

Fraccionamiento y cuantificación de la materia orgánica en Andisoles bajo diferentes sistemas de producción

Fractionation and quantification of organic matter in Andisols under different production systems

¹Juan Carlos Montoya Salazar., ²Juan Carlos Menjivar Flores., e ³Isabel del Socorro Bravo Realpe.

¹Docente Universidad del Pacifico, ²Profesor Asociado Universidad Nacional de Colombia sede Palmira, ³Profesora Universidad del Cauca. Autor para correspondencia: jcmontoya_agro@yahoo.com

Rec.: 09-11-2012 Acep.: 07.11.13

Resumen

En Andisoles de los municipios de Cajibío, departamento del Cauca y Sevilla, Valle del Cauca, Colombia, se evaluó el efecto del uso del suelo con sistemas de bosque; guadua (*Guadua angustifolia* K.); cultivo de café (*Coffea arabica* var. Caturra) a plena exposición, con sombra de guamo (*Inga* sp.) y sombra de nogal (*Cordia alliodora*); y pastura de brachiaria (*Brachiaria decumbens*) sobre diferentes formas de la materia orgánica (M.O.). Para el efecto en Cauca se tomaron muestras de un Typic Melanudand localizado a 1740 m.s.n.m. utilizado con los cinco primeros sistemas de cultivos, y en Sevilla de un Typic Haplustand en 1660 m.s.n.m en pasturas de brachiaria. Los suelos de ambos sitios fueron caracterizados por sus propiedades físicas (humedad higroscópica, densidad aparente, distribución de partículas, estabilidad de agregados y tamaño de arenas), y químicas (capacidad de intercambio catiónico, pH, % carbono orgánico). Las sustancias húmicas se obtuvieron con extracción secuencial en soluciones (0.1 N) de tetraborato, pirofosfato e hidróxido de sodio, previa separación granulométrica por tamizado en húmedo; igualmente se purificaron y caracterizaron los ácidos húmicos y fúlvicos por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas. En ambos suelos, se encontraron diferencias ($P < 0.05$) en las propiedades tanto físicas como químicas por efecto del uso y tipo de suelo. La mayor acidez se presentó en el Typic Melanudand ($\text{pH} < 5.5$); mientras que en el Typic Haplustand se observaron cambios bruscos en pH por el uso del suelo pasando de ligeramente ácidos (6.2) a fuertemente ácidos (≤ 5.5). El Typic Melanudand presentó mayores contenidos de carbono orgánico. En ambos suelos, el contenido de M.O. humificada fue mayor que el de M.O. fresca. Los rendimientos en extracción de las sustancias húmicas variaron con el uso del suelo, con predominio de huminas sobre sustancias húmicas extraíbles. Las relaciones E4/E6 mostraron diferencias por uso y tipo de suelo para ácidos húmicos y fúlvicos. Los índices de hidrofobicidad fueron > 1 en ácidos húmicos y < 1 en fúlvicos. Los ácidos húmicos con mejor grado de condensación se encontraron en el Typic Melanudand.

Palabras claves: Ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, Andisoles, fraccionamiento, materia orgánica.

Abstract

In Andisols of the Cajibío municipalities, Cauca department and Sevilla, Valle del Cauca department, Colombia, the effect of soil use with forest Systems was evaluated, guadua (*Guadua angustifolia* K.), coffee crops (*Coffea arabica* Caturra cultivar), with total sun exposure, shaded with guamo (*Inga* sp), walnut tree shadow and *Brachiaria* pasture over different organic matter compounds. Soil samples were taken in a *Typic Melanudand* located in the Cauca department to 1740 m.a.s.n. and a *Typic Haplustand* in Sevilla, Valle del Cauca, department to 1660 m.a.s.n. Soils were characterized by determination of physical and chemical properties; humic substances were obtained with sequential extraction solutions

tetraborate, pyrophosphate and sodium hydroxide prior granulometric separation by wet sieving. Then purified and characterized humic and fulvic acids by different analytical and spectroscopic techniques. Were found significantly differences in the properties evaluated by the effect of the use and soil type. The higher acidity was performed at the *Typic Melanudand* (pH < 5.6). *Typic Haplustand* shows abrupt changes in going from slightly acidic pH (6.2) to highly acidic (< 5.5) by the change in land use. *Typic Melanudand* had higher organic carbon content. The humus was higher than fresh in both soils, yields on extraction of humic substances changed with soil use and content of humic acids was higher than the fulvic acids. Relations among both compounds showed differences E4/E6 use and soil type for humic and fulvic acids. Hydrophobicity indices were higher than 1.0 than humic acids and fulvic acids lower than 1.0. Acid fulvic performs a greatest condensation degrees in the *Typic Melanudand* soil.

Keywords: Andisols, fractionation, fulvic acids, humic acids, organic matter.

Introducción

La materia orgánica del suelo (MOS) comprende un amplio grupo de sustancias provenientes de la descomposición de restos vegetales, animales y microorganismos, que a través de procesos de mineralización y biosíntesis evolucionan a sustancias con distintos grados de transformación, entre las que se evidencian estructuras organizadas reconocibles denominadas sustancias no-húmicas y materiales amorfos sin vestigios de la estructura original, de color oscuro y alto grado de transformación, denominadas sustancias húmicas (SH) que desde el punto analítico se agrupan en ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas (H) (Stevenson, 1994; Kang *et al.*, 2003; Jaramillo, 2011).

La composición química de los restos vegetales difiere entre cultivos, por lo que en el proceso de humificación la lisis y la polimerización generen fracciones de MOS diferentes entre cada sistema productivo, tal como lo demostraron Bongiovanni y Lobartini (2006) y Slepetyne y Slepetyts (2005) quienes encontraron que la constitución del humus depende de los sistemas de cultivo y varía con la profundidad y tamaño de las partículas en el suelo; igualmente el tipo de cultivo y el sistema de manejo afectan la concentración de AH y AF en el suelo.

Las tasas de mineralización en suelos cultivados y fertilizados son más altas que aquellas que ocurren en suelos no cultivados o de bosque. Se sabe que cada sistema de producción y cada cultivo forman su propio humus, por tanto, cada material orgánico que es incorporado en el suelo en forma natural o artificial presenta grados diferentes de humificación, lo cual permite considerar las SH

como pseudo-estructuras, que no se restringen a una fórmula y peso molecular aproximado (Mosquera y Bravo, 2006; Piccolo, 2001).

La M.O. de los suelos cultivados se encuentra más humificada que aquella de suelos con vegetación nativa (Ayer *et al.*, 1996 citado por Débora *et al.*, 2002). El incremento en el grado de humificación de la MOS es causado por los regímenes microclimáticos y la ruptura de los agregados del suelo en sistemas de cultivo convencional (Débora *et al.*, 2002). Bongiovanni y Lobartini (2006) encontraron que las fracciones de CO en forma de carbohidratos son afectadas por el tipo de cultivo, con la consecuente pérdida del contenido de C en los microagregados del suelo. Aunque las SH en el suelo son química y estructuralmente más estables que las no-húmicas, sus contenidos son afectados bajo sistemas continuos de cultivo.

A través del tiempo de cultivo disminuyen tanto la cantidad de humus en el suelo como la productividad de los cultivos. En un periodo de 20 años las pérdidas de humus pueden ser de 16% y en 40 años pueden alcanzar 10 t métricas de C, equivalente a 33% del contenido inicial. Debido a la aplicación de fertilizantes químicos estas pérdidas pueden llegar a 26% (Khlystovskiy y Korneyenko, 1982).

El estudio de los componentes de la MOS requiere la separación de la fracción mineral por diferentes métodos y extractantes. Sólo una pequeña parte de las SH en el suelo se encuentran en estado libre, mientras que la mayoría se hallan unidas de distintas formas a la parte mineral del suelo, siendo necesario romper esta unión para cuantificarlas y analizarlas (Morales, 1996; Zech *et al.*, 1997; Schnitzer, 2000).

Barragán *et al.* (2001) en suelos de la Amazonia colombiana encontraron que las extracciones sucesivas de MOS con tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio y NaOH fueron más eficientes que el uso de solo NaOH; por otra parte, Mosquera y Bravo (2006), Zamudio *et al.* (2006), Barragán *et al.* (2001) y Barragán y Uribe (1999) en Andisoles encontraron resultados similares con el uso de extracciones sucesivas. En Colombia existen pocos trabajos sobre fraccionamiento de la materia orgánica en suelos derivados de cenizas volcánicas, no obstante, la técnica de separación de las SH ha sido calibrada en diferentes trabajos de investigación utilizando extracciones secuenciales de la MOS con tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio e hidróxido de sodio (Mosquera, 2006; Zamudio *et al.*, 2006a,b; Barragán y Uribe, 1999). El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de los sistemas de uso del suelo: bosque, guadua, café sin sombra a plena exposición del sol, café con cobertura de guamo y pasto brachiaria (*Brachiaria decumbens*), sobre diferentes formas de la materia orgánica en Andisoles de Colombia.

Materiales y métodos

Para las evaluaciones se utilizaron muestras provenientes de un Andisol Typic Melanudand localizado a 2° 37' 32" N y 76° 34' 03" O en el municipio de Cajibío, departamento del Cauca, a 1740 m.s.n.m. con una precipitación promedio anual de 1500 mm y temperatura media de 19 °C, y de un Andisol Typic Haplustand localizado a 4° 16' 0" N y 77° 55' 0" O en el municipio de Sevilla, Valle del Cauca, a 1660 m.s.n.m., con una precipitación promedio anual de 1650 mm y temperatura media de 21 °C; ambos sitios se hallan en el ecosistema Bosque Húmedo Premontano (Bh-Pm). Los análisis de fraccionamiento de la MOS se hicieron en los laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia sede Palmira y de la Universidad del Cauca.

Sistemas estudiados, muestreo y caracterización de suelos. En el Cauca, los sistemas de explotación consistieron en bosque; guadua (*Guadua angustifolia* K.); cultivo de café (*Coffea arabica* var. Caturra) a plena exposición (sin sombra), con sombra de guamo

(*Inga* sp.) y pastura de brachiaria (*Brachiaria decumbens*); mientras que en Sevilla, además de cultivo de café sin sombra, se tenía café con sombra de nogal (*Cordia alliodora*). Las unidades de muestreo fueron seleccionadas de acuerdo con Pérez (2005) y en ellas se tomaron muestras compuestas entre 0 y 10 cm de profundidad, las cuales fueron secadas y tamizadas en malla No.10 para determinar las propiedades físicas y químicas de acuerdo con la Norma Técnica Colombiana NTC ISO/IEC 17025:2005, siguiendo la metodología descrita por el IGAC (2006) y Malagón y Montenegro (1990) de la forma siguiente: humedad higroscópica (%); contenido de arcillas por el método de la pipeta, previa destrucción de la MOS; densidad aparente (g/cm³) y clasificación de arenas por tamaño. Las propiedades químicas evaluadas fueron pH por potenciómetro; capacidad de intercambio catiónico y bases intercambiables (Cmol/kg) utilizando NH₄OAc 1M pH 7 y espectrofotometría de absorción atómica (McKean, 1993); carbono orgánico (%) por Walkley y Black. Todas las determinaciones fueron realizadas por cuadruplicado en muestras independientes.

Extracción de sustancias húmicas (SH).

Para la extracción de las SH del suelo se utilizaron los protocolos modificados de Mosquera y Bravo (2006) y Mosquera *et al.* (2007). Inicialmente se separó la materia orgánica humificada (MOH) de la materia orgánica libre (M.O.), preparando una suspensión suelo:agua (1:6) la cual fue agitada utilizando un test de jarras a 180 ± 3 r.p.m. durante 6 h. A continuación, esta suspensión fue tamizada en húmedo con agua destilada a través de mallas 106 y 53 µm y en un tamizador vertical Restch a 60 Mhz de potencia. La suspensión obtenida correspondía a la MOH la que se secó en baño María a 50 ± 3 °C.

La MOH de cada sistema de cultivo se sometió a una extracción secuencial con soluciones de tetraborato (Na₂B₄O₇), pirofosfato (Na₄P₂O₇) e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N, con agitación en equipo de test de jarras a 180 ± 4 r.p.m. por 2 h y posterior centrifugación a 10.508 gravedad por 15 min para separar las huminas (fracción insoluble) de la fracción soluble de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF). En esta última fracción

se encuentran además coloides inorgánicos (arcillas) que fueron separadas mediante floculación con sulfato de sodio al 1%. Posteriormente se separaron los AH de los AF ajustando el pH de la solución a valor 2. Los AH se purificaron con redisoluciones sucesivas en NaOH 0.5N y precipitación con HCl y tratándolos de forma consecutiva con HCl-HF al 1% y centrifugación a 10.508 gravedad, con posterior redisolución en NaOH 0.1N y diálisis en membranas de celulosa de 12,000 daltons.

Los AF se purificaron utilizando resinas de adsorción Amberlita XAD-16, de intercambio iónico Rexyn 101-H y diálisis a través de membranas de celulosa de 3000 daltons, con posterior liofilización. Finalmente se evaluaron estos componentes de las sustancias húmicas mediante las relaciones E4/E6 y los índices de hidrofobicidad HB/HI de acuerdo con Piccolo *et al.* (2004), que relaciona la concentración de grupos hidrofóbicos (Ecuación 1) e hidrofílicos (Ecuación 2) en el área bajo la curva del espectro de ¹³C-NMR de la forma siguiente:

$$HB = [(0 - 50) + (110 - 160)] \quad \text{Ecuación 1}$$

$$HI = [(50 - 100) + (160 - 200)] \quad \text{Ecuación 2}$$

Análisis estadístico de datos. Los datos fueron analizados utilizando análisis de varianza, prueba de comparación de medias, regresiones, y correlaciones simples y múltiples en un

diseño completo al azar con diez tratamientos y cuatro repeticiones. Los tratamientos consistieron en la combinación de cinco sistemas de cultivo por dos tipos de suelos.

Resultados y discusión

Los resultados en el Cuadro 1 muestran diferencias ($P < 0.05$) en ambos suelos para los contenidos de arena y limo. En el suelo Typic Melanudand, con textura franco-limosa, la fracción limo (58.74%) fue más alta que el contenido de arena (26.08%) con fracciones de tamaño muy finas (≤ 0.25) y finas (0.5 - 0.25 mm) que comprendían 81.57% del total. El Typic Haplustand, con textura franca, presentaba 47.52% de limo y 37.58% de arena distribuida en 68.38% fracción muy fina (≤ 0.25) y 24.29% fracción fina. Estas diferencias en distribución granulométrica, conjuntamente con los contenidos de CO, incidieron sobre la densidad aparente (D.A.) ($P < 0.05$) con valores de 0.69g/cm en el Typic Melanudand y de 0.78 g/cm en el Typic Haplustand, lo que muestra la alta influencia de la MO en estos valores, tal como lo corrobora el coeficiente de correlación de Pearson (-0.903, $P = 0.0001$). Tanto la textura como la D.A. afectan las propiedades físicas del suelo, especialmente la retención de agua y aire necesarios para la mineralización y biosíntesis de la M.O.,

Cuadro 1. Densidad aparente (D.A.) y distribución porcentual de las partículas en Andisoles del estudio.

D.A. y Partículas (%)	Sistema de cultivo					Prom.
	Bosque	Guadua	Café s.s. ^a	Café/guamo	Pastura (brachiaria)	
Typic Melanudand (Cauca)						
D.A. (g/cm ⁻³)	0.637	0.691	0.677	0.654	0.784	0.689 b*
Arena	32.35	33.88	19.84	22.24	20.34	26.08 b
Limo	52.94	44.91	59.98	65.90	65.56	58.74 b
Arcilla	14.72	21.21	20.18	11.86	14.10	15.18 a
Typic Haplustand (Valle del Cauca)						
D.A. (g/cm ⁻³)	0.749	0.716	0.883	0.742	0.833	0.787 a
Arena	39.59	39.59	29.85	46.01	33.98	37.58 a
Limo	38.13	44.25	51.65	44.00	48.07	47.52 a
Arcilla	22.29	16.16	18.50	9.99	17.96	14.90 a

a. Café sin sombra.

* Valores en una misma fila y en el mismo tipo de suelo seguidos de letras iguales no difieren en forma significativa ($P < 0.05$, Tukey).

siendo estas últimas más adecuadas en el suelo Typic Melanudand.

El suelo Typic Melanudand presentó valores de pH en el rango 5.0 - 5.5, por lo que se clasifica como fuertemente ácido (IGAC, 2006). Los valores más altos de pH se observaron en suelos con sistemas de cultivo café sin sombra y pastura. En el suelo Typic Haplustand los valores de pH fueron ligeramente más altos y con mayor variación, de acuerdo con el sistema de cultivos, desde fuertemente ácido en café bajo sombras de guamo o nogal hasta ligeramente ácido en bosque, lo cual muestra el efecto más marcado por el cambio de uso de suelo con tendencia al aumento de la acidez cuando los sistemas naturales son convertidos a sistemas productivos (Cuadro 2).

La C.I.C. fue más alta en el suelo Typic Melanudand y varió según el uso del suelo, siendo mayor en los sistemas bosque y café con sombrío; por el contrario, en el suelo Typic Haplustand no se observaron cambios en la C.I.C. por efecto del sistema de uso del suelo. En ambos suelos esta característica se clasifica como muy elevada, de acuerdo con IGAC (2006), lo que se debe principalmente a la MOS ($R^2 = 0.583$, $P = 0.023$). Los valores de pH, al igual que la C.I.C., mostraron diferencias ($P < 0.05$) entre ambos suelos, excepto para el pH de los sistemas café sin sombra.

Fraccionamiento de la MOS

Análisis de carbono orgánico. Los valores de CO fueron más altos ($P < 0.001$) en el suelo Typic Melanudand. Entre los sistemas

café sin sombra, guadua y bosque no se encontraron diferencias en el contenido de C orgánico, no obstante, en estos sistemas este elemento fue mayor ($P < 0.05$) que en los sistemas pastura, café-guamo y café-nogal. El contenido de CO en café sin sombra en ambos tipos de suelo se debe a que en este cultivo es frecuente la aplicación de abonos orgánicos (Figura 1).

Contenido de materia orgánica humificada (MOH). La MOH fue el componente principal en ambos tipos de suelos, lo que coincide con los hallazgos en Andisoles de Fassbender (1987), Andreux (2005), Zamboni *et al.* (2006), Bravo *et al.* (2007), Hiradate *et al.* (2004.). El porcentaje de materia orgánica no humificada gruesa (MONH-g) fue mayor que la MOH-fina. La MOH fue más alta en el suelo Typic Melanudand (70% en todos los sistemas) que en el suelo Typic Haplustand (Figura 2), sin diferencias significativas entre los sistemas de uso.

Los altos contenidos de MOH en el suelo Typic Melanudand indican el predominio de materiales orgánicos con alto grado de transformación y mayor estabilidad, producto de una alta actividad bioquímica proveniente de la biodiversidad de los microorganismos debida a condiciones adecuadas de humedad, aireación y reacción química. Por el contrario, en el suelo Typic Haplustand aproximadamente 40% de la MOS aún no ha comenzado el proceso de humificación, lo que significa una mayor estabilidad del suelo y un mayor contenido a través del perfil (Clapp y Hayes, 2006).

Cuadro 2. Valores de pH y C.I.C. por sistema de cultivo en los suelos del estudio.

Suelo	Sistema de cultivo					
	Bosque	Guadua	Café s.s. ^a	Café/guamo	Pastura	
Typic Melanudand	pH	5.05	5.13	5.53	5.04	5.18
	C.I.C. ^b	50.31	39.06	44.58	44.82	32.62
Typic Haplustand		Bosque	Guadua	Café s.s.	Café/guamo	Café/nogal
	pH	6.19	5.78	5.51	4.89	4.96
	C.I.C.	37.26	35.48	36.56	40.1	40.89
Diferencia entre suelos	pH	**	**	n.s	*	*
	C.I.C.	**	*	**	*	**

a. Café sin sombra. b. C.I.C. expresada en Cmol/kg.

* Diferencia significativa ($P < 0.05$) ** Diferencia altamente Significativa ($P < 0.001$)

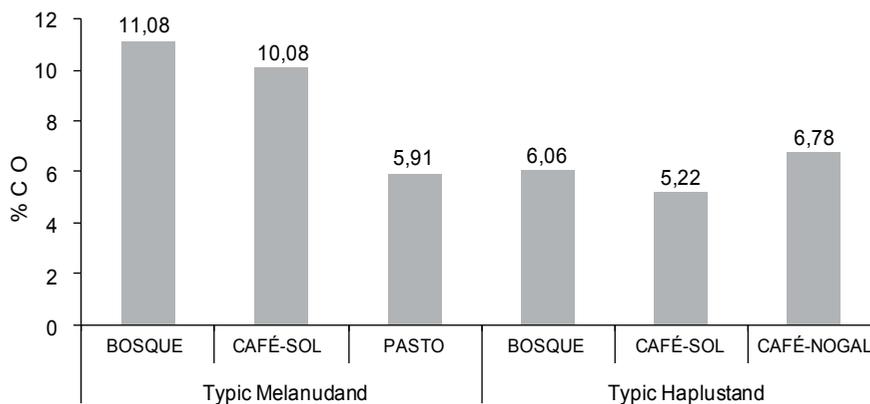


Figura 1. Porcentaje de CO en Andisoles derivados de cenizas volcánicas, con diferentes sistemas de cultivo

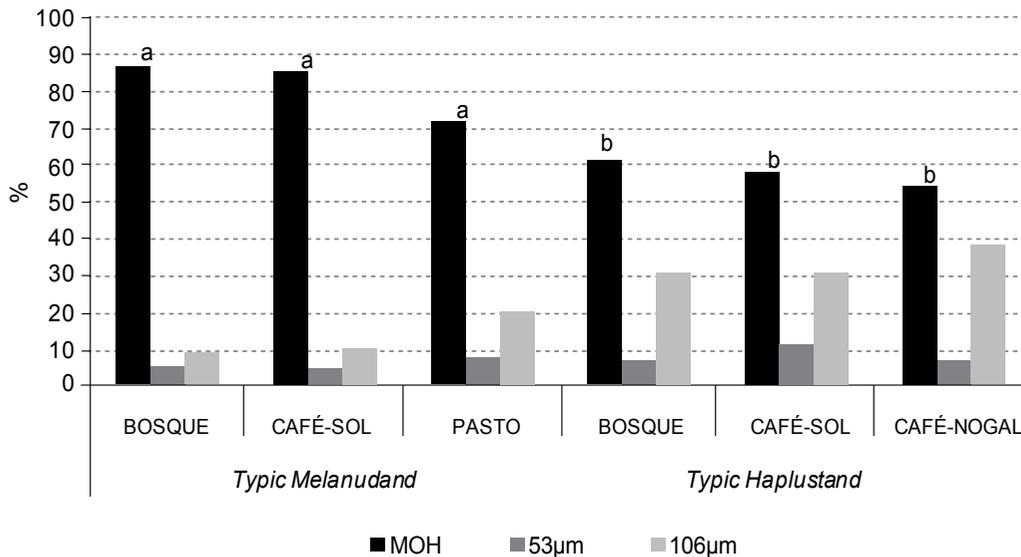


Figura 2. Distribución porcentual de partículas de MOH y MONH gruesa y fina, en Andisoles derivados de cenizas volcánicas, con diferentes sistemas de cultivo.

Carbono orgánico de las fracciones de MOS. Los contenidos de CO de la MOH, MONH-gruesa y MONH-fina en ambos suelos y entre los sistemas de uso fueron diferentes ($P < 0.05$) (Cuadro 3). En el Cuadro se observa que los mayores contenidos de CO están asociados con la MOH formando parte de material altamente transformado, especialmente en el suelo Typic Melanudand que presenta el nivel más alto de CO en las fracciones MOH y MONH-gruesa.

Cuadro 3. Porcentajes de carbono orgánico en las fracciones de la materia orgánica humificada (MOH) y no humificada (MONH) en dos Andisoles de Colombia.

Fracción CO	Typic Melanudand	Typic Haplustand
MOH	10.64 a*	7.68 a
MONH-fina	3.70 c	4.39 b
MONH-gruesa	5.53 b	3.49 b

* Valores en una misma fila seguidos de letras iguales no difieren en forma significativa ($P < 0.05$; Tukey).

Los valores hallados sugieren que existe una alta acumulación de CO en las SH y que los aportes de residuos de vegetales por los cultivos contribuyen de manera importante a estos altos niveles, tal como lo demostraron Slepitiene y Slepetyts (2005) y Pallo (1993) en sistemas de cultivos forestales y semestrales en rotación. Por otro lado, la distribución del CO en las fracciones humificadas y no-humificadas indica que en ambos suelos se presentan humus tipo mull, definido por Olk (2006) como un material caracterizado por una rápida humificación y formación de complejos órgano-minerales con las arcillas. **Análisis de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF).** Los AH y AF de suelos Typic Melanudand presentan una mayor afinidad con enlaces coordinados, específicamente uniones con arcillas por grupos hidróxidos y óxidos metálicos formando complejos inmóviles y más estables, para evitar la remoción o la degradación de las sustancias húmicas; mientras que el suelo Typic Haplustand pre-

senta mayor cantidad de enlaces electrostáticos fáciles de romper por intercambio iónico, formando sustancias móviles que se pierden por lavado o desplazamiento a través del perfil. Barragán y Uribe (1999) y Mosquera *et al.* (2010) indican que las sustancias húmicas de bajo peso molecular y con bajos grados de condensación, se encuentran débilmente unidas a la fracción mineral y son extraíbles mediante tetraborato de sodio (Cuadro 4).

En ambos suelos, dentro de las SH sin purificar predomina la fracción de AF, especialmente en los sistemas bosque y café-nogal. Los sistemas de café sin sombra en ambos suelos y en la pastura presentaron los menores valores de SH extraíbles, lo que se relaciona con los altos contenidos de humina obtenidos en la primera fase del fraccionamiento (Cuadro 5). En general los AH fueron equivalentes a 6.67% de las SH. En ambos suelos el contenido de CO varió entre las fracciones sin purificar de AH y AF.

Cuadro 4. Porcentaje de rendimiento en ácido fúlvico (AF) y húmico (AH) extraídos con soluciones alcalinas (0.1N) de forma secuencial en Andisoles con diferentes sistemas de cultivo.

Suelos	Sistemas	% Relativo de C extraído como solución húmica (mezcla de AH y AF)		
		Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₄ P ₂ O ₇	NaOH
Typic Melanudand	Bosque	30.00 a*	40.00 a	30.00 b
	Café s.s. ^a	27.78 a	38.89 a	33.33 ab
	Pasto	15.38 b	46.15 a	38.46 a
Typic Haplustand	Bosque	20.00 b	40.00 a	40.00 b
	Café s.s.	38.46 a	30.77 b	30.77 a
	Café/nogal	33.33 ab	33.33 ab	33.33 ab

* Valores en una misma fila y en el mismo tipo de suelo seguidos de letras iguales no difieren en forma significativa (P < 0.05; Tukey).

a. Cultivo de café sin sombra.

Cuadro 5. Contenidos de ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) sin purificar obtenidos de la materia orgánica humificada de Andisoles con sistemas de uso diferentes.

Suelo	Sistema de uso	SH extraíbles sin purificar	SH solución	AH recuperado	AF Solución
Typic Melanudand	Bosque	30.20	11.96 a*	1.21 b	10.75 a
	Café s.s. ^a	30.00	5.99 b	1.75 a	4.24 b
	Pastura ^b	30.23	1.99 c	1.52 ab	0.47 c
Typic Haplustand	Bosque	30.00	8.76 a	1.03 b	7.74 a
	Café s.s.	30.00	3.70 b	1.25 b	2.45 b
	Café/nogal	30.00	9.07 a	1.64 a	7.43 a

* Valores en una misma columna y en el mismo tipo de suelo seguidos de letras iguales no difieren en forma significativa (P < 0.05; Tukey). ** Valores de la tabla están indicados como gramos (g)

a. Cultivo de café sin sombra.

Las relaciones E4/E6 y el índice de complejidad estructural Delta-K aparecen en el Cuadro 6. Schinitzer (1967) considera que valores > 5 son propios de AF y menores que este valor corresponden a AH. Según Hiradate *et al.* (2004, 2006) valores altos de esta relación reflejan un bajo grado de condensación aromática con predominio de estructuras alifáticas, lo cual indica que cuanto más compleja es la molécula habrá mayor contenido de C en las estructuras altamente conjugadas y el valor de E4/E6 será menor (Chen *et al.*, 1977).

En el suelo Typic Melanudand las relaciones E4/E6 de los AH fueron < 5, valor que se encuentra dentro del rango para este tipo de sustancias y refleja una alta conformación estructural. En bosque se presentó el menor valor de esta relación, lo que indica una mayor humificación en este sistema, mientras que los sistemas café sin sombra y pastura mostraron valores más altos y sugiere una menor cantidad de estructuras complejas para formar los AH. Fue evidente la buena actividad bioquímica de las células microbianas, producto de condiciones físicas y químicas más adecuadas para la actividad enzimática influenciada por el régimen údico. Aguilera *et al.* (1997) en Andisoles de Chile encontraron relaciones E4/E6 en AH < 5.5, mientras que en los AF estas relaciones fueron en su mayoría > 8, valores que concuerdan con los hallados en el Typic Melanudand en el

presente estudio. Esta relación fue superior en los AH del suelo Typic Haplustand, lo que muestra un menor grado de condensación, producto de una menor actividad bioquímica ante condiciones menos adecuadas de humedad durante el año por su régimen ústico.

Los valores de la relación E4/E6 en este estudio fueron superiores a los encontrados por Avellaneda *et al.* (2005) para los AH en un suelo Typic Melanudand y a los hallados por Zamboni *et al.* (2006) en un Molisol, > 6.2 en AF y < 4.5 para AH. De acuerdo con Zamboni *et al.* (2006) los valores de la relación E4/E6 de los AH indican altos pesos moleculares, mayor condensación y altos contenidos de C; mientras que valores altos de AF indican bajos pesos moleculares, altos contenidos de oxígeno, menor contenido de C y baja aromaticidad (Agnelli *et al.*, 2000; Aoyama, 2002; Hiradate, 2007).

Los AH de ambos suelos mostraron mayor contenido de grupos hidrofóbicos que hidrofílicos, con mayor contenido en el suelo Typic Melanudand. En ambos suelos el contenido de grupos hidrofóbicos fue mayor en el sistema bosque, lo que indica el predominio de grupos alquil y aromáticos, que disminuyen por el cambio en el uso del suelo; mientras que el carácter hidrofílico presentó un comportamiento contrario (Cuadro 7). Spaccini *et al.* (2006) y Conte *et al.* (2006) en Andisoles de Italia hallaron que altos valores de esta relación indican alta hidrofobicidad de las moléculas.

Cuadro 6. Propiedades ópticas E4/E6 e índice de condensación para ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de dos Andisoles.

Sistema de cultivo	Typic Melanudand		Typic Haplustand	
	E4/E6	Delta K. Log (E4/E6)	E4/E6	Delta K. Log (E4/E6)
Ácidos húmicos				
Bosque	4.12	0.62	6.91	0.84
Café s.s. ^a	4.43	0.65	5.98	0.78
Pasto	4.48	0.65	-	-
Café/nogal	-	-	5.23	0.72
Ácidos Fúlvicos				
Bosque	12.42	1.09	3.66	0.56
Café s.s.	9.68	0.99	11.43	1.06
Pasto	10.86	1.04	-	-
Café/nogal	-	-	10.94	1.04

a. Cultivo de café sin sombra.

Cuadro 7. Contenido de C hidrofílico (HI), C hidrofóbico (HB) e índices de hidrofobicidad de ácidos húmico y fúlvico de dos Andisoles con tres sistemas de cultivo, obtenidos mediante NMR en estados sólido (AH) y líquido (AF).

Sistema de cultivo		Ácidos húmicos			Ácidos Fúlvicos		
		HI	HB	HB/HI	HI	HB	HB/HI
Typic	Bosque	31.06	68.94	2.22	52.08	47.92	0.92
Melanudand	Café s.s. ^a	33.39	66.61	2.00	57.21	42.79	0.75
	Pasto	35.58	64.42	1.81	54.70	45.30	0.83
Typic	Bosque	34.42	65.58	1.91	56.18	43.82	0.78
Haplustand	Café s.s.	49.53	50.47	1.02	50.49	49.51	0.98
	Café/nogal	37.11	62.89	1.69	50.85	49.15	0.97

a. Cultivo de café sin sombra.

El índice de hidrofobicidad (HB/HI) de los AH fue > 1 en ambos suelos, un valor que se considera alto (Piccolo *et al.*, 2006). Las moléculas de AH del suelo Typic Melanudand fueron más hidrofóbicas, con mayor grado de estabilidad al agua y a actividades antrópicas y mejor actividad biosintética. En los AF se observa el mayor contenido de grupos hidrofílicos, aunque los contenidos de ambas fracciones fueron similares, lo que se reflejó en los bajos índices de hidrofobicidad. Los índices de hidrofobicidad hallados son superiores a los mostrados por Piccolo *et al.* (1999, 2001, 2005) y Spaccini *et al.* (2006) en suelos de bosque de Andisoles de Italia y África. Los resultados del presente estudio confirman que los procesos de formación de las sustancias húmicas dependen de las condiciones ambientales, del material parental y del material orgánico que originan las sustancias húmicas y confirman los hallazgos de Egli *et al.* (2007).

Conclusiones

- En ambos tipos de suelos (Typic Melanudand y Typic Haplustand) el principal componente de la M.O. es la MOH, la cual fue más alta en el suelo Typic Melanudand en todos los sistemas de uso de suelo y cultivo evaluados, donde predominaron materiales orgánicos con alto grado de transformación y alta estabilidad, mostrando la influencia del régimen hídrico.
- Los AH y AF en el suelo Typic Melanudand tienen una mayor afinidad con enlaces coordinados, formando complejos inmó-

viles y estables, lo cual evita su remoción o degradación; mientras que los suelos Typic Haplustand muestran una mayor cantidad de enlaces electrostáticos fáciles de romper por intercambio iónico, formando sustancias móviles que se pierden por lavado o desplazamiento a través del perfil del suelo.

- En el suelo Typic Melanudand las relaciones E4/E6 de los AH reflejan una alta conformación estructural; mientras que en el Typic Haplustand muestran menor grado de condensación. El índice de hidrofobicidad (HB/HI) de los AH fue > 1 en ambos suelos, siendo más hidrofóbicas las moléculas de AH del suelo Typic Melanudand, con mayor grado de madurez y estabilidad al efecto del agua o de actividades antrópicas.
- El cambio en el uso del suelo afecta la calidad de M.O. en ambos tipos de suelos, presentando mayor estructuración los AH de suelos de bosque y reducción del grado de condensación en AH en suelos cultivados con café sin sombra y en suelos de pastura de brachiaria.

Agradecimientos

A la VRI (Vicerrectoría de investigaciones) de la Universidad del Cauca, Universidad Nacional de Colombia, Grupo de Investigación en Suelos y Aguas con Énfasis en Degradación de Suelos, Profesor Alessandro Piccolo de la Universidad Federico II de Nápoles (Cermanu) por el apoyo técnico y científico para el desarrollo de la investigación

Referencias

- Agnelli, A. *et al.* 2000. Chemical and spectroscopy characterization of the humic substances from sandstone-derived rock fragments. *Soil Sci.* 165(4):314 - 327.
- Aguilera, S. M.; Borie, G.; Peirano, P.; y Galindo, G. 1997. Organic matter in volcanic soils in Chile: Chemical and biochemical characterization. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 28(11):899 - 912.
- Andreux, F. 2005. La materia orgánica del suelo desde la perspectiva pedogenética. En: *Memorias Seminario Materia Orgánica y microorganismos en la Agricultura Colombiana.* Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, Comité Regional de Antioquia. Medellín. CD-Room. 24 p.
- Aoyama, Masakazu. 2002. Characterization of water-soluble organic matter in soils by size exclusion chromatography and fractionation with PVP. *Soil Sci. Plant Nutr.* 48(4): 475 - 481.
- Avellaneda, L. M.; Zamudio A. M.; y Lozano De Y. A. 2005. Efecto del uso y la cobertura del suelo sobre el perfil de polidispersidad de ácidos húmicos extraídos de un Andisol del departamento de Caldas, Colombia. *Rev. Col. Quím.* 34(2):189 - 200.
- Barragán, C. B. y Uribe, P. M. 1999. Caracterización de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos extraídos de tres suelos de la Amazonia Colombia. Tesis en Química, Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Caldas, Colombia. 220 p.
- Barragán, C. B.; Uribe, M.; Correa, A.; y Castrillón, W. 2001. Selectividad y eficiencia de tres agentes extractantes en la extracción de sustancias húmicas en suelos de la Amazonia colombiana. *Rev. Suelos Ecuat.* 31(1):49 - 55.
- Bongiovanni, M. D. y Lobartini, J. C. 2006. Particulate organic matter, carbohydrate, humic acid contents in soil macro- and microaggregates as affected by cultivation. *Geoderma* 136:660 - 665.
- Chen, Y.; Senesi, N.; y Schnitzer, M. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am.* 41:352 - 358.
- Clapp, C. E. y Hayes, M. H. 2006. Milestones in soil organic matter studies. *Soil Sci.* 171:112 - 115.
- Conte, P., Spaccini, R., y Piccolo, A. 2006. Advanced CPMAS-13C NMR techniques for molecular characterization of size-separated fractions from a soil humic acid. *Anal. Bioanal. Chem.* Vol. 386(2). P-382-390.
- Débora, M. B.; Ladislau, M. N.; Climelio, B.; João, M.; y Vanderlei, S. B. 2002. Humification degree of soil humus acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.* 167(11):739 - 749.
- Egli, M.; Alioth, L.; Mirabella, A.; Raimondi, S.; Nater, M.; y Verel, R. 2007. Effect of climate and vegetation on soil organic carbon, humus fractions, allophanes, imogolite, kaolinite, and oxyhydroxides in volcanic soils of Etna (Sicilia). *Soil Sci.* 172(9):673 - 691.
- Fassbender H., W.; Bornemisza E. 1987. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación Para la Agricultura. San José de Costa Rica. 420 p.
- Hiradate, S. y Uchida, N. 2004. Effects of soil organic matter on soil pH-dependent phosphate sorption by soils. *Soil Sci. Plant Nutr.* 50(5):665 - 675.
- Hiradate, S.; Hirai, H.; y Hashimoto, H. 2006. Characterization of allophonic Andisols by solid-state ^{13}C , ^{27}Al , and ^{29}Si NMR and by C stable isotopic ratio $\delta^{13}\text{C}$. *Geoderma* 136:696 - 707.
- Hiradate, S.; Nakadai, T.; Shindo, H.; y Yoneyama, T. 2004. Carbon source of humic substances in some Japanese volcanic ash soils determined by carbon stable isotopic ratio, $\delta^{13}\text{C}$. *Geoderma* 119:133 - 141.
- Hiradate, S.; Yonezawa, T.; Takesako, H. 2007. Fine fractionation and purification of the fulvic acid fraction using adsorption and precipitation procedures. *Soil Sci. Plant Nutr.* 53:413 - 419.
- IGAC. 2006. Métodos analíticos de laboratorio de Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Sexta edición.
- Jaramillo, J. D. 2011: Caracterización de la materia orgánica del horizonte superficial de un Andisol-hidromórfico del Oriente antioqueño (Colombia). *Rev. Acad. Col. Cienc.* 35(134):23 - 33.
- Kang, S.; Amarasiriwardena, D.; Veneman, P. And Xing B- 2003. Characterization Of Ten Sequentially Extracted Humic Acids And A Humin From A Soil In Western Massachusetts. *Soil Science.* Vol. 168, No. 12. 880-887
- Khlystovskiy, A. D. y Korneyenko, Y. F. 1982. Content and composition of humus in sod-podzolic soil after prolonged fertilization. *Soviet Soil Sci.* Vol 13. No 4. p. 56 - 62.
- Morales, L. C. 1996. Disponibilidad del hierro influenciado por la aplicación de ácidos húmicos extraídos de cachaza. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia sede Palmira. Palmira, Valle del Cauca, Colombia. 92 p.
- Mosquera, C. S.; Martínez, M. J.; Guerrero J. A.; y Hansen, E. W. 2010. Caracterización estructural de la materia orgánica de tres suelos provenientes del municipio de Aquitania-Boyacá, Colombia. *Rev. Col. Quím.* 39(1): pp. 47-60 .
- Mosquera, C. y Bravo, I. 2006 Comportamiento de los ácidos húmicos en medio básico. *Suelos Ecuatoriales.* *Rev. Soc. Col. Cien. del Suelo.* 36(1):36 - 42.
- Mosquera, C; Bravo, I; Hanser, E 2007. Comportamiento estructural de la Ácidos Húmicos Obtenidos de un Suelo Andisol del departamento del

- Cauca. *Rev. Col. de Química*. Vol. 36 No.1 de, pp31-41. Bogotá Colombia. ISSN0120-2804
- Olk, C. D. 2006. A chemical fractionation for structure-function relations of soil organic matter in nutrient cycling. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70:1013 - 1022.
- Pallo, F. J. 1993. Evolution of organic matter in some soils under shifting cultivation practices in Burkina Faso. En: Mulongoy, K. y Merckx, R. (eds.). *Soil organics matter dynamics and sustainability of tropical agriculture*. Chap. 2.4:109 - 120.
- Pérez López, C. *Muestreo estadístico: conceptos y problemas resueltos*. Madrid: Pearson Prentice Hall, 2005.
- Piccolo, A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166:810 - 832.
- Piccolo, A. y Mbagwu, J. S. 1999. Role of hydrophobic components of soil organic matter in soil aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63:1801 -1810.
- Piccolo, A.; Conte, P.; Spaccini, R.; y Mbagwu, J. S. 2005. Influence of land use on the characteristics of humic substances in some tropical soils of Nigeria. *Eur. J. Soil Sci.* 53(2). P.343-352.
- Schinitzer, M. 1967. Humic-fulvic acid relationships in organic soils and humification of the organic matter in these soils. *Can. J. Soil Sci.* 47:245 - 250.
- Schnitzer, M. A. 2000. A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter. *Adv. Agron.* 68:1 - 59.
- Slepetiene, A. y Slepetys, J. 2005. Status of humus in soil under various long-term tillage systems. *Geoderma* 127:207 - 215.
- Spaccini, R.; Mbagwu, J. S.; Conte, P.; y Piccolo, A. 2006. Changes in humic substances characteristics form forested to cultivated soils in Ethiopia. *Geoderma* 132:9 - 19.
- Stevenson, F. J. 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd ed. John Wiley & Sons. Nueva York.
- Zamboni Ingrid, R. C.; Ballesteros, G. M.; Zamudio, S.; y Adriana, M. 2006. Caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos de un Mollisol bajo dos coberturas diferentes. *Rev.Col. Quím.* 35(2):p. 191-203.
- Zamboni, I.; Ballesteros, M.I. & Zamudio, A.M. 2006. Caracterización de ácidos húmicos y fúlvicos de un Mollisol bajo dos coberturas diferentes. *Revista Colombiana de Química* 35(2):191-203.
- Zamudio, A. M. *et al.* 2006a. Efecto del uso del suelo sobre los perfiles de polidispersidad obtenidos por SEC-GDU y de tamaño molecular mediante SEC-PAGE de los ácidos húmicos extraídos de Andisoles y Mollisoles de Colombia. Resúmenes XIII Congreso Colombiano de la Ciencia del Suelo. Bogotá, octubre 4 - 6 de 2006.
- Zamudio, A. M. *et al.* 2006b. Efecto del uso del suelo sobre las propiedades ácido-base de los Ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de Andisoles y Molisoles. Resúmenes XIII Congreso Colombiano de la Ciencia del Suelo. Bogotá, octubre 4 - 6 de 2006.
- Zech, W.; Senesi, N.; Guggenberger, G.; Kaiser, K.; Lehmann, J.; Miano, T. M.; Miltner, A.; y Schroth, G., 1997. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma* 79:117-161.