al5	57+71	11,796	0,11	0,02	0,13	0,02
Pristeno	Al6	55+56	13,450	0,16	0,09	0,22	0,12
Alifático sin identificar	Al7	69+57	13,502	0,29	0,16	0,38	0,18
Ácido palmítico	F16	60+73	14,708	0,11	0,07	0,12	0,11
Ácido graso, metil ester	ME	74+87	14,495	0,12	0,08	0,09	0,02
Aromáticos							
Benceno	Ar1	78	2,375	2,58	0,57	2,48	1,07
Tolueno	Ar2	91+92	3,226	11,55	1,59	12,98	4,14
Benceno, C2	Ar3	91+106	4,440	0,76	0,23	0,89	0,35
Benceno, C2	Ar4	91+106	4,567	0,93	0,30	1,11	0,36
Estireno	Ar5	104+78	4,920	1,43	0,20	1,38	0,27
Benceno, C2	Ar6	91+106	4,942	0,62	0,13	0,71	0,33
Propilbenceno	Ar7	91+120	5,958	0,28	0,08	0,28	0,09
Benceno, C3	Ar8	105+120	6,457	0,25	0,08	0,24	0,07
Indeno	Ar9	115+116	7,627	0,61	0,12	0,55	0,19
Acetofenona	Ar10	105+77	8,048	0,39	0,22	0,33	0,12
1H-Indeno, 3-metil-	Ar12	115+130	9,124	0,23	0,05	0,22	0,06

Componentes	CÓDIGOS	m/z ^a	RT min ^b	Promedio Cultivo	DS ^c (Cultivo)	Promedio Bosques	DS ^c (Bosques)
Benzofurano	Bf1	118+89	6,763	0,58	0,16	0,55	0,17
Benzofurano, C1	Bf2	131+132	8,602	0,40	0,17	0,32	0,20
Benzofurano, C2	Bf3	145+146	9,862	0,19	0,07	0,24	0,06
Dibenzofurano	Bf4	168+139	12,405	0,11	0,04	0,10	0,08
Ligninas							
Guaiacol	Lg1	109+124	8,396	0,36	0,40	0,32	0,23
Compuestos N							
1-Ciclohexenoacetonitrilo	N1	81+80	2,960	1,42	0,24	1,44	0,53
Piridina	N2	79+52	3,046	10,00	1,32	9,90	1,45
Pirrol	N3	67	3,140	3,31	1,05	3,95	0,78
Piridina, 1-metil-	N4	93+66	3,881	1,42	0,46	1,51	0,21
1H-Pirrol, 2-metil-	N5	80+81	4,198	1,11	0,59	1,40	0,59
1H-Pirrol, 2-metil-	N6	80+81	4,307	2,25	0,73	2,09	1,15
Piridina, 2-metil-	N7	93+66	4,598	1,83	0,37	1,96	0,12
Pirimidina, 5-metil-	N8	94+80	5,573	0,44	0,55	0,41	0,31
Acetamida	N9	59	5,583	5,25	0,98	4,80	1,22
Piridina, 2,3-di-metil-	N10	106+107	5,713	0,46	0,21	0,43	0,03
Benzonitrilo	N11	103+76	6,634	0,74	0,39	0,84	0,52
1H-Pirrol-2-carboxaldehído	N12	109+108	7,018	0,14	0,12	0,18	0,12
3-Acetamida-4-pirona	N13	111+153	8,136	0,05	0,02	0,04	0,02
benzonitrilo, C1	N14	117+90	9,072	1,05	0,13	0,95	0,14
Bencenopropanonitrilo	N15	91+131	10,185	0,69	0,29	0,71	0,18
Indol	N16	117+90	10,731	0,73	0,30	0,74	0,18
Isoquinolina	N17	129	10,216	0,35	0,13	0,38	0,10
Diquetodipirrol	N18	186+93	13,601	2,57	0,65	2,72	0,55
Hexadecanonitrilo	N19	97+111	14,407	0,37	0,18	0,29	0,10
Octadecanonitrilo	N20	97+111	15,400	0,23	0,10	0,18	0,06
2-Pirimidina, C1	N21	108+107	3,982	0,34	0,09	0,32	0,08
Dimetilpirimidina	N22	107	4,855	0,05	0,05	0,06	0,04
Compuesto N sin identificar	N23	111	6,571	0,07	0,04	0,07	0,02
Imidazol, 2-acetamida-5-metil	N24	97+139	6,623	0,13	0,03	0,11	0,03
Benzoxazol, 2-metil-	N25	133	8,802	0,11	0,06	0,16	0,03

^a Usado para cuantificación. ^b Tiempo relativo de retención respecto a guaiacol. ^c Desviación estándar.

Tabla 3. Proporción relativa (%) de los productos de pirólisis por zonas

Compuestos	Zona 1		Zona 2		Zona 3		Zona 4			Zona 5		Zona 6	
	C	B	C	B	C	B	C	C	B	C	B	C	B
Compuestos N	39,3	37,0	30,3	19,5	35,1	37,7	35,5	36,2	34,3	38,6	35,5	30,7	33,8
Polisacáridos	26,3	29,7	10,5	13,4	27,7	18,7	23,6	19,2	31,0	16,9	16,8	28,1	11,4
Aromáticos	15,5	14,5	22,8	26,0	16,9	19,8	18,7	20,6	15,1	19,8	22,5	17,3	30,0
Alifáticos	7,1	6,8	10,2	6,1	5,7	7,8	8,0	7,3	5,8	8,9	9,2	8,8	7,8
Fenoles	4,3	4,9	16,3	19,7	4,9	6,2	4,9	6,6	2,5	3,9	5,2	4,8	6,6
Poliaromáticos	2,5	2,4	4,6	2,4	4,0	4,5	4,2	4,4	2,6	3,4	3,9	2,8	4,6
Ligninas	0,7	0,4	1,1	0,0	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,0	0,7	0,0	0,0
Otros	0,3	0,5	0,1	0,0	0,1	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1

C= Cultivo; B= Bosque.

Compuestos con nitrógeno. Fueron identificados 25 compuestos con nitrógeno, en el conjunto de las zonas para los diferentes puntos de muestreo, asumiendo porcentajes de 34,1% del total de productos de pirólisis (promedio) $\pm$ 5,1% (desviación estándar). En pirólisis analítica, los compuestos con N pueden originarse de proteínas vegetales o de aminoácidos y/o aminoazúcares de origen microbiano, (Buurman et al. 2007b). La alta proporción de compuestos con N es coherente con la baja relación C/N determinada para esta serie de muestras ($11,8 \pm 9,8$). No es habitual en huellas de pirólisis de la MOS encontrarse con la situación de que los compuestos con N son los más abundantes, y esta situación puede considerarse como primera evidencia de una alta proporción de materia orgánica “reciclada”, principalmente MOS de origen microbiano, aunque pequeñas proporciones se pueden derivar de materia vegetal. Los productos más abundantes de este grupo son piridina, pirrol, C1-pirrol, acetamida y diquetodipirrol. Las piridinas y pirroles son productos poco específicos en cuanto a su origen, pero la acetamida es un marcador de la quitina. La quitina es un biopolímero de N-acetilglucosamina, unidad básica de las paredes celulares de hongos y exoesqueletos de artrópodos, de fácil degradación (Stankiewicz et al. 1996). Otros marcadores menos abundantes de la quitina son 1H-pirrol-2-carboxaldehído

(N12), 3-acetamido-4-pirona (N13) y 2-acetamida-5-metilimidazol (N24), pero en general todos los compuestos con N, con la excepción de los indoles y benzonitrilos, pueden derivarse de la quitina o las proteínas que envuelven a la quitina (Stankiewicz et al. 1996). Por lo tanto, se puede concluir que una parte significativa de la MOS es de origen microbiano (hongos) o de una mezcla de hongos y artrópodos. El diquetodipirrol puede derivarse de fuentes microbianas ó con mayor frecuencia de tejidos vegetales; mientras que los indoles suelen ser mayoritariamente derivados de plantas (Buurman et al. 2007b; Suárez et al. 2011). Finalmente, los benzonitrilos y isoquinolina son abundantes en los residuos carbonizados (Kaal et al. 2009; Suárez et al. 2011).

Polisacáridos. Este grupo está representado por diez compuestos, con la segunda mayor abundancia relativa (21,0% $\pm$ 7,1%). Los marcadores de los polisacáridos detectados (ácido acético, ciclopentenonas, furanos, furaldehídos y levoglucosenona) pueden ser de origen microbiano o vegetal. Sin embargo, la ausencia de los levoazúcares en el presente estudio, que son usualmente atribuidos a polisacáridos vegetales intactos, especialmente las celulosas, sugiere que en su gran mayoría los productos de este grupo se derivan de la biomasa microbiana, es decir, tendrían el mismo origen de los amino-azúcares de los compuestos con N. Esta interpretación es

consistente con la atribución a la MOS microbiana de los furanos y furaldehídos (Ps 1, 3, 4, 5, 7 y 8) por Buurman y Roscoe (2011) y del ácido acético (Ps2), furanos, furanones, furaldehídos, furanos metilados y acetilados por Suárez et al. (2011). Por tanto la composición de los polisacáridos es un indicador del alto grado de descomposición y evolución de la MOS.

Aromáticos. Los compuestos aromáticos (monocíclicos) constituyen un $20,0\% \pm 4,5\%$ del total de productos de pirólisis y forman el tercer grupo en cuanto a abundancia relativa. En este estudio, el tolueno es el compuesto más abundante, seguido por el benceno y los alquilbencenos con cadena C_2 y C_3 . Establecer el origen de estos compuestos es complejo ya que son productos frecuentes de la pirólisis de cualquier precursor aromático e incluso no-aromático de la MOS (como los polisacáridos, la lignina, la quitina, residuos carbonizados de fuego, etc.). Sin embargo, la excepcional abundancia de compuestos con N sugiere que en este caso la mayor parte del tolueno proviene de amino-ácidos como el triptófano (Buurman y Roscoe 2011). El benceno podría haberse formado a partir de los compuestos con N y no se puede afirmar o rechazar la presencia de material carbonizado a base de estos compuestos (Kaal et al. 2008).

Alifáticos. 44 compuestos alifáticos fueron identificados, 21 *n*-alcanos con cadena entre C_{12} y C_{29} , 17 *n*-alquenos entre C_{12} y C_{28} , un ácido graso con cadena C_{16} , un metil éster, pristeno y seis compuestos alifáticos no-identificados. La abundancia relativa del conjunto de los compuestos alifáticos es reducida ($7,7\% \pm 1,4\%$). La poca abundancia de cadenas largas de alcanos y alquenos indica una alta tasa de descomposición, baja tasa de retorno y compuestos derivados en su mayoría de microorganismos en estos sistemas (Buurman y Roscoe 2011); cadenas cortas de compuestos alifáticos pueden ser de origen microbiano, ya sea fragmentos de lípidos o particiones de cadenas largas degradadas por microorganismos (Buurman et al. 2006). Los alcanos y alquenos son productos de pirólisis derivados mayoritariamente de biopolímeros

tales como cutina, suberina, cutano y suberano (Tegelaar et al. 1995). Se identificó un ácido graso C_{16} con una baja abundancia relativa, originado posiblemente a partir de la cutina en plantas superiores (Tegelaar et al. 1989; Almendros et al. 1996; Chefetz et al. 2002).

Fenoles. Se cuantificaron cuatro compuestos fenólicos (Tabla 2), con una contribución relativa de $7,0\% \pm 5,0\%$. Llama la atención las altas proporciones relativa de fenol en los suelos de la Zona 2 (16%-20%), frente a 2%-7% en las demás muestras. Los fenoles, pueden derivarse de varios componentes como la proteína (Van Heemst et al. 1999), lignina, tanino y celulosa (Stuczynski et al. 1997), en este estudio los fenoles mayoritariamente son de origen microbiano y, en las muestras con más lignina, provienen de los restos desmetoxilados de lignina.

Poliaromáticos. Los poliaromáticos detectados fueron naftalenos, bifenil y fluoreno ($3,6\% \pm 0,9\%$). Con frecuencia los compuestos poliaromáticos se generan durante la pirólisis analítica de los residuos carbonizados (como el carbón vegetal) de los incendios o quemas controladas en áreas cultivadas (Kaal et al. 2009; Buurman y Roscoe 2011). Sin embargo, bajas proporciones de poliaromáticos pueden formarse a partir del ciclado de compuestos alifáticos durante la pirólisis analítica (Almendros 2008). No obstante, la detección de otros marcadores de materia orgánica carbonizada como los benzonitrilos, isoquinolina y la abundancia de benceno, pueden considerarse indicativos de la presencia del grupo de poliaromáticos en las muestras estudiadas.

Lignina. Sólo se identificó un compuesto del tipo guaiaxil, en baja abundancia relativa ($0,3\% \pm 0,3\%$), que es el único producto de pirólisis inequívoco de la lignina, biopolímero que se encuentra exclusivamente en plantas vasculares. La baja proporción de los productos de lignina sostiene el alto grado de descomposición de la MOS. Sin embargo, podemos destacar la mayor proporción (1,1%) en los suelos de cultivo de la palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq.) de la zona 2, afectado posiblemente por el elevado retorno de los residuos de cosecha,

En términos generales no se observan marcadas diferencias en la composición química de la MOS entre suelos de bosques y suelos de cultivos pero sí entre zonas de muestreo, lo que pone de manifiesto la influencia de las condiciones edafoclimáticas de cada zona sobre las propiedades moleculares de la MOS. Los suelos de la zona 1, de mayor altura sobre el nivel del mar, mayor precipitación media anual, régimen de humedad údico, cultivo café y bosque húmedo tropical (Tabla 1), presentan una MOS principalmente de origen microbiano (F1), su ubicación en relación al F2 sugiere una contribución de MOS con bajo material carbonizado; los suelos de cultivos y bosques de las zonas 3 y 4 y, especialmente, la muestra del suelo arado, también presentaron una MOS mayoritariamente de origen microbiano, derivado posiblemente de una tasa de mineralización relativamente alta dominada por las condiciones edafoclimáticas de estas zonas. La MOS de las zonas 2, 5 y 6 contienen una proporción relativamente elevada con material de origen vegetal (biopolímeros vegetales), representado por guaiacol, fenoles y polisacáridos (puntuaciones positivas en F2; zona 2) o poliaromáticos de MOS carbonizada (puntuaciones negativas en F2; zonas 5 y 6).

Según las puntuaciones en F2 de las zonas (5 y 6) estas muestras son enriquecidas en MOS carbonizada, lo que coinciden con las condiciones de altas temperaturas, poca precipitación, con proximidad a la costa, alta susceptibilidad a incendios, y vegetación típica de bosques secos tropicales y cultivos de frutales y hortalizas adaptados a climas cálidos en estas zonas (Tabla 1).

Las zonas 1, 3 y 4 mostraron una contribución relativamente alta de MOS microbiana y en menor proporción MOS de origen vegetal tanto para bosques como para cultivos, en contraste con las zonas 2, 5 y 6 que presentaron mayor proporción de MOS vegetal (Figura 2); también se destaca que la composición de la MOS de la zona 6 presenta evidencias de material carbonizado.

3.3. Comparación con otros parámetros de suelo

La baja relación C/N, entre el 9,8% y 12,5% (Tabla 4), determinan una alta tasa de mineralización y una pobre evolución hacia formas estables o humificadas de la MOS, acentuada por la tendencia neutra a alcalina en la reacción de la mayoría de los suelos y condicionando los bajos contenidos de C total (1%-4%). Una alta tasa de mineralización es coherente con la composición molecular, dominada por compuestos con N y polisacáridos principalmente microbianos (Tabla 3).

Las indicaciones de la abundancia de MOS degradada en todas las zonas también se corresponden con bajos contenidos de formas de carbono recalcitrante C_{nox} , (C de elevada persistencia equivalente al black carbón) en el orden del 5% del carbono total y por otra parte con las formas de carbono hidrolizable (C_h) en medio ácido que representa cifras en el entorno del 55% del carbono total; esta forma representa el C_h de carbohidratos y proteínas fundamentalmente, es decir, las formas orgánicas más abundantes en la necromasa fresca que son rápidamente metabolizables, lo que deja del orden de un 40% como estimación de las formas más difícilmente metabolizables y oxidables (Tabla 4).

La zona 1 observó una MOS mayoritariamente de origen microbiano, con predominio de compuestos con N y polisacáridos en concordancia con los mayores contenidos de C_t , C_{ox} y N presentados en estos suelos en relación a las demás zonas del estudio; la práctica de sombrero en el cultivo del café en esta zona sugiere un aporte adicional a las entradas de MOS de origen vegetal, que sumado a los aportes inherentes al manejo del cultivo, las condiciones climáticas derivadas de su altitud sobre el nivel medio del mar (956 msnm) y temperatura media de 24 °C y la mayor pluviosidad en relación a las demás zonas estudiadas (2000 mm), pueden contribuir a la persistencia de material vegetal en estos suelos en el mismo sentido es importante anotar que los suelos de esta zona presentaron la menor proporción de C recalcitrante C_{nox} con valores entorno al 1,5% del C_t .

Los suelos de cultivo de palma africana en la zona 2 se caracterizaron por una MOS de origen vegetal en relación a los productos de pirólisis obtenidos y a su vez presentaron el mayor porcentaje de C ligado a la fracción húmica C_p (C extraíble con pirofosfato sódico), donde

representó el 77,1% del C total, determinado posiblemente por las características inherentes a los constituyentes de los residuos vegetales del cultivo y su interacción con las condiciones edáficas dominantes.

Tabla 4. Propiedades químicas, contenidos y relaciones porcentuales de las formas de carbono en las diferentes zonas

Propiedades	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5	ZONA 6	Media
pH	6,1	6,3	6,8	7,5	7,1	8,7	7,0
N_t	0,27	0,12	0,13	0,16	0,19	0,13	0,17
C/N	12,0	11,3	10,8	11,4	11,4	10,4	11,1
C_t	3,26	1,34	1,50	1,80	2,27	1,45	1,96
C_h	1,74	0,79	0,77	0,85	1,27	0,83	1,05
C_p	0,98	1,00	0,63	0,44	0,48	0,47	0,63
C_{nox}	0,05	0,04	0,11	0,11	0,05	0,06	0,07
C_{ox}	3,21	1,31	1,39	1,69	2,22	1,39	1,89
C_{dox}	2,23	0,30	0,77	1,25	1,74	0,92	1,26
C_{ox}/C_t	98,5	97,7	90,2	94,0	93,9	94,4	94,8
C_{nox}/C_t	1,5	2,2	9,9	6,1	6,2	5,6	5,1
C_h/C_t	54,7	60,8	53,1	48,2	56,8	57,2	54,8
C_p/C_t	31,4	77,1	47,2	24,4	21,6	36,9	36,7
C_{dox}/C_{ox}	69,4	23,3	54,0	74,3	80,5	66,1	64,4
C_h/C_{ox}	55,4	62,2	60,6	51,4	61,7	61,2	58,4
C_p/C_{ox}	30,6	76,7	46,0	25,7	19,5	33,9	35,6

N_t = N total; C_t = C total; C_h = C hidrolizable; C_p = C humificado; C_{nox} = C recalcitrante; C_{dox} = C difícil oxidable.

La concentración de C total es baja; sólo los suelos de la zona 1 superan el 3% (Tabla 4) que se considera es el mínimo para disponer de una buena estabilidad estructural en la Estrategia Europea de Protección del Suelo. Todos los demás valores son inferiores, dominando el intervalo entre 1% y 2%. Es cierto que si se

consideran estos valores dentro del contexto de los suelos colombianos no son excesivamente bajos, pero sí ponen de manifiesto los problemas que pueden aparecer asociados a los bajos porcentajes de C y también la escasa relevancia de los sistemas (incluso naturales) como sumidero de C.

4. Conclusiones

Aunque se presenta una MOS con alto grado de descomposición en todas las zonas, se pueden diferenciar tres grupos de suelos con diferentes niveles de degradación: un primer grupo con una contribución relativamente alta de MOS de origen vegetal, un segundo grupo con MOS con predominio de origen microbiano y un tercer grupo con características que evidencian restos de incendios en la zona muestreada.

En el presente estudio, la caracterización molecular de la MOS está más influenciada por las condiciones edafoclimáticas de cada zona que por la condición de uso actual del suelo. Es así como las zonas con mayor precipitación y menores temperaturas medias observaron una MOS con alto grado de descomposición, en contraste con las zonas de características semiáridas en donde incluso se observó una MOS con mayor contribución de material carbonizado.

5. Agradecimientos

Al profesor Peter Buurman por sus valiosas observaciones al manuscrito, al profesor Felipe Macías y al Dr. Manuel Suárez por sus sugerencias en la escritura y enfoque de los resultados, al profesor Eduino Carbonó por su apoyo en la identificación taxonómica de las principales especies vegetales en los bosques, a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Magdalena y a los técnicos del laboratorio de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela, por su apoyo durante el desarrollo de la experimentación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almendros G. 2004. Investigaciones básicas sobre el origen y la estructura molecular de las formas estables de materia orgánica relacionadas con el proceso de secuestro de carbono en los suelos. *Edafología* 11(2):229-248.
- Almendros G. 2008. Humic acids. En: Chesworth W, editor. *Encyclopedia of Soil Science*. The Netherlands: Springer, Dordrecht. p. 315-323.
- Almendros G, Guadalix ME, González-Vila F. 1996. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. *Organic Geochemistry* 24:651-659.
- Biagini E, Lippi F, Tognotti L. 2006. Characterization of a lab-scale platinum filament pyrolyzer for studying the fast devolatilization of solid fuels. *Fuel* 85:2408-2418.
- Brady N, Weil R. 2002. *The nature and properties of soils*. Vol. 13. New Jersey: Prentice-Hall.
- Buurman P, Nierop KJ, Pontevedra Pombal X, Martínez Cortizas A. 2006. Molecular chemistry by pyrolysis-GC/MS of selected samples of the Penido Vello peat deposit, Galicia, NW Spain. In: Martini IP, Martínez Cortizas A, Chesworth W, editors. *Peatlands: evolution and records of environmental and climate change*. Vol. 9. The Netherlands: Elsevier. p. 217-240.
- Buurman P, Petersen F, Almendros Martín G. 2007a. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. *European Journal of Soil Science* 58:1330-1347.
- Buurman P, Roscoe R. 2011. Different chemistry of free light and occluded light and extractable SOM fractions in soils of Cerrado, tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil – a pyrolysis-GC/MS study. *European Journal of Soil Science* 62:253-266.
- Buurman P, Schellekens J, Fritze H, Nierop K. 2007b. Selective depletion of organic matter in mottled podzols horizons. *Soil Biology and Biochemistry* 39:607-621.
- Canellas LP. 2008. Técnicas Termodegradativas: Pirólise acoplada á cromatografía gaseosa/espectrometría de masas (P-CG/EM). In: Santos GA, Silva LS, Canellas LP, Camargo FO, editors. *Fundamentos da matéria orgânica do solo*. Capítulo 18. Porto Alegre: Metrópole. p. 277-292.
- Chefetz B, Tarchitzky J, Desmukh AP, Hatcher PG, Chen Y. 2002. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Science Society of America Journal* 66:129-141.
- Follett RF, Schimel DS. 1989. Effects of tillage practices on microbial biomass dynamic. *Soil Science Society of America Journal* 53:1091-1096.

- Gregorich EG, Ellert BH, Drury CF, Liang BC. 1996. Fertilization effects on soil organic matter turnover and corn residues C storage. *American Journal of Soil Science* 60:422-476.
- Hatcher P, Dria K, Kim S, Frazier S. 2001. Modern analytical studies of humic substances. *Soil Science* 166:770-794.
- IGAC 2009. Estudio General de Suelos y Zonificación de Tierras del Departamento del Magdalena. Bogotá, Colombia. 496 p.
- Kaal J, Martínez-Cortizas A, Nierop KJ. 2008. A detailed pyrolysis GC/MS analysis of a black carbon-rich acidic colluvial soil (Atlantic ranker) from NW Spain. *Applied Geochemistry* 23:2395-2405.
- Kaal J, Martínez Cortizas A, Nierop KJ. 2009. Characterization of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimized for black carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85:408-416.
- Kanchikerimath M, Singh D. 2001. Soil organic matter and biological properties after 26 years of maize-wheat-cowpea cropping as affected by manure and fertilization in a cambisol in a semiarid region of India. *Agric. Ecosyst. Environ.* 86:155-162.
- López F, Dorado J, González-Vila FJ, Zancada MC, Almendros G. 2003. Evolución de las propiedades físicas y la materia orgánica del suelo con enmiendas orgánicas y fertilización mineral. *Edafología* 10(2):147-153.
- Lotero M. 2012. Transformaciones del carbono orgánico presente en la vinaza aplicada a un suelo Vertic Haplustoll del valle del río Cauca. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia, sede Palmira.
- Macías F, Calvo de Anta R, Rodríguez Lado L, Verde R, Pena X, Camps Arbustain M. 2004. El sumidero de Carbono de los suelos de Galicia. *Edafología* 11(3):341-376.
- Nierop KGJ, Van Bergen PF, Buurman P, Van Lagen B. 2005. NaOH and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soils of the Azores Islands - a pyrolysis GC/MS study. *Geoderma* 127:36-51.
- Pulleman M, Boeima J, Van Essen E, Meijles E. 2000. Soil organic matter content as a function of different land use history. *American Journal of Soil Science* 64:689-693.
- Rodríguez B, España M, Cabrera E. 2004. Propiedades químico estructurales de la materia orgánica del suelo en un agro-sistema de los llanos centrales de venezolanos bajo diferentes prácticas de manejo. *Interciencia* 29(8):461-467.
- Schellekens J, Barberá GG, Buurman P, Martínez-Cortizas A, Pérez-Jordà G. 2013. Soil organic matter dynamics in Mediterranean A-horizons – the use of analytical pyrolysis to ascertain land use history. *J Anal Appl Pyrol.* 104:287-298.
- Schulten H, Leinweber P. 1993. Pyrolysis-field ionization mass spectrometry of agricultural soils and humic substances: Effect of cropping systems and influence of the mineral matrix. *Plant Soil* 151:77-90.
- Stankiewicz BA, Van Bergen PF, Duncan IJ, Carter JF, Briggs DEG, Evershed RP. 1996. Recognition of chitin and proteins in invertebrate cuticles using analytical pyrolysis/gas chromatography and pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 10:1747-1757.
- Stuczynski TI, McCarty GH, Reeves JB, Wright RJ. 1997. Use of pyrolysis GC/MS for assessing changes in soil organic matter quality. *Soil Science* 162:97-105.
- Suárez M, Buurman P, Camps M, Kaal J, Martínez A, Gartzia N, Macías F. 2011. Comparing NaOH-extractable organic matter of acid forest soils that differ in their pedogenic trends: a pyrolysis-GC/MS study. *European Journal of Soil Science* 62:834-848.
- Tegelaar EW, de Leeuw JW, Sáiz-Jiménez C. 1989. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Science of the Total Environment* 81/82:1-17.
- Tegelaar EW, Hollman G, Vandervegt P, de Leeuw JW, Holloway PJ. 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species -recognition of an insoluble, nonhydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (suberan). *Organic Geochemistry* 23:239-251.
- Van Heemst JDH, Van Bergen PF, Stankiewicz BA, de Leeuw JW. 1999. Multiple sources of alkylphenols produced upon pyrolysis of DOM, POM and recent sediments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 52:239-256.