

CONSTITUCION Y PROPIEDADES DE LA MATERIA HUMICA DE UNA TIERRA NEGRA ANDALUZA

por

F. MARTIN MARTINEZ, E. DIAZ BARRIENTOS * y F. GONZALEZ GARCIA

SUMMARY

CONSTITUTION AND PROPERTIES OF AN ANDALUSIAN BLACK EARTH HUMIC MATTER

For determining the characteristic of the humic substances from the upper horizon of an Andalusian Blackearth (vertisol) of El Arahál (Sevilla), several data are studied, among them the employment of different extractants, elementary composition, distribution of oxygen in functional groups, titration curves, infrared ultraviolet and visible zone spectra of the humic substances isolated. The stability factor is determined and upon the study of the slope of the ultraviolet and visible zone curve, the humic acids are classified in type A according to Kumada. The intensity of the black colour of these soils are due to the quality of the humic acids and to the organo-mineral complex with Mn, Fe and Al.

Las tierras negras andaluzas están situadas en una zona que, extendiéndose a la izquierda del Guadalquivir, tiene por centro Marchena, Paradas y El Arahál, en la provincia de Sevilla (1).

Son vertisuelos y fueron llamadas durante mucho tiempo chernozems, pero difieren notablemente de los típicos chernozems rusos.

Son suelos de contenido medio en materia orgánica, con valores del 2 al 3 por 100 (e incluso con frecuencia más bajos) que disminuyen de un modo apreciable con la profundidad, sin que por ello desaparezca el color oscuro del perfil. Por las condiciones de formación de estos suelos, sus ácidos húmicos se encuentran en su mayor parte formando humatos de calcio y de otros cationes polivalentes.

Las tierras negras tienen en la provincia de Sevilla la más extensa representación de toda Andalucía occidental. Este hecho, junto al valor agronómico tan importante de estos suelos y el que su intenso color negro haga que se las suponga ricas en humus, nos ha llevado a realizar el presente trabajo sobre la constitución de su materia húmica.

* El presente trabajo constituye parte de la tesis doctoral de E. D. B.

MATERIAL Y MÉTODOS

La tierra negra utilizada para este estudio procede de El Arahál (Sevilla). Se ha tomado sólo el horizonte superior, cuyas características son:

Profundidad.....	0-40 cm.
Textura.....	arenosa.
Estructura.....	grumosa.
pH.....	7,7
Carbonatos.....	1,0 ‰
Carbono.....	1,66 ‰

Para la extracción de la materia húmica se han empleado los agentes extractores siguientes:

Solución de Na OH.....	1,0 M
» de $P_2O_7Na_4$	0,1 N
» de EDTA Na_2	0,1 N
» de ClH.....	0,1 M
» de ClH/FH.....	0,1 M

La extracción se llevó a cabo del modo siguiente: muestras de 5 g. de suelo se agitaron con 50 c. c. de las soluciones extractoras citadas durante veinticuatro horas. Se centrifugó, se decantó el líquido y se continuó la extracción de idéntico modo hasta que los extractos estaban ligeramente coloreados.

Los ácidos fúlvicos y húmicos se purificaron según técnicas ya descritas (7).

Los métodos utilizados en las restantes determinaciones han sido descritos en trabajos anteriores (6).

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

El primer problema que se presenta en el estudio de la materia húmica de un suelo es el de la extracción de ésta. Se han empleado una gran variedad de agentes extractores, y con el fin de comprobar cuál era el más efectivo en nuestro caso se hizo un ensayo previo con los más usuales para escoger el más apropiado. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.

TABLA I

Cantidad de materia húmica, expresada en % de C, extraída con diversos agentes extractores.

Agente de extracción	% C no extraído	$\frac{\text{C extraído}}{\text{C total}}$ %
NaOH.....	0,25	62,1
P ₂ O ₇ Na ₄	0,32	57,6
EDTANa ₂	0,44	33,3
CH/FH.....	0,60	9,1
CIN.....	0,63	4,5

Estos datos muestran que son el NaOH y el P₂O₇Na₄ los que extraen mayor cantidad de materia húmica. Pero no es éste el único factor a tener en cuenta en la extracción, pues un buen agente extractor debe cumplir los requisitos siguientes:

- Poder ser aplicable a todos los tipos de suelo.
- Inalterabilidad de la materia húmica extraída.
- Pureza de los extractos.
- Asegurar una extracción completa.

Tanto el NaOH como el P₂O₇Na₄ se han aplicado extensamente a todos los tipos de suelos con buenos resultados (2).

La inalterabilidad de la materia húmica extraída de la tierra negra andaluza se ha estudiado mediante la determinación del factor de estabilidad (3). Este está basado en la resistencia a la decoloración en medio alcalino y se halla mediante el valor de la razón $K_{14}/K_0 \times 100$, siendo K_0 y K_{14} los valores del coeficiente de extinción a 600 m μ de una solución de ácidos húmicos en NaOH 0,1 M, medidos al preparar ésta y a los catorce días de preparada.

La tabla II muestra los valores del factor de estabilidad de ácidos húmicos de diversas procedencias y el de tierra negra andaluza.

TABLA II

Factor de estabilidad de ácido húmico de diverso tipos de suelos

Suelo	K_{14}/k_0 %
Munck.....	89,5
Paddy soil.....	99,0
Podsol.....	74,6
Tierra negra andaluza.....	93,1

El factor de estabilidad de los ácidos húmicos de tierra negra extraídos con NaOH es alto. El de los ácidos húmicos extraídos con $P_2O_7Na_4$ presenta un valor más bajo, 86,3.

Este factor está relacionado con la pureza de los extractos, pues está comprobado que la degradación de los ácidos húmicos comienza por las sustancias que les acompañan, tales como hidratos de carbono, proteínas, etcétera (2). Aunque este tipo de impurezas se presenta por igual en los ácidos húmicos extraídos con NaOH y $P_2O_7Na_4$ no ocurre lo mismo con las impurezas inorgánicas (sales, óxidos, arcilla), que se presentan en mayor cantidad en los extraídos con $P_2O_7Na_4$ (9).

Como ocurre con otros reactivos, la extracción con NaOH no es completa; sin embargo, la proporción de materia húmica extraída es considerable y bastante representativa de la existente en el suelo. En las tierras negras la materia húmica se encuentra fundamentalmente ligada al Ca y a la arcilla (2). En la extracción con NaOH de la tierra negra andaluza los resultados obtenidos se muestran en la tabla II.

TABLA III

Distribución de las distintas fracciones de la materia húmica en el horizonte superficial de una tierra negra andaluza (vertisuelo)

	% C total	% C ac. húmico	% C ac. fúlvico	$\frac{C \text{ ac. húm.}}{C \text{ ac. fúlv.}}$
Extraído con NaOH 0,5 sin tratamiento previo.....	0,14	0,067	0,072	0,93
Extraído con NaOH 0,5 con pretratamiento previo.....	0,19	0,14	0,054	2,64
Extraído con NaOH 0,5 con pretratamiento con SO_4H_2	0,15	0,11	0,039	2,75
Residuo en suelo.....	0,13			

De estos datos se deduce que la mayor cantidad de la materia húmica se encuentra ligada al Ca, siguiendo en proporción la ligada a la arcilla. El porcentaje total de carbono extraído representa un 75 por 100 del carbono total, lo cual indica que las fracciones extraídas son representativas. La relación C ácido húmico/C ácido fúlvico es bastante alta y representativa de este tipo de suelos (7).

Una vez elegido el NaOH como agente extractor, se extrajo materia húmica en cantidad para proceder a su estudio y constitución. El análisis elemental de las fracciones de ácidos fúlvicos y húmicos se muestra en la tabla IV.

TABLA IV

Análisis elemental de las fracciones de ácidos fúlvicos y húmicos

	C	H	N	O	Cenizas
Ácidos fúlvicos.....	37,2	3,35	1,40	42,55	15,50
Ácidos húmicos.....	52,3	4,29	2,61	39,79	1,01

Los datos del análisis elemental de los ácidos húmicos concuerdan con los encontrados para otras tierras negras andaluzas (7). Presentan un bajo contenido en cenizas, factor muy importante para el estudio perfecto de otros datos, tales como capacidad de cambio, análisis de grupos funcionales, curvas de valoración, etc. Los ácidos fúlvicos presentan un contenido mayor en cenizas, si se compara con los ácidos húmicos, pero no si se compara con ácidos fúlvicos procedentes de otros suelos, con la excepción del podsol.

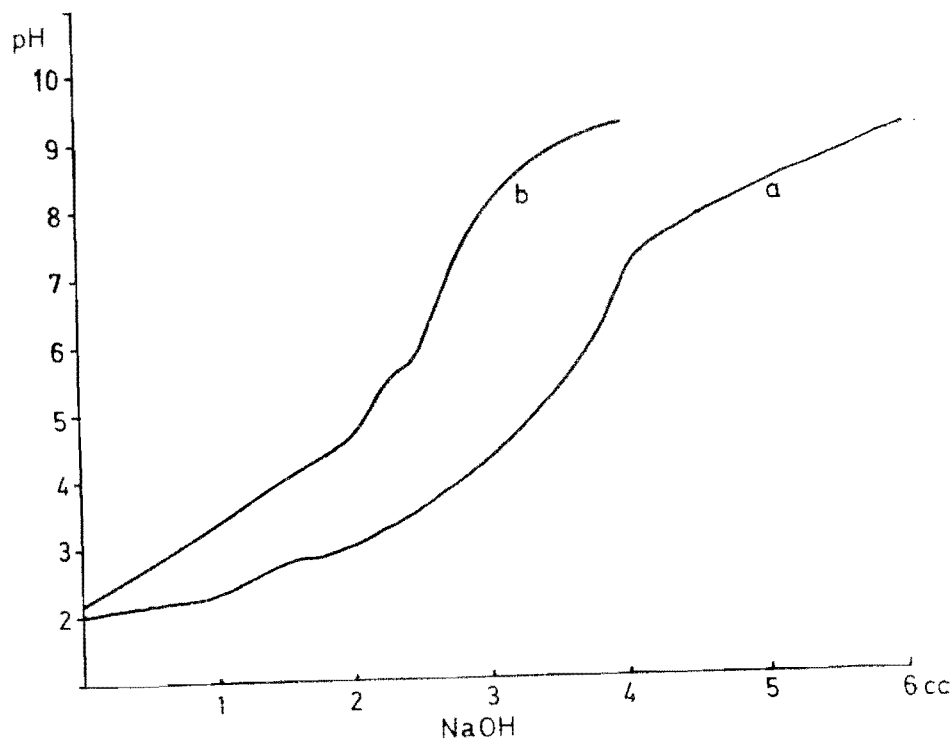


Fig. 1.—Curvas de valoración de los ácidos fúlvicos (a) y ácidos húmicos (b) procedentes de una tierra negra andaluza.

La figura primera muestra las curvas de valoración de los ácidos fúlvicos y húmicos.

Las dos curvas corresponden a las de ácidos dibásicos, pues presentan dos inflexiones más netas en la curva de ácidos húmicos, debido a que en estos últimos la acidez se debe tanto a los grupos carboxilos como

a los hidróxilos fenólicos, en tanto que en los ácidos fúlvicos la acidez se debe casi exclusivamente a los grupos carboxilo (8). El peso equivalente ácido medio es de 140 mg. para los ácidos fúlvicos y 200 mg. para los ácidos húmicos, valores concordantes con los contenidos en grupos ácidos que se muestran en la tabla V.

TABLA V

Grupos funcionales oxigenados de los ácidos fúlvicos y húmicos

	Acidos fúlvicos	Acidos húmicos
Acidez total.....	11,07 meq/g	6,9 meq/g
Grupos carboxilos.....	7,10 »	4,4 »
Grupos OH totales.....	5,50 »	4,1 »
Grupos OH fenólicos.....	3,97 »	2,5 »
Grupos OH alcohólicos.....	1,53 »	1,6 »

La acidez en los ácidos fúlvicos y húmicos, tal como indican las curvas de valoración, se debe a la presencia en sus moléculas de grupos OH fenólicos y grupos COOH, por lo que el valor para los OH fenólicos se ha determinado por diferencia entre la acidez total y el contenido en grupos carbóxico. El valor para los hidróxilos alcohólicos se ha determinado restando del contenido en hidróxilos totales (hallados por acetilación) el de hidroxilos fenólicos.

La figura 2 muestra los espectros de infrarrojo de las fracciones de ácidos fúlvicos y húmicos de tierra negra.

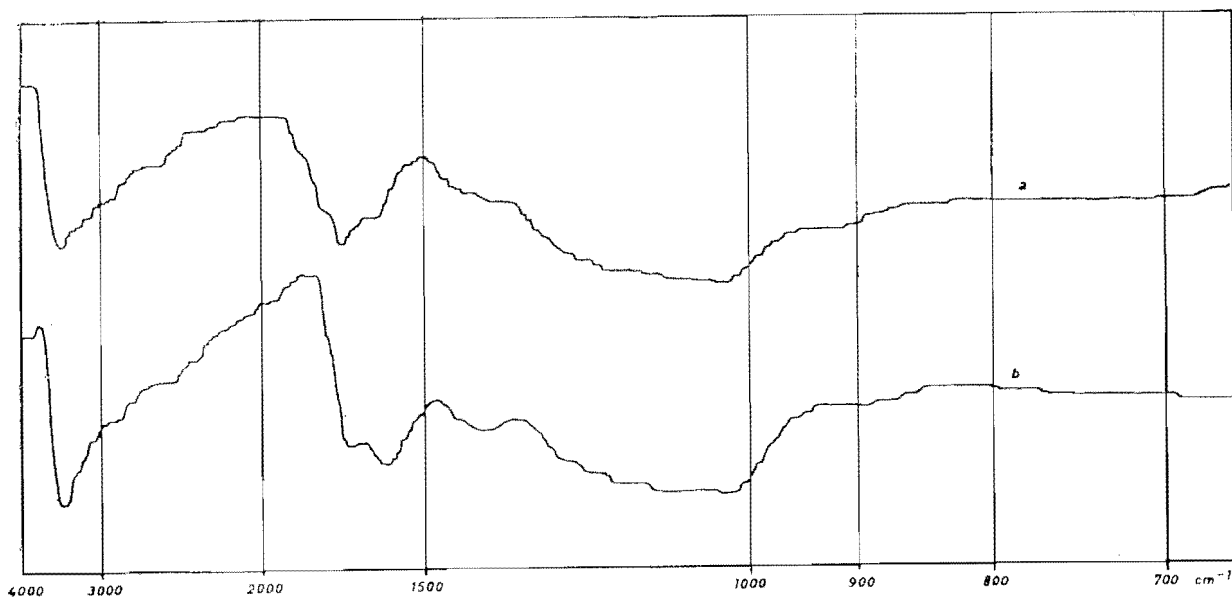


Fig. 2.—Espectros de infrarrojo de ácidos fúlvicos (a) y ácidos húmicos (b) procedentes de una tierra negra andaluza.

Los dos espectros son análogos y a su vez idénticos a los de otras fracciones extraídas de diferentes suelos (4). Se observan pequeñas diferencias, pero de orden cuantitativo, por lo que se pueden deducir pocas consecuencias de su estudio.

La figura 3 muestra el espectro de absorción de los ácidos húmicos en la zona visible y en el ultravioleta. Aunque dicho espectro, como el de otros ácidos húmicos procedentes de diferentes tipos de suelos, presenta una curva indiferenciada, el estudio de su pendiente permite clasificarlos en tres tipos diferentes (5).

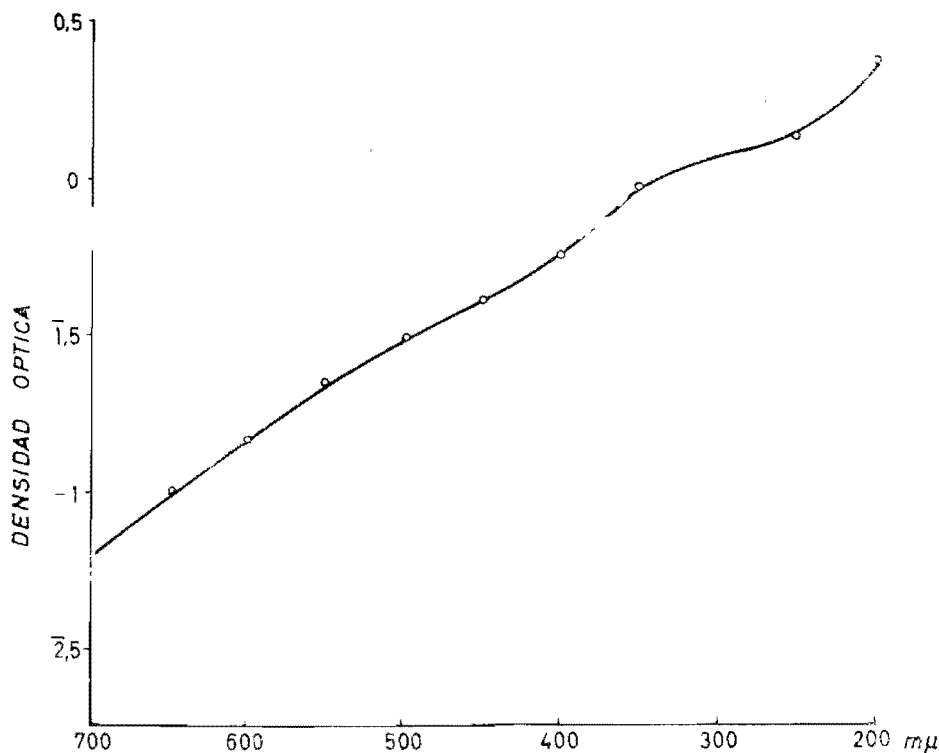


Fig. 3.—Espectro en el ultravioleta y zona visible de ácidos húmicos procedentes de tierra negra andaluza.

La pendiente de la curva, que viene representada por el valor

$$\Delta \log K = \log K_{400} - \log K_{600}$$

corresponde a una variación en la intensidad del color de los ácidos húmicos. Con la humificación se intensifica el color negro de aquellos, por lo que el valor de $\Delta \log K$ indica más o menos cuantitativamente el grado de humificación.

Kumada (5) ha clasificado los ácidos húmicos en tres grupos: A) con un valor de $\Delta \log K < 0,6$; B) con un valor de $\Delta \log K$ comprendido entre 0,6 y 0,8, y Rp) con un valor para $\Delta \log K$ entre 0,8-1,1, disminuyendo en este orden el grado de humificación. El valor de $\Delta \log K$ de los ácidos húmicos de tierra negra es de 0,59, que corresponde al tipo A, según Kumada, este valor lo presentan los ácidos húmicos bien humificados, que se dan principalmente en suelos calizos.

Un problema de especial interés en el estudio de las tierras negras es el del intenso grado de ennegrecimiento que presentan, que contrasta con un contenido generalmente bajo en materia orgánica.

Este hecho ha conducido a la emisión de hipótesis, que atribuyen el color de estos suelos a la presencia de determinados componentes minerales y en particular a un elevado contenido en Mn. Por otro lado, se ha atribuido también el color a los ácidos húmicos, debido a que éstos se encuentran en un estado de gran dispersión.

Cuando se realiza la extracción alcalina de la materia húmica se solubilizan cantidades importantes de constituyentes minerales. La tabla VI muestra el contenido de Mn y de $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ antes y después de la extracción alcalina.

TABLA VI

Contenido de Mn y de $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ en una tierra negra andaluza antes y después de la extracción con NaOH de la materia húmica

	Tierra negra original	Tierra negra tras la extracción
Mn,.....	376 ppm	46 ppm
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	3,7 %	2,1 %

Estas determinaciones revelan que el Mn se encuentra en gran proporción ligado a la materia húmica, probablemente formando quelatos o complejos. De igual modo ocurre con algunas fracciones de Fe y Al.

Otro hecho experimental comprobado es la decoloración total de las tierras negras una vez realizada la extracción total de la materia húmica.

Teniendo en cuenta el bajo contenido en materia orgánica de esta tierra negra, en contraste con su intensa coloración, ello obliga a admitir que más que el contenido en materia húmica, la responsabilidad del color debe relacionarse con la calidad de ésta. Todos los datos aportados en este estudio permiten afirmar que aunque el contenido total de materia orgánica es bajo, éste se encuentra en avanzado estado de humificación, dando lugar a ácidos húmicos muy negros de gran estabilidad.

A esta naturaleza de los ácidos húmicos y al íntimo grado de asociación con los coloides minerales del suelo, debe atribuirse el intenso color de esta tierra negra.

RESUMEN

Para la caracterización de la materia húmica del horizonte superior de una tierra negra andaluza (vertisuelo) de El Arahál, se estudia el empleo de diversos agentes extractores, y los análisis elementales, la distribución del oxígeno en grupos funcio-

nales, curvas de valoración, espectros de infrarrojo, ultravioleta y zona visible de los ácidos fúlvicos y húmicos extraídos. Se determina el factor de estabilidad y mediante el estudio de la pendiente de la curva del espectro de ultravioleta y visible se clasifican los ácidos húmicos como del tipo A, según Kumada. Se indica que el intenso color negro de estos suelos puede deberse a la calidad de los ácidos húmicos y a los complejos organo-minerales, principalmente con Mn, Fe y Al.

Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto. Sevilla.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Estudio Agrobiológico de la Provincia de Sevilla. C. E. B. A. C., del C. S. I. C. Sevilla 1962.
- (2) KONONOVA, M. M. Soil Organic Matter. Pergamon Press 2nd Edition. 1966.
- (3) KUMADA, K. Soil and Plant Food. 2, 106, 1956.
- (4) KUMADA, K. y AZIKAWA, K. Soil and Plant Food. 3, 1956.
- (5) KUMADA, K. Soil Sci. Plant Nut., 11, 4, 1965.
- (6) MARTÍN, F. An. Edaf. y Agrob., 24, 7-8, 1965.
- (7) MARTÍN, F. An. Edaf. y Agrob., XXIX, 7-8, 453-461, 1970.
- (8) MARTÍN, F. Z. Pflanzen. Düng. Bodenk., 116, 3, 1967.
- (9) SCHNITZER, M. et al. Soil Sci., 87, 1959.

Recibido para publicación: 22-IX-70