ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS Y SU CONTRIBUCIÓN A LA MITIGACIÓN DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN SUELOS ALTOANDINOS CON DIFERENTE USO

CLAUDIA XIMENA MARTÍNEZ VALENCIA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2013

ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS Y SU CONTRIBUCIÓN A LA MITIGACIÓN DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN SUELOS ALTOANDINOS CON DIFERENTE USO

CLAUDIA XIMENA MARTÍNEZ VALENCIA

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en Ciencias- Química

Director

MSc. Isabel Bravo Realpe

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DEL CAUCA

Asesor

PhD. Francisco José Martin Peinado

DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÌA Y QUÍMICA AGRÍCOLA
UNIVERSIDAD DE GRANADA (ESPAÑA)

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2013

ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS Y SU CONTRIBUCIÓN A LA MITIGACIÓN DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN SUELOS ALTOANDINOS CON DIFERENTE USO

ACEPTACIÓN

_____	_____
Dr. EDIER HUMBERTO PÉREZ	**Dr. RAÚL D. ZAPATA HERNÁNDEZ**
UNIVERSIDAD DEL CAUCA	**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**

_____

DIRECTOR DEL PROYECTO: MSc. ISABEL BRAVO REALPE

_____

COORDINADOR DE LA MAESTRÍA: PhD. JAIME MARTÍN FRANCO

POPAYÁN 2013

DEDICATORIA

A mi esposo y amigo José Vicente, por estar conmigo en aquellos momentos en que el estudio y el trabajo ocuparon mi tiempo y esfuerzo. Gracias por tu ayuda, amor y por creer en mí.

A mis hijas María Claudia y Ana Ximena quienes con sus sonrisas y alegrías son mi fuente de inspiración. Gracias por su paciencia y comprensión durante este tiempo que finalmente me permitió culminar esta tarea.

A mis padres Bernardo y Ana Lucía, y a mis hermanos por ser parte importante en el logro de mis metas profesionales. Gracias por su apoyo incondicional y estimulo para poder continuar mis estudios.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiar mis pasos en los momentos de angustias, esmero, dedicación, aciertos, alegrías y tristezas que caracterizaron el transitar por este camino que hoy veo realizado.

A la VRI de la Universidad del Cauca por el financiamiento otorgado para este proyecto y por facilitar su desarrollo.

Al Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Granada (España) por el apoyo logístico, académico y económico para la realización de esta investigación.

A mi Directora de Tesis, MSc. Isabel Bravo Realpe, porque gracias a su profesionalismo, me dio la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza y afecto, fundamentales para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Francisco José Martín Peinado por creer en mí y permitirme realizar la pasantía de investigación en la Universidad de Granada (España). Su apoyo, sus valiosos y acertados aportes científicos y la oportunidad de interiorizar en otras investigaciones condujeron a ampliar y fortalecer mi formación profesional.

Al Ingeniero Luis Enrique Cortéz por su gestión y generosidad durante la pasantía de Investigación realizada en España.

Al Dr. Raúl Zapata Hernández y al Dr. Edier Humberto Pérez por sus valiosos aportes con criterio científico en la evaluación de este trabajo de investigación.

Al grupo de estudios ambientales GEA por su calidez, compañerismo y colaboración para el perfeccionamiento de este trabajo.

A la Fundación Procuenca Río las Piedras, por el acompañamiento técnico y el apoyo económico en las visitas a la zona donde se efectuó el trabajo.

Al Lic. Jhon Carlos Meléndez por su generosidad y colaboración para el desarrollo de los experimentos. A los estudiantes de Química Cristian Samboni y Marcela Martínez por su permanente disposición y desinteresada colaboración durante la realización de los experimentos.

A los líderes de las comunidades, así como también a todas las personas que se vieron involucradas en esta investigación y que contribuyeron en gran manera a la realización del mismo.

CONTENIDO

pág.

LISTA DE ACRÓNIMOS 10

LISTA DE TABLAS 11

LISTA DE FIGURAS 13

LISTA DE ESQUEMAS 15

RESUMEN 16

ABSTRACT 17

INTRODUCCIÓN 18

1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA 21
1.1 HIPÓTESIS DE TRABAJO 22

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE 23
2.1 ANTECEDENTES DEL ÁREA EN ESTUDIO Y LA VEGETACIÓN. 23
2.2 SUELOS ALTO ANDINOS 24
2.3 ANDISOLES 25
2.3.1 Formación y mineralogía de los Andisoles 26
2.3.2 Clasificación Taxonómica de los Andisoles. 29
2.4 EL CICLO GLOBAL DEL CARBONO 32
2.4.1 Almacenamiento de carbono 33
2.4.2 Relación suelo, ciclo del carbono y calentamiento global 34
2.5 MATERIA ORGANICA 35
2.5.1 Fraccionamiento de la materia orgánica 38
2.5.2 Formación de las sustancias húmicas. 38
2.5.3 Aislamiento y fraccionamiento de las sustancias húmicas 39
2.5.4 Clasificación química de las sustancias húmicas 39
2.5.4.1 Huminas 41
2.5.4.2 Ácidos Fúlvicos 42
2.5.4.3 Ácidos Húmicos 42
2.6. CARACTERIZACIÓN DE ACIDOS HÚMICOS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS 45
2.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) 45
2.6.2 Análisis Elemental 47
2.6.3 Espectrometría de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) 47
2.6.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (^{13}CNMR) 48
2.6.5 Pirolisis- Cromatografia de Gases/ Espectrometría de Masas (Py- 49

GC/MS)
2.6.5.1 Ventajas de la Py-CG/MS 51
2.6.5.2 Reacción Físico-Química del proceso pirolítico 51
2.6.5.3 Principales productos del proceso pirolítico 51
- Carbohidratos 52
- Lignina 52
- Proteínas y lípidos 52
- Lípidos en las membranas biológicas 53

3. OBJETIVOS 56
3.1 OBJETIVO GENERAL 56
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 56

4. METODOLOGIA 57
4.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA 57
4.1.1 Fase de Campo 57
4.1.2 Fase de Laboratorio 58
4.2 TOMA DE MUESTRA 58
4.3 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS 61
4.3.1 Humedad Higroscópica 61
4.3.2 Textura 61
4.3.3 Densidad aparente 61
4.3.4 pH 62
4.3.5 Carbono orgánico 62
4.3.6 Acidez Intercambiable y Al Intercambiable 62
4.3.7 Capacidad de Intercambio Catiónico y Bases de Cambio 63
4.3.8 Contenido de Nitrógeno total 63
4.3.9 Fósforo disponible 64
4.3.10 Evaluación de la presencia de Alofanos 64
4.4 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO 64
4.5 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS 66
4.5.1 Extracción y purificación de los ácidos húmicos 66
4.5.1.1 Separación de las fracciones materia orgánica humificada y materia orgánica fresca. 66
4.5.1.2 Extracción Secuencial de las Sustancias Húmicas 67
4.5.1.3 Floculación de Arcillas 68
4.5.1.4 Separación de ácidos húmicos de la fracción fúlvica 69
4.5.1.5 Purificación de los Ácidos Húmicos 69
4.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS 71
4.6.1 Valoración de la relación E_4/E_6 71
4.6.2 Valoración de la acidez debida a grupos carboxílicos y grupos fenólicos 72

4.6.3 Caracterización por Análisis Elemental 72
4.6.4 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) 72
4.6.5 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (CPMAS ^{13}C NMR) 72
4.6.6 Análisis por Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas y Hidrólisis Térmicamente Asistida y metilación (Py-GC/MS-THM) 73
4.7 CUANTIFICACIÓN DEL ALMACENAMIENTO DE CARBONO EN SUELO, MATERIA ORGÁNICA HUMIFICADA, MATERIA ORGÁNICA FRESCA Y ÁCIDOS HÚMICOS. 74
4.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO 76

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 77
5.1 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS 77
5.1.1 Evaluación de la presencia de alofanos 83
5.2 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA 84
5.2.1 Fraccionamiento de la Materia Orgánica 84
5.2.1.1 Caracterización de la fracción MOH 85
5.2.1.2 Indices de Humificación 87
5.3 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS 88
5.3.1 Extracción y purificación de los AH 88
5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS 89
5.4.1 Análisis Elemental 89
5.4.2 Valoración de la acidez debida a grupos carboxílicos y grupos fenólicos 90
5.4.3 Espectroscopía de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) 91
5.4.4 Resonancia magnética nuclear de estado sólido (CPMAS^{13}CNMR) 93
5.4.5 Análisis por Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas y Hidrólisis Térmicamente Asistida y metilación (Py-GC/MS-THM) 96
5.4.5.1 Ácidos Grasos 103
5.4.5.2 Aromáticos y Poliraromáticos 104
5.4.5.3 Lignina 105
5.4.5.4 N-compuestos 106
5.4.5.5 Hidrocarburos (Alcanos/Alquenos) 106
5.4.5.6 Polisacáridos 106
5.4.5.7 Fenol 106
5.5 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Py-GC/MS-THM CON CPMAS ^{13}C NMR Y CORRELACIÓN CON CALIDAD DE AH. 107
5.5.1 Resumen de evaluación de calidad de AH y correlación con almacenamiento de C en diferentes usos 107
5.6 ALMACENAMIENTO DE CARBONO 110

6. CONCLUSIONES 114

BIBLIOGRAFIA 117

PERSPECTIVAS Y APLICACIONES 124

ANEXOS 125

LISTA DE ACRÓNIMOS

AF: ácidos fúlvicos
AH: ácidos húmicos
C: carbono
CEx: carbono extraíble
CIC: capacidad de intercambio catiónico
Corg: carbono orgánico
COS: carbono orgánico del suelo
^{13}CNMR: espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C
CPMAS ^{13}C NMR: espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C con ángulo mágico de polarización cruzada
Dap: densidad aparente
FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GEI: gases efecto invernadero
Gt: gigatoneladas
FTIR: espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier
KDa: kilodalton
Mg: megagramo
MO: materia orgánica
MOH: materia orgánica humificada
MOF: materia orgánica fresca, no humificada
MOS: materia orgánica del suelo.
MOT: materia orgánica total
msnm: metros sobre el nivel del mar.
N: nitrógeno.
P: fósforo
ppm: partes por millón
Py-GC/MS: pirolisis cromatografía de gases/espectrometría de masas
Py-GC/MS y THM: pirolisis - cromatografia de gases/ espectrometría de masas e hidrolisis térmicamente asistida y metilación
S: azufre
SH: sustancias húmicas
$T.m^{-3}$: tonelada por metro cúbico
USDA: Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
UV-Vis: espectrometría de absorción ultravioleta-visible

LISTA DE TABLAS

pág

Tabla 1. Subordenes y gran grupos en Keys to Soil Taxonomy 31

Tabla 2. Subgrupos de Melanudands y Hapludands en Keys to Soil Taxonomy 32

Tabla 3. Composición elemental de Ácidos Húmicos y Ácidos Fúlvicos 47

Tabla 4. Parámetros de humificación 65

Tabla 5. Resultados de pH de suelo prueba cualitativa de presencia de alofanos 83

Tabla 6. Composición porcentual de las fracciones de la MOS de tres usos en las siete unidades de muestreo 85

Tabla 7. Propiedades físicas y químicas de la MOH de diferentes usos de suelo 85

Tabla 8. Composición elemental (%) de la fracción MOH de diferentes usos de suelo 86

Tabla 9. Calidad de la materia orgánica de los diferentes sistemas de uso de suelo 87

Tabla 10. Correlaciones de Pearson para los Índices de humificación y las propiedades químicas de las muestras compuestas de suelo. 88

Tabla 11. Composición elemental (%), rendimiento (%), relación atómica de los ácidos húmicos estudiados y relación E_4/E_6 89

Tabla 12. Acidez total, acidez de grupos carboxílicos y acidez de grupos hidroxifenolicos (cmol.kg^{-1} C de AH). 91

Tabla 13. Índices O/R de ácidos húmicos 93

Tabla 14. Porcentaje de distribución de ^{13}C en diferentes regiones de desplazamiento químico (ppm) en los espectros de CPMAS^{13}CNMR de los ácidos húmicos estudiados. 95

Tabla 15. Contenido de C Hidrofílico (HI), C Hidrofóbico (HB) e índices de Hidrofobicidad de AH de los suelos con tres sistemas de uso. 96

Tabla 16. Resumen cualitativo de Parámetros de calidad de AH obtenido con diferentes técnicas y almacenamiento de C 108

Tabla 17. Almacenamiento de C en suelo y en las fracciones de MOH, MOF y AH 110

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Proceso de Andolización en el suelo 28

Figura 2. Modelo de estructura propuesto de los Ácidos Fúlvicos 42

Figura 3. Estructura hipotética de ácidos húmicos. 43

Figura 4. Estructura hipotética de los ácidos húmicos 43

Figura 5. Modelo de ácido húmico 44

Figura 6. Estructura esquemática de los Ácidos Húmicos (A) y Fúlvicos (B) 45

Figura 7. Equipo de Pirolisis - Cromatografía de gases/ Espectrometria de masas (Py-CG/MS) 50

Figura 8. Sitio de muestreo Microcuenca Santa Teresa 57

Figura 9. Localización de la subcuenca río Las Piedras 58

Figura 10. Unidades experimentales utilizadas para el experimento 59
a) Unidades experimentales de pastura 59
b) Unidades experimentales de bosque 59
c) Unidades experimentales de cultivo de papa 59

Figura 11. Textura de las muestras compuestas 77

Figura 12. Carbono orgánico y Materia orgánica de muestras compuestas. 78

Figura 13. Nitrógeno total de las muestras compuestas 79

Figura 14. pH, acidez intercambiable y Aluminio intercambiable de las muestras compuestas 79

Figura 15. Bases de cambio de muestras compuestas 81

Figura 16. Proceso de cementación de un complejo organomineral 81

Figura 17. Capacidad de Iintercambio Catiónico de las muestras compuestas 82

Figura 18. Origen de cargas negativas por hidrólisis del coloide húmico 82

Figura 19. Representación esquemática de la adsorción de fósforo por alofanos 84

Figura 20. Imagen de Ácidos húmicos obtenidos 88

Figura 21. Espectros FTIR de AH 92

Figura 22. Espectros CPMAS^{13}CNMR de AH 94

Figura 23. Principales reacciones del proceso pirolítico de los AH. 96
a) Degradación pirolítica de la lignina 96
b) Condensación de acetona para formar una molécula más estable a alta temperatura 97
c) Descarboxilación de ácidos aromáticos, ej. ácido benzoico 97
d) Descarboxilación de beta-lactonas, reacción de extrusión 97
e) Reacción de transglicosidación 97

Figura 24. Cromatograma de gases de los pirolisatos de AH- bosque I liberados bajo THM 98

Figura 25. Cromatogramas de gases de los pirolisatos de AH-bosque II y AH-bosque III bajo THM 99

Figura 26. Cromatogramas de gases de los pirolisatos de AH- pastura II y AH-pastura III bajo THM 100

Figura 27. Cromatograma de gases de los pirolisatos obtenidos por THM de AH- cultivo 101

Figura 28. Abundancia relativa (%) de la composición química de AH de suelos con diferente uso 102

LISTA DE ESQUEMAS

Pág

Esquema 1. Formación de ácidos húmicos de polifenoles 40

Esquema 2. Método granulométrico para el fraccionamiento de la materia orgánica 66

Esquema 3. Extracción Secuencial de las Sustancias Húmicas 67

Esquema 4. Floculación de las arcillas 68

Esquema 5. Separación de los ácidos húmicos y fúlvicos. 69

Esquema 6. Purificación de los ácidos húmicos 70

RESUMEN

Los ácidos húmicos (AH) constituyen la fracción más estable de la materia orgánica del suelo (MOS), contribuyen a la fijación de carbono (C) en suelos y a mitigar la emisión de gases efecto invernadero (GEI). Por ello se estudió la composición química de Ácidos Húmicos (AH) obtenidos en el horizonte A de tres sistemas, bosque, tierras de cultivo y pastura en *Typic Hapludands* de suelos Altoandinos. Además se evaluó la influencia del cambio de uso de suelo en la calidad de la MOS determinada a partir de diferentes índices de humificación y en el almacenamiento de C. Se recolectaron muestras de suelo de siete parcelas, una de cultivo, tres de bosque y tres de pastura. Los AH se obtuvieron mediante extracción secuencial de la materia orgánica humificada (MOH) con diferentes soluciones alcalinas, y fueron purificados por procesos analíticos. La composición química de los AH se determinó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de estado sólido (CPMAS^{13}CNMR), espectrometría de infrarrojo (FTIR), pirolisis acoplada a cromatografía de gases - espectrometría de masas, hidrolisis térmicamente asistida y metilación (Py-GC/MS y THM), análisis elemental y procedimientos analíticos. El almacenamiento de C se cuantificó en el suelo y en las fracciones de MOH, MOF y AH, teniendo en cuenta densidad aparente y profundidad del suelo. El AH-cultivo dominó en calidad, por su grado de condensación y aromaticidad, mientras los AH de bosques y AH de pasturas exhiben mayor grado de alifaticidad. El contenido de constituyentes hidrofobicos correspondientes a C- alquil es superior en AH de pasturas y bosques dando como resultado un mayor índice de hidrofobicidad. El principal componente de los AH corresponde a Ácidos Grasos (FA) saturados de cadena par y aquellos con menor cantidad de FA, (AH-cultivo y AH-bosque), presentan mayor abundancia relativa de compuestos aromáticos. Los AH de cultivo presentan mayor almacenamiento de C, 49 Ton/ha, y los menores valores son para AH-pasturas. Estos resultados muestran la influencia del sistema de uso y de las propiedades físicas y químicas de los suelos en el proceso de transformación de la MOS, en la composición química y biomolecular de los AH. Aún cuando éstos exhiben baja calidad que demuestra proceso de humificación incipiente, muestran alta estabilidad y ayudan a mitigar el cambio climático global.

PALABRAS CLAVES: Ácidos húmicos; Suelos Altoandinos; almacenamiento de carbono; MOS; MOH; CPMAS ^{13}CNMR; FTIR; Py-GC/MS y THM

ABSTRACT

Humic acids (HA) constitutes most stable fraction of soil organic matter (SOM) contribute to soil carbon fixation and helps mitigate emission of greenhouse gases (GHG). Hence was studied HA chemical composition obtained in the A horizon of three systems, forest, croplands and pasture in *Typic Hapludands* of High Andes soils. We also evaluated the influence of land use change on SOM quality determined by various indices of humification and in the C storage. Soil samples were collected from seven plots, one cropland, three forest, and three pasture plots. HA were obtained by sequential extraction of humified organic matter (HOM) with different alkaline solutions, and HA were purified by analytical processes. HA chemical composition was determined by solid-state nuclear magnetic resonance (CPMAS^{13}CNMR), infrared spectroscopy (FTIR), pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation (THM), elemental analysis, and analytical procedures. Carbon storage was quantified on soil and fractions of HOM, FOM and HA, taking into account the apparent density and depth of soil. HA-croplands dominated in quality, condensation degree and aromaticity, as opposed to the HA from forests and pastures with high aliphaticity degree. The hydrophobic constituent's content corresponding to C- alkyl was higher in HA pastures and forests, as result giving a higher hydrophobicity index. HA component main corresponds to fatty acids (FA) saturated of chain pair and those with less FA, (HA-croplands and HA-forest), have higher relative abundance of aromatic compounds. HA-croplands increased C storage, 49 Ton / ha, and lower C storage in HA are for HA-pastures. These results shown influence of use system and soils physic and chemical properties in the transformation process of SOM, in chemical and biomolecular composition of HA. Although these exhibit low quality showing a process of humification incipient, these presented high stability and help mitigate the global climate change.

KEYWORDS: Humic acids; High Andes soils; carbon storage; SOM; HOM; CPMAS ^{13}CNMR; FTIR; Py-GC/MS y THM.

INTRODUCCIÓN

La materia orgánica del suelo (MOS) es fundamental para mantener y regular las propiedades físicas y químicas del suelo, es la principal determinante de la actividad biológica, y favorece la biodiversidad, constituyéndose en indicador clave de la calidad del suelo, tanto en sus funciones agrícolas como ambientales, participando de forma activa en la captura de carbono y calidad del aire (Robert, 2002).

La MOS tiene una composición compleja y heterogénea (Delapp y LeBoeuf, 2005), conformada por una fracción lábil denominada materia orgánica fresca (MOF) y una fracción estable denominada MOH (Poirier *et al*., 2005). La primera es altamente sensible a cambios en el uso y manejo de suelo, fluctúa con la estación del año, y es susceptible al proceso de mineralización. Mientras la MOH es altamente estable, está fuertemente unida a la fracción mineral a través de diferentes tipos de enlaces, favorece la formación de una estructura edáfica adecuada, mejora las propiedades físicas y químicas del suelo y reduce notablemente la actuación de fenómenos de degradación como la erosión hídrica.

Las Sustancias húmicas (SH), componentes más abundantes de la MOS, pueden definirse en términos generales como: "una serie de sustancias heterogéneas de peso molecular relativamente alto, con carácter refractario de color amarillo a negro, formadas por reacciones de síntesis secundaria" (Hayes, Tseng y Wang, 2007; López, Lo Mónaco y Méndez, 2003; Naafs, 2004; Senesi, Dorazio y Ricca, 2003). Las SH se producen bajo diferentes condiciones de vegetación, temperatura, clima, tipo de suelo, actividad biológica, razón por la cual puede esperarse diferencias en cada uno de sus componentes: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) y huminas, según su origen y reacción en el suelo (IPPC, 2000; Rodriguez, Espana y Cabrera de Bisbal, 2004; Van der Kamp, Yassir y Buurman, 2009). En la formación de las sustancias húmicas, las unidades de fenoles pueden ser obtenidas mediante la degradación microbial de lignina y otros polifenoles de plantas, y por síntesis de microorganismos. Las sustancias fenólicas además pueden ser transformadas a través de hidroxilación, descarboxilación y varios mecanismos oxidativos a numerosos mono-di-trihidroxifenoles y acido benzoico. Si esos productos no son degradados, pueden formar radicales libres, hidroxibenzoquinonas y conjuntamente con otras unidades fenólicas, péptidos y aminoácidos forman las largas moléculas húmicas (Fassbender y Bornemiza, 1987; Piccolo, 1996).

La naturaleza y composición de las SH ha sido de gran interés para muchos científicos desde hace más de 200 años y se ha venido desarrollando la aplicación de numerosas técnicas analíticas, químicas y espectroscópicas, especialmente UV- Visible, NMR y FTIR (Conte *et al*., 1997; Kang *et al*., 2003; Sesesi, Dorazio y

Ricca, 2003; Ussiri y Johnson, 2003). Sin embargo estos métodos no permiten establecer relaciones entre su composición química a nivel de biomoleculas y la vegetación de origen. Mientras que en los últimos años diversos estudios (Buurman *et al*., 2009; De la Rosa *et al*., 2008; Knicker *et al*., 2005; Naafs, 2004; Nierop, Van Langen y Buurman, 2001; Nierop et al., 2005; Rodriguez, Espana y Cabrera de Bisbal, 2004; Spaccini y Piccolo, 2009; Van Der Kamp, Yassir y Buurman, 2009; Vancampenhout *et al*., 2009) han demostrado que la pirolisis analítica, técnica degradativa a elevadas temperaturas (500-700º C), en condiciones de atmósfera inerte, es capaz de romper enlaces tipo éster, éter y distintas uniones C-C y está técnica de pirolisis combinada con metilación proporciona información valiosa para comprender la composición química de macromoléculas complejas (variedad de materiales de plantas y fracciones de materia orgánica), arrojando información que permite llegar a comprender la estructura compleja de la MOS y las SH. Las técnicas pirolíticas presentan ventajas respecto a otros métodos degradativos de análisis, alta reproducibilidad, mínima cantidad de muestra, facilidad de análisis porque no se requiere pretratamientos químicos (Sánchez, 2007).

Los ácidos húmicos constituyen la fracción químicamente más homogénea y estable de las SH, con alto peso molecular y grado de condensación, constituyendo un indicador de la calidad de la MOS. En la definición clásica, los AH son sustancias solubles en medio básico e insolubles en medio ácido (Hayes, Tseng y Wang, 2007); su composición y estructura química varían con diferentes suelos, con el cambio de uso y con la profundidad de ellos (Kang, 2008). Los AH juegan un papel importante en procesos medioambientales, gobernando el destino y transporte de contaminantes orgánicos e inorgánicos en el suelo, propiedad significativamente afectada por su estructura química (Kang *et al*., 2003).

El almacenamiento de carbono en el suelo depende de los principales factores relacionados con la formación del suelo a largo plazo, que pueden ser fuertemente modificados – degradados o mejorados por los cambios en el uso y el manejo de la tierra. La expansión de la frontera agrícola es un problema latente para la biodiversidad, puesto que cada vez se demanda más producción de alimentos y materias primas. Por esta razón, en las últimas décadas, se vienen ocupando ecosistemas naturales para la producción masiva de alimentos, provocando disminución de la biodiversidad, pérdida de la capacidad de intercepción, almacenamiento y regulación hídrica de los suelos, incremento de los fenómenos de erosión y aumento en la emisión de gases efecto invernadero. Otra causa de emisión de gases efecto invernadero se asocia a la actividad agrícola con el uso inadecuado de diferentes agroquímicos, que generan, además, graves problemas de contaminación ambiental.

En la actualidad, los procesos relacionados con el almacenamiento de carbono en el suelo, constituyen áreas de investigación de gran importancia. Tras el establecimiento del Protocolo de Kyoto sobre cambio climático, donde se planteó

la necesidad de crear una amplia base de datos que permita originar políticas claras respecto a cómo enfrentar la problemática a nivel global, se puso de manifiesto la importancia de los suelos como sumideros de carbono atmosférico y su contribución a la mitigación del cambio climático. El carbono orgánico del suelo (Corg), representa la mayor reserva en interacción con la atmósfera (Robert, 2002). Macías y Camps (2010) reportan que la cantidad de C total presente en la tierra es casi constante, sin embargo, las formas y cantidad de C de los diferentes compartimentos geoquímicos (atmósfera, biosfera, pedosfera, hidrosfera y litosfera) no son constantes, y las transferencias tienen lugar como consecuencia de los ciclos naturales o actividades antropogénicas, existiendo pérdidas por flujo de compuestos de carbono de bajo peso molecular a la atmósfera, que podrían corresponder a la mineralización de MOF. Mientras los AH, fracción de las SH biológicamente más resistente a la mineralización, contribuyen a un mayor almacenamiento de C en el suelo, atribuido a una gama amplia de estructuras aromáticas condensadas envueltas por componentes de cadenas alifáticas, de alto peso molecular. El tiempo de residencia de los AH en el suelo es alrededor de 1.5 veces el de los AF (Piccolo, 1996).

El conocimiento de la composición y estructura de los AH permite estimar su aporte a la mitigación del cambio climático global, en términos de almacenamiento de C en forma estable. Por esta razón es importante investigar la contribución de los principales precursores de la macromolécula húmica usando pirolisis - cromatografia de gases/ espectrometría de masas e hidrolisis térmicamente asistida y metilación (Py-GC/MS y THM). Esta técnica propuesta por Challinor (1989) soluciona diversos problemas de la pirolisis convencional, debido a la reacción térmica y rearreglos producidos. La Py-GC/MS y THM consta de pirólisis y simultánea derivatización con hidróxido de tetrametilamonio (THMA), dando lugar a hidrólisis y metilación de los componentes polares, produciendo ésteres metílicos del ácido polibásico, ácidos grasos de cadena larga y ésteres metílicos de los alcoholes polivalentes, entre otros. Otra herramienta valiosa para la identificación y cuantificación de grupos funcionales que contienen carbono en los AH es la Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido (CPMAS^{13}CNMR). Además técnicas, UV-Vis, FTIR, Análisis Elemental y otras determinaciones analíticas, complementan el complejo análisis de los AH.

Considerando la importancia de los suelos Altoandinos de la microcuenca Santa Teresa (subcuenca río Las Piedras) como fuente de regulación hídrica que alimenta a la Cuenca del Río Cauca, y su importancia para el ciclo global del carbono, el objetivo de este trabajo es evaluar la influenia del cambio de uso de suelo en calidad de la MOS y en la composición química de los ácidos húmicos, mediante diferentes técnicas espectroscópicas, con el propósito de determinar su comportamiento químico, estimar el almacenamiento de C en su estructura y conocer su contribución a la mitigación del cambio climático.

1. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En ecosistemas Altoandinos de Colombia los suelos, son generalmente derivados de cenizas volcánicas, e importantes almacenadores y estabilizadores de carbono orgánico, por su alto contenido de materia orgánica, presencia de alofanos y fuerte acidez (Naafs, 2004; Nierop, 2005). La microcuenca Santa Teresa, ubicada sobre la subcuenca del río Piedras, afluente del río Cauca, forma parte de un reservorio estratégico conformado por trece microcuencas, humedales, y manantiales, cuya regulación hídrica tiene influencia en el municipio de Popayán; predominan las formas de montaña de escarpado relieve, donde actúan procesos de erosión natural. Sin embargo, en esta zona se está expandiendo la frontera agrícola y de pastoreo por razones de seguridad alimentaria, incremento de la explosión demográfica, y carencia de fertilidad de sus suelos manifestada en acidez extrema, fuerte deficiencia de fósforo, asociada a la adsorción sobre la fase coloidal del suelo, especialmente por alofanos (CRC, 2006). El cambio de uso de suelo en estas tierras afectaría la estabilidad y propiedades de los sustancias húmicas e implicaría a largo plazo pérdida de materia orgánica, disminuyendo su capacidad de almacenamiento de carbono.

Es imposible detener estos procesos, puesto que el incremento de la población y la falta de tierras agrícolas productivas en esta zona, obligan a sus moradores a buscar alternativas que permitan su subsistencia. La mejor solución sería proteger dichos bosques asegurando un manejo sostenible y proponer soluciones de prácticas adecuadas al cambio de uso de suelo y para ello es necesario primero conocer las propiedades de estos suelos y de su materia orgánica. Sin embargo, no existen estudios de la composición de la MOS, tampoco de la composición química de los AH que permita predecir su comportamiento frente al cambio de uso y manejo de suelo, además no se cuenta con datos de almacenamiento de C en este tipo de suelos.

Dado que Colombia hace parte del Convenio Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC) y que firmó el Protocolo de Kyoto, acepta el uso de sumideros de C para el cumplimiento de los compromisos obligatorios establecidos en dicho Protocolo. El término captura de carbono tal como se usa en el Protocolo de Kyoto no toma en consideración esas distinciones y es equivalente al término almacenamiento de cualquier forma de carbono. No obstante, la MOF es controlada por el aporte y manejo de residuos de cultivos, cobertura del suelo y clima. La agregación del suelo, su textura y mineralogía controlan la materia orgánica en macroagregados y por tanto, la labranza tiene un gran efecto sobre el tamaño de esos reservorios. Mientras que los reservorios correspondientes a las sustancias húmicas especialmente a los AH son menos afectados por factores agronómicos, pero sí por factores pedológicos (microagregación, composición de la arcilla). Siendo de esta manera más apropiado estudiar en el suelo el

almacenamiento de C en los AH moléculas condensadas de alto peso molecular que incluirían fijación de C estable (Robert, 2002).

1.1 HIPÓTESIS DE TRABAJO

En suelos Altoandinos de la subcuenca río Las Piedras el cambio de uso de suelo de bosque a pastura y cultivo influye en la calidad de la materia orgánica del suelo, afecta el almacenamiento de carbono y produce cambios en la composición química de los acidos húmicos alterando su mitigación al cambio climático.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 ANTECEDENTES DEL ÁREA EN ESTUDIO Y LA VEGETACIÓN

La subcuenca río Las Piedras se encuentra en una zona captadora de agua, ubicada al noreste de la ciudad de Popayán, capital del departamento del Cauca en la región Pacifico de Colombia y constituye la principal fuente de abastecimiento de agua para el Acueducto de la ciudad de Popayán. Posee 6.700 hectáreas y presenta los pisos térmicos páramo, frío y templado, que corresponde a las formaciones de bosque subandino y bosque andino. Dentro de la subcuenca se asientan 2 corregimientos (Las Piedras y Quintana), 9 veredas y 13 microcuencas (CRC, 2006).

En esta zona la deforestación ha afectado áreas extensas, el cambio de uso del suelo, ocasionado principalmente por el manejo de una ganadería extensiva poco tecnificada en tierras cuya potencialidad natural debe ser de uso forestal (Déficit de coberturas forestales en 3636.6 Hectáreas 54.28% del área), alteran el funcionamiento de los ecosistemas naturales y ponen en riesgo su sustentabilidad en el tiempo (Burbano y Silva, 2010; CRC, 2006; IGAC, 2009). El sistema de producción de ganadería extensiva utiliza áreas grandes para el pastoreo de un número pequeño de reses y es la principal actividad de producción en la zona, se desarrolla en ecosistemas de montaña y ocupa 4550 hectáreas equivalentes a un 67.91%. Las razas de ganado utilizadas son criollas cruzadas con normando y Holstein, sin mayor mejoramiento genético. Los potreros ocupan las áreas de vocación forestal (con grados de pendientes de 25 a 75 %) y no tienen ningún tipo de manejo a excepción de la limpieza y el cercado. Se presenta la expansión de la frontera agrícola a través del establecimiento de monocultivos y uso indiscriminado de agroquímicos y la implantación de praderas con pastos nativos como la grama (*Cynodon dactylon*) y el kikuyo (*Pennisetum clandestinum*) (IGAC, 2009). Se observan especies de flora como el granizo (*Hedyosmum sp.*) y el tuno (*Miconia sp.*).

La microcuenca Santa Teresa zona específica de la subcuenca donde se realizó el estudio, está formada por bosque andino, caracterizado por tener alta nubosidad y niebla densa que ayuda a mantener una alta humedad ambiental. Los árboles son pequeños en altura, poseen hojas pequeñas, troncos y ramas delgados, todo esto en respuesta a las condiciones ambientales y climáticas. Esta área ha sufrido intervenciones de carácter antrópico que generan consecuencias para la protección y la regulación de los nacimientos y las corrientes de agua que conforman la subcuenca hidrográfica del río Las Piedras. La vegetación dominante está integrada principalmente por especies como el motilón *(Freziera canescens)* (Foto 1. Anexo A) y en menor proporción encenillo (*Weinmannia tomentosa*) (Foto

2. Anexo A) *y* Quina (*Cinchona pubescens*) (Foto 3. Anexo A). Sus areas de bosque están cubiertas por briofitas y hojarasca (Foto 4 y 5. Anexo A). La variedad de pastos predominante es kikuyo (*Pennisetum clandestinum*)**.** El área agrícola es poco tecnificada, con labranza conservacionista y gran parte de esta es de subsistencia. Las actividades pecuarias se realizan en pastos con labranza cero para ganadería extensiva (CRC, 2002; IGAC, 2009). Este sistema productivo de expansión agrícola y de pastoreo tiene a largo plazo serios efectos en la transformación de los ecosistemas naturales, principalmente los bosques. Con el cambio de uso de los bosques, han desaparecido especies animales y vegetales, se ha perdido la diversidad biológica de la región debido a la pérdida de los hábitats naturales (CRC, 2002). El sobrepastoreo y la ubicación de la ganadería y la agricultura en suelos con fuertes pendientes favorecen la degradación progresiva del suelo a causa de la erosión e imposibilitan los procesos de sucesión natural del bosque. Este proceso se agudiza en el último trimestre del año, por aumento de lluvias en la zona, lo que genera acumulación de agua y produce un lavado continuo por escorrentía y filtraciones hacia capas profundas del suelo (CRC, 2002).

Con base en las experiencias e investigaciones la FAO recomienda que para lograr una buena regulación de caudales y unas condiciones hidrológicas buenas de los suelos por la cobertura vegetal en las cuencas hidrográficas, se debe conservar el 35% del área en bosques, 25% para agua y 10% para fauna y flora. Para el caso de la Subcuenca del río las Piedras, el valor a conservar sería de 2280 hectáreas, sin embargo al año 2006 en la subcuenca se encontró un déficit de cobertura forestal de1203.77 hectáreas (CRC, 2006).

2.2 SUELOS ALTO ANDINOS

Todos los animales, plantas y demás seres tejen una trama de vida que se delimita de acuerdo con formaciones vegetales, climas, cambios de temperatura, tipo de suelo, lluvia y altura, cada uno tiene funciones que le definen, una forma privilegiada y única al paisaje. Tanto desde el punto de vista climático, geológico, edáfico e hídrico, como teniendo en cuenta las regiones naturales, formaciones vegetales, provincias biogeográficas y zonas de vida entre otros. Para definir las características de estas áreas existen metodologías con diversos criterios que permiten identificarlas, como lo son: condiciones bioclimáticas y formas de vida, que permiten clasificarlas haciendo énfasis en la ubicación en pisos térmicos. Los ecosistemas alto andinos se caracterizan por estar ubicados entre 2800 y 3200 msnm (CRC, 2002), correspondiente a bosques nublados productores de agua.

De acuerdo con lo señalado, la importancia de los bosques alto andinos radica en que son ambientes de alta energía y abundancia de agua, en forma de

humedales y complejas redes hídricas que drenan hacia las partes medias y bajas de las cuencas. Estos ecosistemas controlan en gran parte el microclima del territorio donde se encuentran, como resultado de la captura de la humedad adicional de la niebla que pasa entre el dosel y las ramas, la disminución de la radiación solar hacia la superficie del bosque, la baja velocidad del viento dentro de los bosques, la abundancia de epífitas en las ramas y en el tronco de los árboles, y la presencia de una capa gruesa de musgo en el suelo, la misma que captura el agua de la precipitación y la libera lentamente durante los períodos sin lluvia (Tobon, 2009).
Los suelos en los ecosistemas alto andinos son generalmente derivados de cenizas volcánicas, son Andisoles, caracterizados por un alto contenido de materia orgánica que confiere a los suelos de los bosques andinos unas propiedades físicas e hidráulicas especiales, como son baja densidad aparente, alta porosidad, alta capacidad de infiltración, alta capacidad de retención de humedad y alta conductividad hidráulica. Estas propiedades hidrofísicas del suelo otorgan a estos ecosistemas una alta capacidad de regulación hídrica en la cuenca donde se encuentran (Tobon, 2009).

2.3 ANDISOLES

El concepto central de un Andisol es el de un suelo desarrollado en eyecciones volcánicas (como ceniza volcánica, piedra pómez, cenizas y lava) y / o en materiales volcaniclásticos, la fracción coloidal está dominada por minerales de orden de rango corto o complejos Al-humus. Bajo ciertas condiciones ambientales, meteorización de aluminosilicatos primarios en material parental de origen no volcánico también puede conducir a la formación de minerales de orden de rango corto. Algunos de estos suelos también se incluyen en Andisoles (Soil Survey Staff, 2010). Los procesos dominantes en la mayoría de los Andisoles son meteorización y transformación mineral. La translocación dentro de los suelos y la acumulación de los compuestos translocados son normalmente mínimas. La acumulación de materia orgánica, complejado con aluminio, sin embargo, es característico de los Andisoles, en algunos regímenes.

La meteorización de los alumino-silicatos primarios sólo ha avanzado hasta el punto de formación de minerales de orden de rango corto, como alofano, imogolita y ferrihidrita. Esta situación ha sido percibida como una etapa en la transición de no meteorizado a más meteorizado característico del material volcánico de algunos otros órdenes de suelo. Bajo ciertas condiciones, los minerales de orden de rango corto logran una estabilidad que les permite persistir con poco o solo muy baja alteración durante largos períodos.

Los Andisoles pueden tener cualquier epipedón diagnóstico, siempre que los requisitos mínimos se cumplan para el orden en y / o bajo el epipedón. También

pueden tener cualquier régimenes de humedad y temperatura. Ellos pueden ocupar cualquier posición en el paisaje y pueden ocurrir a cualquier altitud. Los Andisoles tienen propiedades de suelo ándicas en un 60 por ciento, sobre la capa en la parte superior de los suelos. Los suelos son considerados Andisoles si se cumplen los criterios para el espesor y la posición de las capas Andic, independientemente de la naturaleza del material o de los horizontes subyacentes (Soil Survey Staff, 1999).

Los Andisoles cubren entre el 0,76%-0,84% de la superficie terrestre del mundo y típicamente están asociados con la erosión de los últimos depósitos de cenizas volcánicas en climas húmedos y templados. Los Andisoles se encuentran principalmente en áreas de montaña o en ambientes tropicales. Ellos usualmente tienen una secuencia de horizonte Ah-Bw-C. El horizonte Ah es de color oscuro y normalmente con acumulación de materia orgánica estabilizada por Aluminio. El horizonte B es usualmente dominado por silicato de aluminio amorfo (alofano, imogolita) (Breemen y Buurman, 2003). Estos suelos son dominados por alofanos (silicatos de aluminio amorfos) o complejos Al-humus y por la conservación de amorfos o pools de estructuras cristalinas minerales bajo condiciones húmicas, pero también pueden ser formados por rocas resistentes a la intemperie tales como anfibolitas, arcosas, etc. Aunque su contribución es pequeña en el mundo, son importantes para el ciclo global del carbono, debido a su capacidad para estabilizar grandes cantidades de carbono orgánico durante miles de años (Naafs, 2004).

2.3.1 Formación y mineralogía de los Andisoles. Los Andisoles se forman por rápida meteorización de materiales resistentes a la intemperie y cuando los productos de meteorización solubles se remueven prontamente del suelo. En orden descendente de resistencia los constituyentes comunes en los depósitos volcánicos son cristal de color, cristal blanco, olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$), plagioclasas $(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$), piroxenos $XY(Si,Al)_2O_6$, donde "X" representa Ca, Na, Fe^{+2}, Mg ó más raramente Zn, Mn, Li, e "Y" representa iones de menor tamaño como elCr, Al, Fe^{+3}, Mg, Mn, Sc, Ti, Va, y anfíboles ($Ca_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$). La meteorización de estos materiales produce altas concentraciones de Ca, Mg, Al, Fe y silica en solución, lo que genera soluciones sobresaturadas con respecto a los minerales de baja solubilidad y no hay suficiente tiempo para su disposición en la estructura cristalina, como resultado el Fe, Al y Si precipitan como componentes amorfos en alofano, imogolita, ópalo y ferrihidrita. Parte de los compuestos disueltos H_4SiO_4 y cationes básicos disueltos son removidos con el agua de drenaje junto con HCO_3^-. La presencia de HCO_3^- muestra que el agente atmosférico es el CO_2 y que el pH se encuentra por encima de 5, lo que favorece la movilidad de la silica que se elimina del perfil del suelo, permaneciendo los silicatos amorfos de Fe y Al.

Volcanes muy activos producen altas cantidades de gases de azufre y HCl, los cuales se combinan con agua para formar ácidos fuertes. Por lo tanto, las primeras etapas de meteorización de cenizas volcánicas cerca de un cráter activo, pueden estar influenciadas por estos ácidos fuertes, originando un pH inferior a 5 (Breemen y Buurman, 2003).

Las propiedades de los Andisoles están relacionadas con factores de estado como: material parental, organismos, clima, topografía, y el tiempo para el control de génesis, comportamiento de los ecosistemas y sus suelos (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

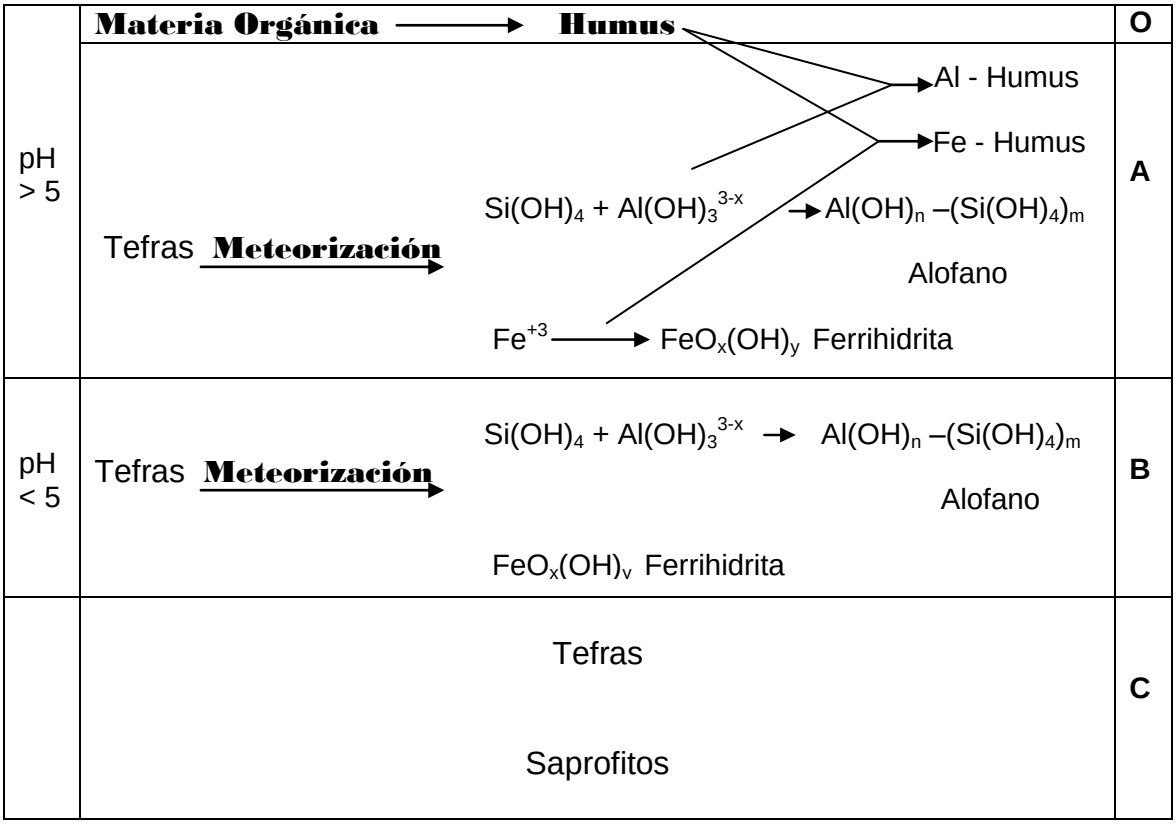
- **Material parental**. La génesis de Andisoles está fuertemente influenciada por las propiedades del material parental, especialmente las propiedades químicas, mineralógicas, textura y características de deposición. La rata de meteorización química en tefras es a menudo determinada por la cantidad de arcillas formadas. Zapata (2006) esquematiza químicamente el proceso de formación de Andisoles a partir de las tefras y otros materiales con contenidos importantes de vidrio volcanico (Figura 1). Los Andisoles tienen cantidades significativas de minerales no cristalinos como alofano, imogolita, ferrihidrita y/o complejos de Al-humus. Estos suelos deben cumplir al menos las siguientes caracteristicas andicas: Densidad aparente menor de 0.9 Mgm^{-3}, el porcentaje de Al mas la mitad del porcentaje de Fe extraidos con oxalato acido de amonio debe ser igual o mayor de 2 y retener fosfatos en mas de un 85%. Estas características solo se dan en aquellos suelos que, generalmente, tienen como material parental la ceniza volcanica y han tenido un ambiente de meteorización que favorece la formación de aluminosilicatos sin ordenamiento cristalino y una materia orgánica que permite un proceso de complejación del hierro y del aluminio y la consecuente formación de compuestos organo minerales. La cinética de disolución de las tetras es alta debido a la gran superficie específica de estos materiales y lleva a que la solución del suelo se enriquezca rapidamente con los iones de Si, Fe y Al liberados en el proceso de meteorización.

Las altas concentraciones de $Si(OH)_4$ y $Al(OH)_x^{3-x}$ facilitan la formacion de formas metaestables de aluminosilicatos no cristalinos que se acumulan en el suelo dando origen a alofano e imogolita y a pH mayores de 5 predomina la forma $Al(OH)_x^{3-x}$ (Zapata, 2006). El alofano SiO_2/Al_2O_3 tiene una composición química muy variable, alta CIC (150 cmol/kg) en soluciones neutras o débilmente alcalinas, pero esta propiedad depende del pH. Su presencia en los suelos genera alta retención de humedad y fijación de oxianiones como fosfatos y boratos (Silva, 2000).

El alofano e imogolita constituyen las arcillas más importantes en los Andisoles. El Alofano consiste de partículas esféricas huecas, con diámetros irregulares

exteriores de 3,5 a 5 nm y un espesor de pared de 0.7-1 nm. Mediciones del área de superficie específica van desde 581 m^2 g^{-1} por nitrógeno a 77 K a 700-1100 m^2 g^{-1} por adsorción de etilenglicol monoetil éter. El Alófano muestra una serie de concentraciones de Al y Si a partir de una relación atómica Al: Si de 1: 1 a 2: 1. Alofanos con proporciones atómicas Al: Si menos de 1: 1 y mayor que 2: 1 puede estar presente en la naturaleza, pero estas fases no se han aislado y caracterizado. Basándose en la relación atómica variable de Al: Si, los alofanos puede ser divididos en dos miembros finales, ricos en Al (Al: Si = 2: 1) y alofanos ricos en Si (Al: Si = 1: 1). Los alofanos ricos en Al son considerados fragmentos que tienen la misma disposición atomica y composición química de la estructura de la imogolita en un rango corto (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

Figura 1. Proceso de Andolización en el suelo



Zapata, 2006

La presencia de humus en el suelo facilita la complejacion del Al^{+3} y del Fe^{+3} formando quelatos de estos cationes. La formacion de estos quelatos esta relacionada igualmente con el pH, a valores de pH menores de 5 los grupos acidos del humus compiten con el $Si(OH)_4$ por el Al^{+3} impidiendo la formacion de

alofano e imogolita y formando complejos de Al, el silicio que queda presente en la solucion precipita como opalo (Zapata, 2006).

- **Organismos**. Los efectos de los organismos, especialmente plantas y seres humanos, en la formación y propiedades de Andisoles revisten gran importancia. La vegetación se recupera rápidamente en los depósitos de tefra porque las propiedades físicas y químicas son favorables para el crecimiento de las plantas, que a su vez facilita el desarrollo del suelo. Se han observado relaciones biosecuenciales entre Andisoles y vegetación de árboles y pastos. Por ejemplo, el pasto de pampas japonesa (*Miscanthus sinensis*) contribuye en gran medida a la formación de epipedones muy oscuros, ricos en humus o melánicos en Andisoles. Los seres humanos alteran los Andisoles de diversas maneras y con frecuencia crean nuevas suelos cuando se practica la agricultura intensiva (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

- **Clima**. La formación de Andisoles está fuertemente controlada por factores climaticos y su importancia es reconocida en todos los subordenes excepto Aquands and Vitrands. Una estrecha relación entre Andisoles y el clima es reconocida para los niveles gran grupo y subgrupo. Por ejemplo, todos los Torrands formados bajo un régimen de humedad arídico se consideran vítricas y se establecen sólo un gran grupo y seis subgrupos. Por el contrario, los Udands tienen seis gran grupos y muchos subgrupos (Soil Survey Staff, 1990, 1992). El Clima tiene componentes diferentes como temperatura, precipitacion, evaporacion, evapotranspiracion, humedad, duracion, estaciones, etc. Generalmente la integración de todos estos componentes contribuye a la formación del suelo; sin embargo, la temperatura y las precipitaciones tienen un poder de control sobre la formación y las propiedades de los Andisoles, porque la velocidad de meteorización en tefras incrementa con la temperatura en Andisoles en el régimen de humedad udico. Mientras que la velocidad de meteorización química en el suelo disminuye con la disminución en la humedad y lixiviación del suelo.

2.3.2 Clasificación Taxonómica de los Andisoles. Para profundizar en la clasificación Taxonómica de suelos, se debe tener en cuenta la esencia de las diferentes escuelas que han surgido en el devenir de esta disciplina y se fundamentan en (IGAC, 1995):

- Los factores formadores y, posteriormente, en los procesos evolutivos que ellos desencadenan.
- Los procesos formadores plasmados en horizontes morfogenéticos.
- Los horizontes diagnósticos, como marcas cuantificadas producidas por los procesos de formación de los suelos.

La FAO (1988) tendiente a establecer el Mapa de Suelos del Mundo, clasificó los suelos a través de sus características diferenciantes y no a través de los factores que los han formado. Considera que las unidades de suelos tienen propiedades medibles y observables y que los horizontes diagnósticos se forman a partir de características diferentes. Clasifico los *Andosoles* como una subclase (Subunidad) dentro de la clase "Suelos poco diferenciados humiferos y desaturados (Perfil A/C)" y los define como suelos formados por transformación de materiales altos en vidrio volcánico y con horizontes superficiales oscuros. Estos suelos cumplen las propiedades Andicas.

En Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1975) se clasifica los *Andepts* exclusivamente con base en datos de suelos de cenizas volcánicas de Hawaii, occidente de los Estados Unidos, y Alaska. Este sistema de clasificación presenta limitaciones en un sentido estricto para los propósitos internacionales, por lo cual la propuesta original de Smith (1978) base para el **Keys to Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1992)** conocida ampliamente como la propuesta *Andisol*, desarrollada a través de experiencias colectivas y esfuerzos de los miembros del Comité Internacional para la Clasificación de los Andisoles (ICOMAND), propuso que el suborden *Andept* fuera reevaluado para que sea aplicable a nivel internacional. Esta propuesta *Andisol* desarrolló los fundamentos para el establecimiento de un nuevo orden llamado *Andisoles*. La propuesta esboza varios criterios importantes necesarios para la reclasificación de suelos derivados de cenizas volcánicas (Soil Survey Staff, 1992). Esta clasificación actual de *Andisoles* introducida en Keys to Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1990, 1992) es el sistema más ampliamente usado para la clasificación internacional de suelos de ceniza volcánica y considera principalmente: Elevar el suborden de *Andepts* a orden creando un nuevo orden, *Andisol, i*ntroducir regímenes de humedad y temperatura del suelo para definir subordenes de Andisoles y propone la definicion de subgrupos *typic* para los gran grupos. Se considera en este sistema el orden de "*Andisoles*" en lugar de "*Andosoles*" (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

El concepto central y propiedades de *Andisoles* en la propuesto *Andisol* Smith (1978), se define como un suelo desarrollado en cenizas volcánicas, piedra pómez, cenizas y otras eyecciones volcánicas o en materiales volcaniclasticos. Estos suelos tienen un complejo de intercambio que es dominado por compuestos amorfos a rayos X de Al, Si, y humus, o una matriz dominada por el vidrio, y tiene uno o más horizontes diagnosticos que no sean un epipedón ocrico. Smith (1978) considera como propiedades importantes de los *Andisoles* la abundancia de arcillas amorfas con una baja carga permanente y una alta carga dependiente del pH, ausencia de toxicidad de aluminio, alta fijación de fosfato y retención de agua, alto contenido de carbono orgánico; baja densidad aparente, propiedades únicas de ingeniería, etc. La clasificación de subordenes y gran grupos de *Andisoles* establecida por la Soil Survey Staff (1992) se muestra en la Tabla 1.

Los ***Udands*** con régimen de humedad údico son los más ampliamente usados para la agricultura, su velocidad de meteorización es rápida y estan formados en abundancia de materiales no cristalinos. El régimen de humedad údico es común para los suelos de climas húmedos que tienen bien distribuidas las lluvias; tienen además lluvias en verano pero la cantidad de humedad almacenada es aproximadamente igual, o excede la cantidad de evotranspiración; o tiene adecuadas lluvias en invierno para recargar los suelos, y veranos fugaces, como en areas costeras.

El régimen de humedad extremadamente húmedo se llama perúdico (L. per, todo en el tiempo, y L. udus, húmedo). Son suelos de climas donde la precipitación excede las evotranspiraciones todos los meses normales del año, la tensión de humedad raramente alcanza 100 KPa en la sección de control de humedad del suelo. El agua se mueve a través del suelo en todos los meses, cuando no se congela (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

Tabla 1. Subordenes y gran grupos en Keys to Soil Taxonomy

Suborden	Gran grupo
Aquands	Cryaquands Placaquands Duraquands Vitraquands Melanaquands Epiaquands Endoaquands
Cryands	Gelicryands Melanocryands Fulvicryands Hydrocryands Vitricryands Haplocryands
Torrands	Vitritorrands
Xerands	Vitrixerands Melanoxerands Haploxerands
Vitrands	Ustivitrands Udivitrands
Ustands	Durustands Haplustands
Udands	Placudands Durudands Melanudands Fulvudands Hydrudands ***Hapludands***

(Soil Survey Staff, 1992) (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

Los subgrupos adoptados en Keys to Soil Taxonomy para el Gran grupo de ***Hapludands*** se muestran en la Tabla 2 y se clasifican de acuerdo a la importancia relativa de cada característica en el contexto particular.

Tabla 2. Subgrupos de Melanudands y Hapludands en Keys to Soil Taxonomy

Gran Grupo	Subgrupo
Hapludands	Lithic
	Petroferric
	Anthraquic
	Aquic Duric
	Duric
	Alic
	Aquic
	Acrudoxic Hydric
	Acrudoxic Thaptic
	Acrudoxic Ultic
	Acrudoxic
	Vitric
	Hydric Thaptic
	Hydric
	Eutric Thaptic
	Thaptic
	Eutric
	Oxic
	Ultic
	Alfic
	Typic

(Soil Survey Staff, 1992) (Shoji, Nanzyo y Dahlgren, 1993).

2.4 EL CICLO GLOBAL DEL CARBONO

La dinámica del ecosistema terrestre depende de las interacciones entre los ciclos biogeoquímicos, particularmente el ciclo del carbono, ciclo de nutrientes y el ciclo hidrológico, que pueden ser modificados por actividades humanas. En el ciclo del carbono juega un papel importante el carbono retenido en la biomasa viva, materia orgánica descompuesta y en el suelo. El carbono es intercambiado naturalmente entre esos sistemas y la atmosfera, a través de diferentes procesos como la fotosíntesis, la respiración, descomposición y combustión (IPCC, 2000).

Los mayores depósitos de carbono se encuentran en los sedimentos, océanos, combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) y en la materia orgánica del suelo. Las plantas al crecer también fijan y almacenan carbono. Si el sistema

global está en un estado de equilibrio dinámico, la concentración de CO_2 en la atmósfera permanece constante. El carbono, principalmente en forma de CO_2, se intercambia mediante procesos naturales entre la atmósfera, la vegetación terrestre, y la hidrósfera. Este ciclo se lleva a cabo por la fotosíntesis en plantas, respiración en organismos, y por la disolución de CO_2 en el agua. Estos procesos dependen de factores climáticos como temperatura y precipitación, por lo que entre otras cosas, los cambios estacionales influyen en las concentraciones de CO_2. Los efectos de la fertilización debidos al dióxido de carbono y al nitrógeno influyen también en la fotosíntesis. En condiciones naturales, sin intervenciones antropogénicas como la quema de combustibles fósiles, el carbono se movería en un ciclo natural que estaría en equilibrio (Robert, 2002).

2.4.1 Almacenamiento de carbono. Las actividades humanas como el uso de la tierra, el cambio de uso de suelo, y la silvicultura entre otras, cambian las reservas de carbono en los pools de carbono produciéndose un intercambio entre ellos y la atmosfera.

De 1850 a 1998, aproximadamente 270 Gt de carbono han sido emitidas como CO_2 a la atmosfera producto de combustibles fósiles y producción de cemento, 136 Gt de carbono como resultado del cambio de uso de suelo predominantemente de ecosistemas forestales, incrementando en la atmosfera el contenido de CO_2 a 176 Gt C. La concentración atmosférica ha aumentado de 285 a 366 ppm (~28%), y cerca de un 43% del total de las emisiones han sido retenidas en la atmosfera y 230 Gt C en cantidades iguales por el océano y el ecosistema terrestre (IPCC, 2000).

Por lo general, en los bosques naturales el carbono del suelo está en equilibrio, pero tan pronto como ocurre la deforestación o la reforestación, ese equilibrio es afectado. Actualmente, se estima que cada año son deforestadas entre 15 y 17 millones de hectáreas, sobre todo en los trópicos y que muy a menudo parte del carbono orgánico se pierde dando lugar a una considerable emisión de CO_2. Por lo tanto, donde la deforestación no puede ser detenida, es necesario un manejo correcto para minimizar las pérdidas de carbono.

Los sistemas de uso de la tierra en las corrientes décadas apuntan al rol y la capacidad de los sistemas para secuestrar carbono atmosférico (CO_2). Varios países han adoptado mecanismos de desarrollo de limpieza en un esfuerzo para reducir el efecto del calentamiento global. Uno de los propósitos es incrementar la capacidad de ecosistemas tropicales para secuestrar CO_2 atmosférico, en regiones tropicales donde la degradación y pérdida de ecosistemas de bosque resulta en el incremento de emisiones de CO_2 y la disminución de secuestro de carbono (Budiadi y Ishii, 2010). Estudios recientes han mostrado que los sistemas agroforestales tienen potencial para secuestrar grandes cantidades de carbono comparado con sistemas tradicionales de cultivo (Gupta *et al*., 2009; Kaonga y

Bayliss-Smith, 2009; Takimoto, Nair y Nair, 2009). Sin embargo en sistemas agroforestales tropicales la productividad puede declinar como resultado de la continua remoción de la biomasa de plantas que elimina nutrientes y disminuye la fertilidad del suelo, por ello es importante el manejo apropiado del ciclo de los nutrientes en estos sistemas (Amezquita, 1992; Budiadi y Ishii, 2010).

El carbono orgánico (Corg) en el suelo de tierras de cultivo generalmente es más bajo que en aquellas de bosques y pastizales naturales; por ello, la conversión a cultivos usualmente conduce a disminución del Corg, mientras que la conversión opuesta, produce incremento en el Corg del medio edáfico (Avila, Martínez y Leiva, 2012). Martínez *et al*., (2008) encontraron que el cambio de cobertura de bosque a actividad agrícola acentúa el riesgo de erosión y reduce aproximadamente el 50% del Corg del suelo en los primeros 5 cm de profundidad. Guo y Gifford (2002) mostraron disminuciones de hasta el 59% en el contenido de carbono orgánico del suelo al pasar de pastos a tierra de cultivo, e incrementos hasta del 53% al cambiar el uso de cultivo a bosque secundario. Así, se puede lograr un almacenamiento adicional de Corg en el suelo mejorando algunos de los sistemas de manejo de cultivos y a partir de la transformación de ciertos sectores de cultivo en ecosistemas de bosque o pastizales (Avila, Martínez y Leiva, 2012).

2.4.2 Relación suelo, ciclo del carbono y calentamiento global. El suelo es un recurso viviente, dinámico y no renovable, cuya condición y funcionamiento es vital para la producción de alimentos, y para el mantenimiento de la calidad ambiental local, regional y global. Los procesos de descomposición y respiración que suceden en él tienen un papel importante para el mantenimiento del balance entre la producción y el consumo del CO_2 de la biósfera, tanto al reciclar el C atmosférico que está en forma de CO_2 como en la formación de la materia orgánica, la cual es reservorio no solo del C atmosférico sino de otros elementos. Las etapas esenciales de los ciclos globales del agua, C, N, P y S suceden en el suelo, la velocidad del ciclaje y la disponibilidad de estos elementos están siendo alteradas continuamente por las diferentes formas de vida y por la constante búsqueda de fuentes de alimento y energía (Balesdent, Chenu y Balabane, 2000). Así, el suelo no sólo es la base para la agricultura y para los diferentes ecosistemas, sino que además de él depende toda la vida del planeta. Las prácticas de manejo convencionales como el arado, los patrones de cultivo y el uso de plaguicidas y fertilizantes han tenido influencia sobre la calidad del agua y de la atmósfera, ya que han generado cambios en la capacidad del suelo para producir y consumir gases como CO_2, óxido nitroso y metano. Además, el manejo convencional ha promovido la pérdida de la materia orgánica, reduciendo la fertilidad, la capacidad de campo y la estabilidad estructural, esto ha incrementado la erosión y el CO_2 atmosférico; por consiguiente, las prácticas agrícolas convencionales han contribuido al calentamiento global. Los niveles elevados de gases asociados al efecto invernadero y las alteraciones en los ciclos

hidrológicos han producido cambios en el clima global y la reducción del ozono. Para afrontar esta amenaza se requiere comprender cómo el manejo del suelo está afectando sus procesos y por otra parte, plantear alternativas de uso que mantengan tanto la calidad ambiental como la eficiencia, es decir, alternativas sostenibles (Haider y Schaffer, 2009).

El protocolo de Kyoto sobre el Cambio Climático se desarrolló como un intento de enfrentar y comenzar a reducir las concentraciones crecientes de CO_2. Acepta el uso de ciertos sumideros de carbono para el cumplimiento de los compromisos obligatorios asumidos por los países. En el Artículo 3.3 se establece que sólo aquellos sumideros relacionados con actividades de "forestación, reforestación y deforestación" y que hayan sido inducidos directamente por actividades humanas posteriores a 1990, son elegibles. Reconoce que el mal uso de los suelos contribuye a las emisiones netas de carbono hacia la atmósfera, incrementando de esta manera el efecto del calentamiento global y la degradación de este recurso (Zambrano, Franquis y Infante, 2004).

El sobrepastoreo de las tierras dedicadas a ganadería es una de las principales causas de la degradación, especialmente en zonas subhúmedas, semiáridas o áridas donde predominan las pasturas. El manejo con fuego es otro método utilizado para controlar las especies leñosas pero la quema de bosques nativos en su mayoría de veces se hace para aumentar las tierras destinadas a la agricultura o al pastoreo, lo que involucra pérdidas de carbono vegetal hacia la atmósfera (Balesdent, Chenu y Balabane, 2009).

Cuando los bosques nativos son destinados a tierras para pastoreo, la emisión de metano por el ganado hace que se incrementen los niveles de carbono en la atmosfera; también se generan problemas adicionales pues el sobrepastoreo es la principal causa de degradación de suelos pero los mecanismos que la causan son muy variables. En las áreas tropicales estas prácticas favorecen la compactación del suelo y las inundaciones; en las zonas áridas provoca principalmente una disminución en la cobertura del suelo y la consecuente erosión hídrica o eólica y desertificación (Robert, 2002).

2.5 MATERIA ORGANICA

El suelo recibe una gran cantidad de restos orgánicos de distinto origen, entre éstos, de plantas superiores que llegan al suelo de dos maneras: se depositan en la superficie (hojas, ramas, flores, frutos) o quedan directamente en la masa del suelo (raíces al morir). Otras dos fuentes importantes son el plasma microbiano y los restos de la fauna habitante del suelo (Meléndez, 2003).

La materia orgánica del suelo (MOS) se define como “La fracción orgánica del suelo que incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo y sustancias producidas por los habitantes del suelo”. En esta definición, el concepto de materia orgánica es una categoría muy amplia que incluye tanto materiales muy poco alterados como aquellos otros que si han experimentado profundos cambios en el suelo. La MOS influye en las propiedades físicas químicas y biológicas (Kumada, 1987; Haider y Schaffer, 2009) provee las condiciones físicas para mejorar la agregación, aireación y retención de agua, creando así un ambiente favorable para el crecimiento de las raíces. Los residuos orgánicos, de cualquier naturaleza, llegan o están en el suelo y en su superficie o dentro de él inician un proceso de mineralización, lento o rápido, en función de sus características climáticas y pedológicas (Ussiri y Johnson, 2003; Kumada, 1987).

En la mineralización, los residuos sufren un proceso de degradación hasta los componentes elementales de las proteínas, carbohidratos y otros, los productos resultantes pueden ser objeto de nuevos procesos de resíntesis y polimerización, dando lugar a nuevos agregados químicos, las SH que constituyen el componente más importante de los suelos y posee características específicas; este proceso recibe el nombre de humificación (Robert, 2002; Haider y Schaffer, 2009) .

En el proceso de humificación en ecosistemas terrestres son factores esenciales la cantidad y calidad de los residuos vegetales. Componentes importantes como los hongos consisten principalmente de heteropolisacaridos, lípidos y melaninas. Las bacterias en su pared celular contienen peptidoglucanos (mureína), además componentes como lipopolisacáridos y biomacromoleculas alifáticas las cuales pueden servir como precursores de componentes alifáticos de la MOS (Kogel-knabgner, 2002).

Existe una gran diferencia entre la materia orgánica fresca (MOF) y la materia orgánica humificada (MOH), siendo esta última un producto de descomposición parcial de la materia orgánica fresca con posterior síntesis, compuesta por diferentes sustancias húmicas. El concepto sobre el humus según Zapata (2006), es aplicado a compuestos que se forman en el suelo, por procesos pedogenéticos, colectivamente llamados humificación y producen una mezcla de sustancias que tienen una alta resistencia al posterior ataque microbiano, son completamente diferentes a cualquier sustancia vegetal o animal. Este componente, de color negro oscuro, de la fase coloidal del suelo juega un papel significativo en la formación y estabilización de los agregados, control de la acidez, reciclaje de elementos nutritivos, desintoxicación de compuestos peligrosos que llegan al suelo y en su fertilidad. Cuando los materiales precursores del humus del suelo desaparecen, se forman compuestos de baja condensación molecular que afectan la formación de complejos estables, lo que lleva a la destrucción de los

agregados del suelo. Esto se ve reflejado en resultados obtenidos por Bongiovanni y Lobartini (2006), donde los contenidos de C variaron con el tamaño de las partículas formadas en el suelo, encontrando también que el tipo de cultivo y el manejo afectan la concentración de AH y AF en el suelo.

La cantidad y el tipo de materia orgánica del suelo (MOS), influyen en casi todas las propiedades que contribuyen a la calidad del suelo y ha sido señalada como un indicador importante de su fertilidad y productividad, debido a su papel crucial en las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Favorece la macro y microagregación y por tanto afecta las relaciones agua/aire del suelo, actúa como fuente y sumidero de nutrientes y disminuye la disponibilidad de elementos tóxicos por su efecto quelatante, modifica la eficacia y destino de los pesticidas aplicados, suministra alta CIC y capacidad buffer al suelo, entre otros. Las diferentes fracciones de la MOS pueden cambiar dependiendo del uso del suelo y han sido usadas como indicadores de la sostenibilidad de los agroecosistemas. Las asociadas con los pools activo y lento están más estrechamente ligadas y reflejan las prácticas de manejo, determinan la respuesta del suelo a la labranza, son de rápida descomposición por parte de los microorganismos del suelo, representan un reservorio a corto plazo de nutrientes e influyen en la respuesta de los microorganismos a las entradas de residuos al suelo; la utilidad de estas fracciones como indicador de la calidad de la MOS está ligada a esta respuesta. Las fracciones más recalcitrantes, pools estable o pasivo, tienen mayor influencia en el secuestro de carbono, en la capacidad de retención de agua y nutrientes, en las propiedades físicas químicas y biológicas del suelo, sirve como filtro ambiental y ejercen una acción a más largo plazo, son poco afectadas por las prácticas de manejo como la fertilización (Lozano *et al*., 2011).

La calidad de la MO del suelo depende de su madurez, medida de acuerdo al grado de humificación, determinado mediante diferentes parámetros, entre los cuales se consideran: cantidad de MOH, el grado de humificación (%)GH = (AF + AH / CEx) x 100, índice de humificación IH = MOF / (AF + AH), tasa de humificación (%) TH = (AF + AH / COT) x 100, relación CAF /CAH, grado de polimerización GP = AH / AF, relación de humificación (%) RH = (CEx / COT) x 100, Ácidos húmicos (%) AH: CAH/CMOH y relación E_4/E_6 (relación de absorbancia medida longitudes de onda de 465 nm y 665 nm) (Acosta, Paolini y Benítez, 2001; Armado, Contreras y García, 2009; Mosquera y Bravo, 2006, Mosquera, Bravo y Hansen, 2007).

En el suelo las SH contribuyen a la estabilidad estructural, retención de agua e influencian muchos procesos bioquímicos y ambientales, se unen a metales por tres razones principales: suministro de nutrientes a las plantas, secuestro de metales tóxicos por los suelos y transporte de radionucleidos de los sitios de desechos nucleares por el agua. Participan en la regulación de las interacciones de metales incluyendo procesos de adsorción/desorción y dependiendo de los parámetros geoquímicos las SH pueden actuar como barreras geoquímicas o

contribuir a la migración no retardada de metales (Ghabbour y Davies, 2005). Las SH retienen contaminantes de tipo orgánico e inorgánico afectando su movilidad, biodisponibilidad, degradación y fitotoxicidad en los suelos (Senesi, Dorazio y Ricca, 2003).

2.5.1 Fraccionamiento de la materia orgánica. La MOS puede separarse en MOH y MOF, a través de técnicas físicas de fraccionamiento por densidad, o por tamaño de partícula (Ruiperéz *et al*., 2004). El fraccionamiento de la MOS permite obtener información sobre su función en el suelo y las fracciones aisladas físicamente varían en contenido y composición de acuerdo al sistema de producción utilizado. Por ello son útiles como indicadores sensibles para evaluar el efecto de la producción sobre la calidad de la MOS, para aclarar procesos del suelo y mecanismos que influyen en el almacenamiento de carbono orgánico. En sistemas menos alterados aumenta la agregación y los materiales orgánicos dentro de los agregados del suelo (microagregados) tienen niveles de descomposición más bajos que los situados fuera de los agregados (Six *et al*., 2003). Las propiedades del suelo dependen más de la cantidad de materia orgánica acumulada en las diferentes fracciones de tamaño que del contenido de la MOS. Así, la cantidad de macroagregados aumenta cuando se incrementa la cantidad de materia orgánica fresca (MOF) (residuos orgánicos recientemente acumulados) y los microagregados del suelo se mejoran con la cantidad de MOH de tamaño fino. Es importante la asociación de las diferentes fracciones del suelo con la arcilla para la protección física y estabilidad de la MOS.

2.5.2 Formación de las sustancias húmicas. Stevenson (1994) explica tres vías para la formación de las sustancias húmicas:

- Los compuestos amino de síntesis microbial reaccionan con las ligninas modificadas.
- Los polifenoles oxidados a quinonas reaccionan con compuestos amino.
- Los azucares reductores reaccionan con amino compuestos para sintetizar macromoléculas complejas de color oscuro. Es un proceso abiótico donde azucares liberados de plantas y animales reaccionan con compuestos amino liberados en el proceso de degradación. Este proceso se conoce como la reacción de Maillard que da lugar a una macromolécula melanoidina (Hayes, Tseng y Wang, 2007; Piccolo 1996).

La formación de las SH involucra dos procesos de síntesis (Hayes, Tseng y Wang, 2007): **Primero** la degradación de componentes de plantas como lignina, suberina, cutina etc, de productos microbiales como macromoléculas parafinicas de cutículas de algas y de plantas a través de la depolimerización enzimática por

actividad de radicales libres de oxígeno (radicales superoxido) de ligninas y taninos. Los microorganismos secretan enzimas oxidativas que contribuyen a depolimerizar polímeros de plantas. Las transformaciones oxidativas dan lugar a la presencia de grupos carboxilo y carbonilo y las unidades de lignina se convierten en una molécula anfipática con una parte hidrofilica y una parte hidrofobica (no-transformada) aumentando sus propiedades activas en la superficie. **Segundo,** el proceso de condensación abiótico que involucra el rompimiento de los enlaces de los componentes moleculares de los biopolimeros y la resíntesis de productos macromoleculares a través de interacciones entre sitios reactivos. En el Esquema 1 se detallan los dos procesos de síntesis de AH.

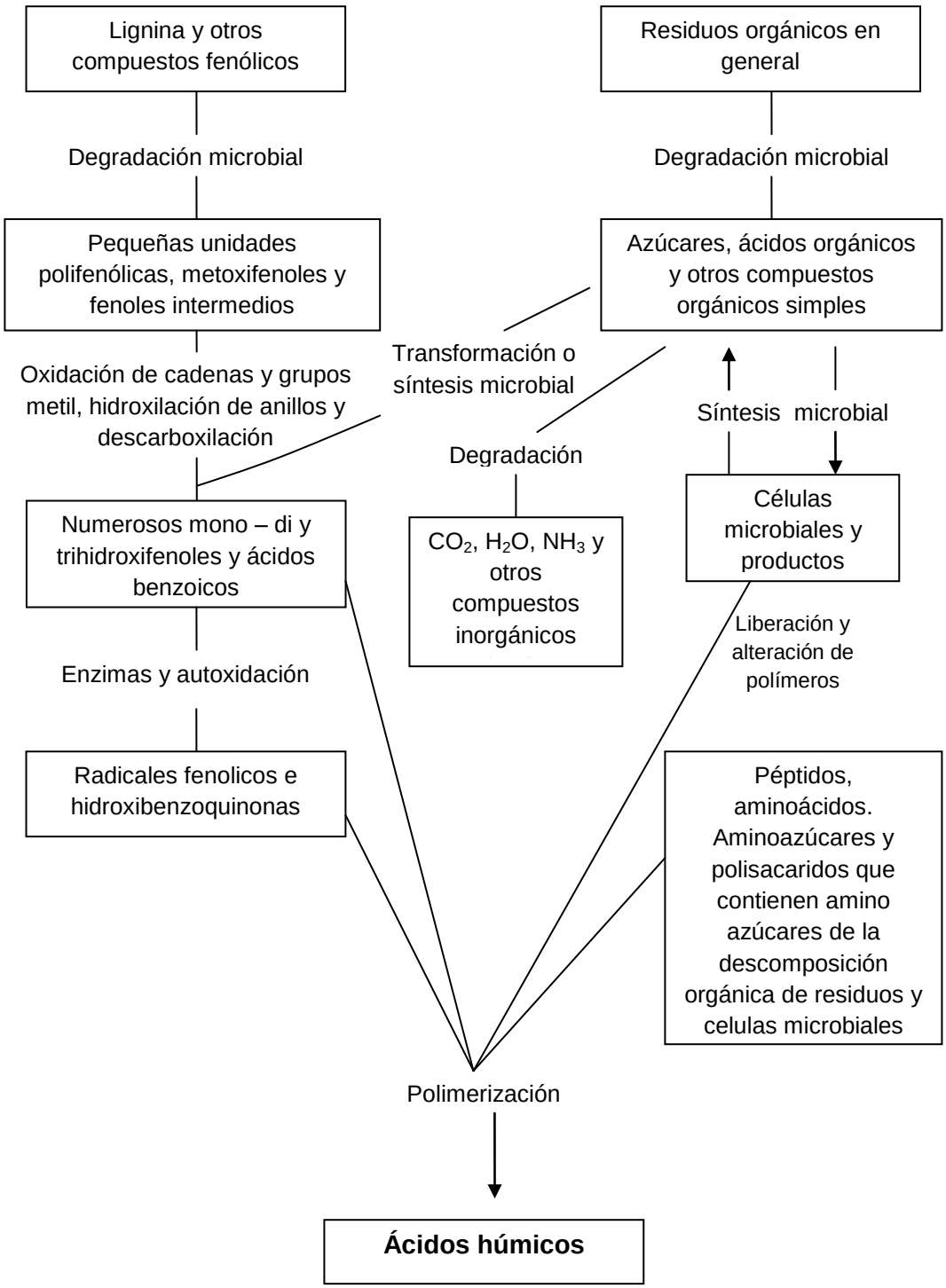
La mineralización y humificación de los restos orgánicos va acompañada de una disminución en la relación C/N en el suelo. Como paralelo se tiene la meteorización de la roca, caracterizada por una fracción física, la formación de arcillas y la disminución de la relación Si/Al del material residual. Así, la humificación y la meteorización pueden ser considerados como procesos análogos dado que ambas buscan la producción de compuestos estables en el ambiente donde se forman (Burbano y Silva, 2010).

2.5.3 Aislamiento y fraccionamiento de las sustancias húmicas. Hayes (1985) concluyó que algunos solventes orgánicos pueden ser utilizados porque tienen un factor electrostático (producto de la permitividad relativa y momento dipolar) mayor a 140 y un pK_{HB} (medida de la fuerza del disolvente como un aceptor de enlace de hidrógeno) > 2. Compuestos como dimetil formamida (DMF) y dimetil sulfóxido (DMSO) cumplen con estos requisitos, pero hay problemas con las recuperaciones de fracciones convencionales de SH de estos disolventes (Hayes, Tseng y Wang, 2007).

Los procesos estándar de aislamiento usan agua como disolvente, involucrando soluciones básicas como tetraborato de sodio, pirofosfato de sodio e hidróxido de sodio. La escogencia del extractante en forma selectiva tiene influencia decisiva en los resultados del fraccionamiento. En forma secuencial aumentando el grado de basicidad, se logra una mejor extracción que asegura alta eficiencia en la obtención de las diferentes fracciones húmicas.

2.5.4 Clasificación química de las sustancias húmicas. De acuerdo a los principios de solubilidad en solventes acuosos las sustancias húmicas se clasifican en huminas, ácidos fulvicos, y ácidos húmicos (Ussiri y Johnson, 2007; Naafs, 2004) estos dos últimos son los principales componentes del carbono orgánico disuelto en sistemas acuáticos y suelos, corresponden probablemente a las moléculas orgánicas más abundantes en la naturaleza.

Esquema 1. Formación de ácidos húmicos de polifenoles



Stevenson y Cole, 1986

Se considera a los ácidos húmicos y fúlvicos como las sustancias húmicas más reactivas involucrados en enlaces de cationes y contaminantes orgánicos ligeramente polares como pesticidas.

Se caracterizan por una gran diversidad de grupos funcionales siendo la mayoría grupos carboxilo (-COOH), hidroxi fenólicos (-OH) que facilitan la adsorción de iones multivalentes. Por lo tanto, las sustancias húmicas desempeñan un papel clave en la especiación y la movilidad de los metales y contaminantes orgánicos en suelos y aguas. La naturaleza de los diferentes grupos puede ser obtenida mediante la comparación de su aromaticidad respectiva, los ácidos húmicos muestran una mayor cantidad de componentes aromáticos que los ácidos fúlvicos. Sin embargo, el conocimiento del tamaño de la sustancia molecular y forma húmica es todavía un tema de debate.[2] Se han propuesto varios modelos de estructuras de sustancia húmica considerando las siguientes hipótesis:

- Macropolymeros de moléculas orgánicas pesadas consideradas como polielectrolitos sintéticos lineales flexibles, bajo condiciones experimentales específicas, principalmente a pH ácido y fuerza iónica alta.
- Sustancias supramoleculares con una asociación de una mezcla compleja de diferentes moléculas unidas por fuerzas débiles dispersivas.

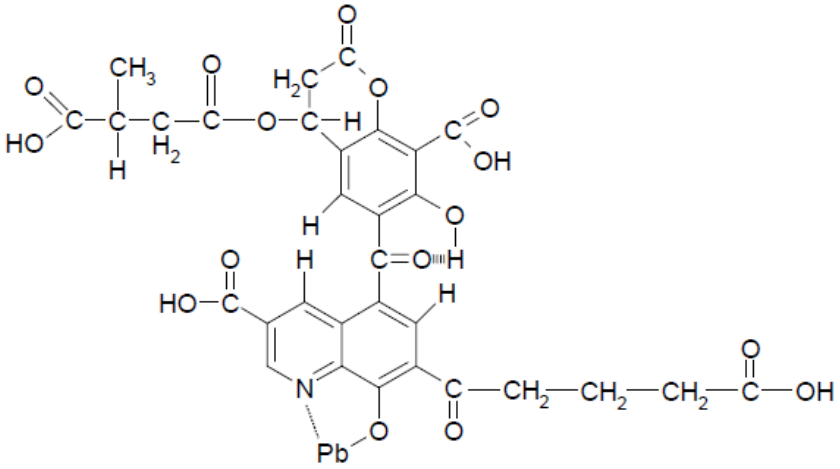
Para conciliar estas dos hipótesis, más recientemente, Baigorri *et al*.,(2007) mostró que macromoléculas, moléculas pequeñas y asociaciones supramoleculares parecían coexistir en sustancias húmicas.

Así, la estructura de SH parece estar influenciada por parámetros fisicoquímicos como el pH y la fuerza iónica. Condiciones ambientales podrían influir en el tamaño y forma de las sustancias húmicas, por lo tanto afectar la distribución y la movilidad de la oligoelementos asociados, especialmente elementos traza que se sabe se unen fuertemente a las SH.

2.5.4.1 Huminas. Las huminas son insolubles en cualquier pH, son poco retenedoras de agua y de metales frente a los AH y AF. Son sustancias húmicas que no se extraen con soluciones alcalinas del suelo. Se considera que son ácidos húmicos que han perdido la capacidad de disolverse en álcali. Esto debido a la alteración de las propiedades químico coloidal, provocadas por desecación e interacción de los ácidos húmicos con la parte inorgánica del suelo. En el suelo se encuentran en diferentes estadios como “humina microbiana”, formada por metabolitos microbianos y por compuestos alifáticos que derivan de ellos, “humina heredada”, próxima a la materia orgánica fresca, constituyente de las membranas, “humina noeformada”, resultado de procesos de inmovilización por los cationes y no es extraíble por reactivos alcalinos, y finalmente la “humina estabilizada”, resultante de la evolución lenta de los ácidos húmicos que provoca la polimerización de los núcleos aromáticos y un descenso de su solubilidad ante los reactivos de extracción (Kumada, 1987; Muñoz, 2004).

2.5.4.2 Ácidos Fúlvicos. Los AF son sustancias móviles, solubles en ácido y álcali, son aparentemente materiales jóvenes no asociados con la fracción mineral, formados por polisacáridos, aminoácidos y compuestos fenólicos que presentan altos contenidos de grupos carboxílicos (Kumada, 1987; Haider, K. y Schaffer 2009; Hiradate, Hirai y Hashimoto 2006). Son de peso molecular bajo (menor a 5 KDa); para algunos investigadores los AF son fragmentos oxidados de los AH, mientras que para otros son los precursores de los AH. Una estructura de ácido fúlvico fue propuesta como se muestra en la Figura 2 y representa adecuadamente la composición heterogénea y la variedad de grupos funcionales que lo conforman. Además de las características funcionales y estructurales, su composición elemental varía respecto a los AH, presentando mayor contenido de O e inferior contenido en C.

Figura 2. Modelo de estructura propuesto de los Ácidos Fúlvicos



Kracht, 2001

2.5.4.3 Ácidos Húmicos. Los AH son las sustancias solubles en álcali e insolubles en ácido. Constituyen la fracción de la MOS biológicamente más resistente, con una gama amplia de estructuras aromáticas condensadas y envueltas por componentes de cadenas alifáticas. Poseen mayor peso molecular que los AF, son ricos en compuestos aromáticos, estructuras alifáticas y biopolímeros de carbono altamente funcionales, que estabilizan los suelos; presentan alta CIC y son grandes retenedores de agua.

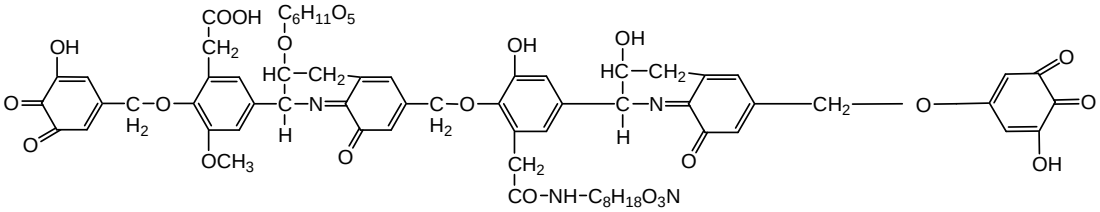
Los ácidos húmicos se extraen con soluciones de NaOH, KOH, NH_4OH, $Na_4P_2O_7$, $NaHCO_3$, NaF, oxalato sódico, urea u otros, solos o en mezcla de ellos. Dicha extracción alcalina es precipitada cuando se acidifica el medio con ácidos clorhídrico o sulfúrico, formando un gel oscuro (Mosquera y Bravo 2006; Mosquera, Bravo y Hansen 2007; Naafs, 2004; Nierop *et al*., 2005; Buurman *et al*., 2009). Generalmente son polímeros de alto grado, conformados por monómeros y estos a su vez formados por unidades estructurales. Estas unidades se componen

de: un núcleo, una cadena puente, y grupos orgánicos reactivos, que se presentan entrelazados formando coloides esferoidales; su carácter ácido, o sea su capacidad de intercambio catiónico, se basa principalmente en la presencia de grupos funcionales COOH y OH (Kumada, 1987).

Los AH clásicamente son consideradas como polímeros amorfos de estructura aleatoria de peso molecular de 10^3 - 10^6 Da, más o menos aromáticos, y con tenores variables en nitrógeno. Están formados por bloques elementales poliaromáticos ligados entre ellos por puentes ésteres, éter y carbono, y que llevan proporciones variables de grupos carboxílicos (-COOH), hidroxilos (-OH), amino (-NH2 y -NH-), y otros grupos hidrofílicos (Andreux, 2005).[1] Además se define los ácidos húmicos como macromoléculas aromáticas complejas con amino-ácidos, amino-azúcares, péptidos y compuestos alifáticos que están involucrados en las uniones entre los grupos aromáticos. Los modelos de estructura propuestos para los ácidos húmicos (Figura 3, Figura 4 y Figura 5) contienen grupos fenólicos libres y enlazados, estructuras de quinonas, nitrógeno y oxigeno como puentes y grupos de ácidos carboxílicos en varios lugares de los anillos aromáticos (Ayhan, 2003).

En las estructuras (Figura 3 y Figura 4) se observa la presencia de anillos aromáticos del tipo di y trihidroxibenzeno, presencia de grupos quinona, nitrógeno como componente estructural e indican la presencia de residuos de carbohidratos y proteínas (Stevenson y Cole, 1986). Se sugiere que la estructura hipotética de ácidos húmicos (Figura 3.) no contiene el suficiente número de grupos carboxílicos (relativo a los OH fenólicos).

Figura 3. Estructura hipotética de ácidos húmicos.



Stevenson y Cole, 1986

Figura 4. Estructura hipotética de los ácidos húmicos

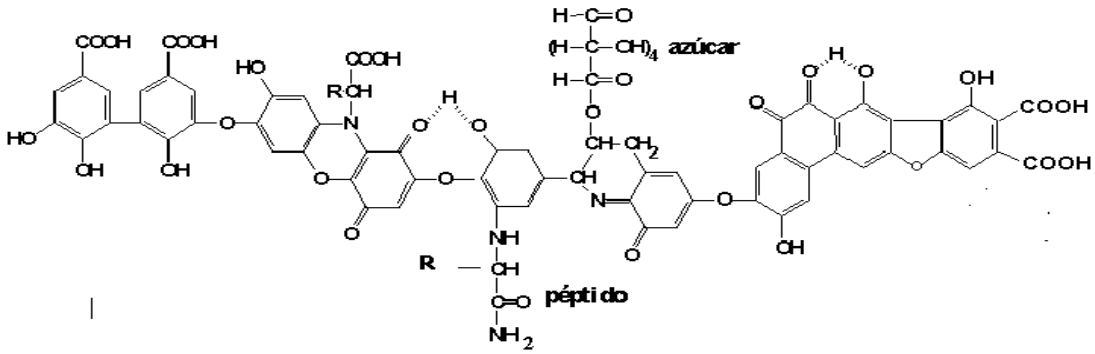
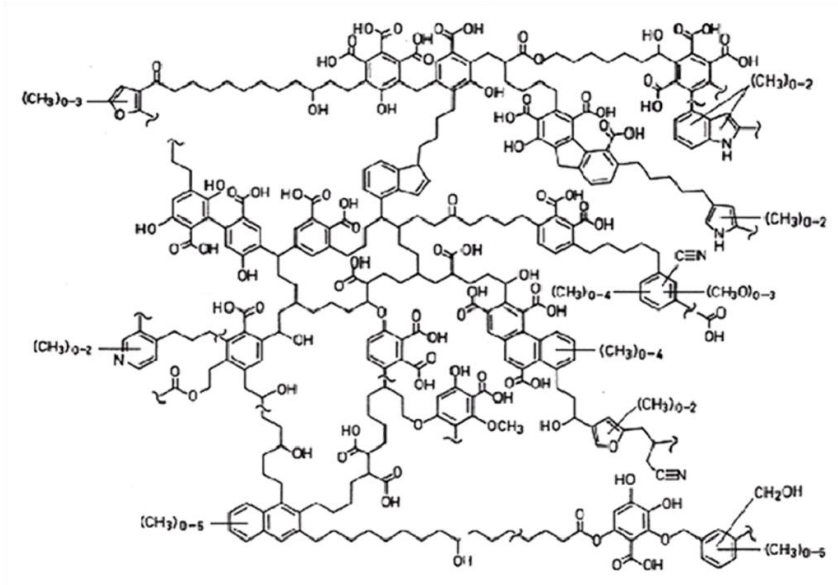


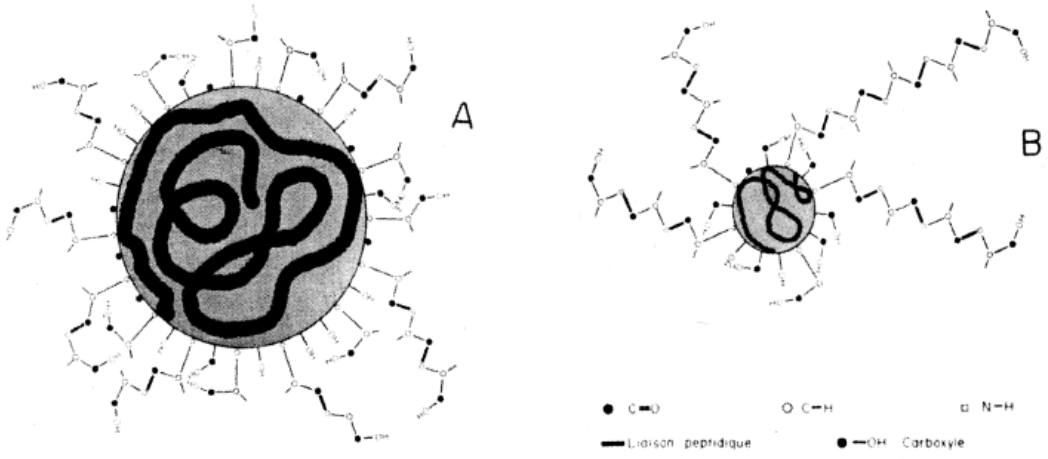
Figura 5. Modelo de ácido húmico.



Schulten y Schnitzer, 1993.

Un modelo esquemático (Figura 6) se propuso para ilustrar la estructura del AH. Este modelo proporciona un medio para comprender la interacción de los contaminantes hidrofóbicos con materiales húmicos. En este modelo, se propone que los materiales húmicos en suelos y sedimentos consisten de un número de diferentes oligómeros y compuestos simples que resultan de la degradación parcial de restos de plantas. Estos productos de degradación son estabilizadas por incorporación en agregados húmicos unidos por mecanismos de enlace débiles, tales como enlaces de hidrógeno, enlaces π, e interacciones hidrofóbicas. Las estructuras resultantes son similares a micelas o membranas, en las que la parte interior de la estructura es hidrófoba y la exterior es hidrófila. Los compuestos hidrófobos se repartirán en los interiores hidrófobos de las micelas húmicas o "como" estructuras de membrana (Wershaw, 1986).

Figura 6. Estructura esquemática de los Ácidos Húmicos (A) y Fúlvicos (B)



Andreux y Munier-Lamy, 2005.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE ACIDOS HÚMICOS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Las técnicas espectroscópicas para análisis de AH se basan en la medida de movimientos electrónicos, vibracional y rotacional inducidos en las moléculas de AH por radiación electromagnética (ondas de radio, microondas, luz infrarroja, ultravioleta, luz visible o rayos X) los cuales se favorecen sobre química húmeda. Muchos estudios espectroscópicos (Conte *et al*., 1997; Chen *et al*., 2002; Kang *et al*., 2003; Senesi, Dorazio y Ricca, 2003; Ussiri y Johnson, 2003) combinan varios métodos para dar más información y validar los datos respectivos de cada técnica, incluyendo FTIR, UV-Vis, EPR, y RMN ^{13}C, para caracterizar ácidos húmicos de suelos, constituyéndose en las técnicas más usadas que junto con la pirolisis (Buurman *et al*., 2009; De la Rosa *et al*., 2008; Knicker, H., *et al*., 2005; Nierop, Van Langen y Buurman 2001; Rodriguez, Espana y Cabrera de Bisbal, 2004; Spaccini y Piccolo 2009; Vancampenhout *et al*., 2009) método de naturaleza no destructiva se ha utilizado últimamente.

2.6.1 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR). Los Postulados fundamentales sobre la utilidad de la espectroscopía infrarroja son los siguientes:

- Las sustancias orgánicas presentan frecuencias de grupo, características en la región IR.

- El espectro de absorción de una sustancia dada, es específico para dicha sustancia. En otras palabras, es posible que dos o más sustancias que tengan los mismos grupos funcionales, presenten espectros muy parecidos, pero en su conjunto deben existir varias diferencias que permiten individualizar cada espectro.

- El espectro de absorción de mezclas de sustancias, generalmente corresponde a la suma de los espectros individuales de los componentes.

- La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente.

FTIR permite establecer diferencias en la composición de los ácidos húmicos extraídos de diferentes orígenes, como suelos, agua, compost y ácido húmico comercial, al comparar los cambios que se presentan en las bandas características de los espectros infrarrojos las cuales están asociadas a los grupos funcionales como sigue: 3500-3000 cm^{-1} enlaces de hidrógeno, grupos hidroxilo y N-H; 3000-2800 cm^{-1} grupos alifáticos C-H; 1725-1600 cm^{-1}grupo C=O; 1620-1600 cm^{-1} C=C; 1460-1450 cm^{-1} C-H de grupos alifáticos; 1400-1390 cm^{-1} grupos O-H, COO y C-O; 1320-1200 cm^{-1}C-O y O-H de COOH; 1180-1000 cm^{-1} C-O de alcohol, éter, ester, polisacáridos y O-H de alcohol (Quezada, 2008).

La intensidad de las bandas de absorción permite calcular los índices OR, llamados R1 y R2 (Ding *et al*., 2002). R1 relaciona las intensidades de bandas de absorción provenientes de grupos funcionales que contengan O dividido entre las provenientes de CH de grupos alifáticos y aromáticos. R2 relaciona grupos cetónicos y carboxílicos (1727 cm^{-1}) dividido entre CH de grupos aromáticos.

$$\mathbf{R1 = \frac{1727 + 1650 + 1160 + 1127 + 1050}{2950 + 2924+2850+1530+1509+1457+1420+779}}$$

$$\mathbf{R2 = \frac{1727}{1457 + 1420 + 779}}$$

Los valores utilizados en estas relaciones, son las intensidades de las bandas de absorción medidas en estos números de onda (cm^{-1}).

2.6.2 Análisis Elemental. La muestra se somete a combustión a una temperatura por encima de los 1000ºC, los elementos son volatilizados y separados a través de una columna que los transporta a un detector de platino y por el principio de conductividad de los gases se genera la señal en mV respecto al tiempo en segundos.

El análisis químico elemental provee información sobre el contenido de elementos constitutivos carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y se constituye en una herramienta que permite establecer el grado de humificación mediante las correspondientes relaciones atómicas (H/C, O/C, N/C) en los AH. Los principales elementos en las SH son el C y el O. En los AH el C se encuentra en un rango de 50% a 60% y el contenido de O en el rango de 30% a 35%, mientras que los porcentajes de H y N varían de 4% a 6% y de 2% a 6% respectivamente. La Tabla 3 referencia la composición elemental de los AH y AF (Rodriguez, 2008).

Tabla 3. Composición elemental de Ácidos Húmicos y Ácidos Fúlvicos

Elemento	Ácidos Húmicos (%)	Ácidos Fúlvicos (%)
Carbono	53.8 - 58.7	46.7 - 56.6
Oxígeno	32.8 - 38.3	39.7 - 49.8
Hidrógeno	3.2 - 6.3	3.8 - 7.0
Nitrógeno	0.8 - 4.3	0.9 - 3.3
Azufre	0.1 - 1.5	0.1 - 3.6

Rodriguez, 2008

La reactividad de las sustancias húmicas depende esencialmente de los grupos COOH, OH fenólicos, grupos carbonilo de cetonas y quinonas, OH alcohólicos. La determinación de estos parámetros mediante métodos químicos tradicionales, complementa la información que se logra con las relaciones elementales.

2.6.3 Espectrometría de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis). Es una técnica convencional que permite establecer la madurez de los AH y su grado de aromaticidad. Se define un índice de color E_4/E_6 entre la absorbancia a 465 y 665 nm, que permite diferenciar las sustancias húmicas. Esta relación es menor en los ácidos húmicos, lo que se interpreta como un mayor grado de condensación, un mayor peso molecular y una mayor abundancia de sustancias aromáticas frente a las alifáticas. Cuando se aplican técnicas derivatográficas para el aumento de resolución, los espectros UV-Vis reflejan la concentración de grupos cromóforos quinónicos, que muestran la contribución de la síntesis fúngica en la formación de los ácidos húmicos (Labrador, 2002). Igualmente la relación E_4/E_6 que es la relación de las densidades ópticas o absorbancias de las soluciones acuosas de ácidos húmicos y fúlvicos a 465 y 665 nm, es ampliamente utilizada en la caracterización de estos materiales y permite inferir acerca del grado de aromaticidad de las moléculas de sustancias húmicas; así valores bajos, implican

un alto grado de aromaticidad y valores altos indican un mayor contenido de cadenas alifáticas, además permite diferenciar los ácidos húmicos de los fúlvicos; se considera que valores inferiores a 5 son propios de los ácidos húmicos y superiores a 5 corresponden a ácidos fúlvicos (Mosquera y Bravo 2006; Mosquera, Bravo y Hansen 2007).

2.6.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (^{13}CNMR). En el año 1937 se comenzó a investigar está técnica aplicada al estudio de la materia orgánica y en 1997 científicos del suelo aceptaron que la materia orgánica casi siempre sufre rearreglos químicos. Considerables avances en la identificación de las estructuras orgánicas se han realizado utilizando los procedimientos de RMN, pero hasta ahora las mejores identificaciones de las moléculas componentes de las estructuras, se han derivado de la identificación de los productos de degradación, y un conocimiento de los mecanismos de degradación (Hayes, Tseng y Wang, 2007).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se surte de las informaciones de la interacción que nace entre los núcleos de átomos de ciertos elementos presentes en la muestra y el campo magnético intenso y constante, producido por un imán al cual se le somete. El espectro de NMR representa señales de resonancia y para producir estas señales se utiliza un segundo campo más débil que el anterior, utilizando para ello una fuente de radiaciones electromagnéticas en la región de las radiofrecuencias. El espectro corresponde a la absorción por ciertos átomos de la muestra de ciertas frecuencias presentes en la fuente electromagnética. De la interpretación de estas señales (posición, aspecto e intensidad), se deducen detalles estructurales de la muestra. La resonancia magnética nuclear de ^{13}C determina el entorno magnético de los átomos de carbono. Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo ^{12}C. Este isótopo posee un número par de protones y un número par de neutrones, por tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de resonancia magnética nuclear. El isótopo de ^{13}C menos abundante tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético de 1/2, igual al del protón (Rouessac, 2000; Rodriguez, Espana y Cabrera de Bisbal, 2004).

Los suelos contienen iones paramagnéticos como Fe y Mg, lo cual causa ensanchamiento de la línea base, reducción del largo de la relación señal ruido, manifestado en una extensión del espectro que algunas veces se dificulta obtener. Otra interferencia es la baja o remota protonación de carbonos aromáticos. Por lo tanto para estudiar la MO de suelos ricos en Fe, estos han de ser extraídos y purificados.

La espectroscopia ^{13}C-NMR ha sido mejorada por el desarrollo de técnicas que reducen la ampliación de la línea base y mejoran la calidad del espectro (Stevenson y Cole, 1999). Ello incluye:

- Alta potencia de desacoplamiento de protones: Reduce la amplitud de la línea por eliminación o minimización de la influencia mágnetica de un núcleo de proton vecino (^{1}H).

- Polarización Cruzada (CP): Reduce la amplitud de la línea pero por transferencia de magnetización neta a partir del spin abundante (^{1}H) al spin menos abundante ^{13}C.

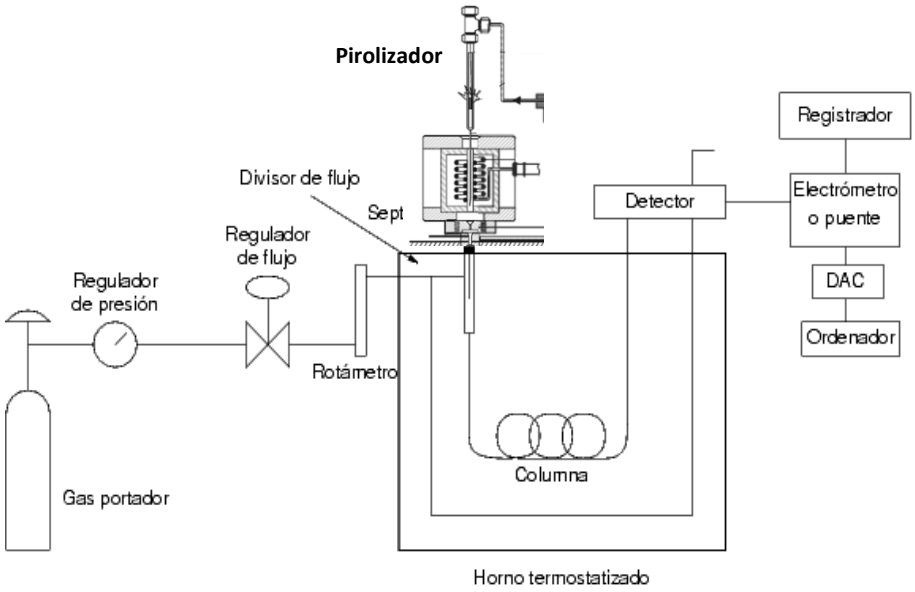
- Angulo Mágico de giro (MAS): Elimina remanentes de interacciones dipolares ^{13}C-^{1}H y efectos anisotropicos del desplazamiento químico por rápida rotación de la muestra en el ángulo mágico de 54.7º con respecto al campo mágnetico aplicado.

Rápidas velocidades de giro del rotor se aplican normalmente para mejorar la detección de la señal cuantitativa. Se utiliza un variable tiempo de contacto de secuencia de pulsos para obtener CPMAS^{13}CNMR de los compuestos orgánicos de estructura conocida y diferentes sustancias húmicas (Conte *et al*., 2002).

La espectroscopia NMR aplicada a la materia orgánica del suelo genera una impresión semicuantitativa de grupos aromáticos, alifáticos y carboxílicos. La RMN en estado sólido (CPMAS ^{13}C NMR) presenta la ventaja de que la materia orgánica no necesita ser solubilizada y se asume que el espectro refleja la fracción de la materia orgánica total como está en el suelo (Hemminga y Buurman, 1997), permitiendo revelar diferencias en la composición de las fracciones de la MOS asociadas a distintos componentes minerales (Muñoz, 2006).

2.6.5 Pirolisis- Cromatografia de Gases/ Espectrometría de Masas (Py-GC/MS). Consiste en la degradación térmica, de materiales macromoleculares, generando productos de pirolisis, los cuales son separados en la columna del cromatógrafo de gases e identificados por espectrometría de masas (Figura 7).

Figura 7. Equipo de Pirolisis - Cromatografía de gases/ Espectrometría de masas (Py-CG/MS)



Con el fin de solucionar diversos problemas que se presentan con la pirolisis convencional, debido a la reacción térmica y rearreglos producidos, se prestó atención recientemente al método propuesto por Challinor (1989), que consta de pirólisis y simultánea derivatización con hidróxido de tetrametilamonio (THMA) (Piccolo, 1996). La Py-CG/MS y THMA da lugar a hidrólisis y metilación de los componentes polares, produciendo ésteres metílicos del ácido polibásico, ácidos grasos de cadena larga y ésteres metílicos de los alcoholes polivalentes, entre otros.

El método Py-GC/MS y THMA se aplico inicialmente para la caracterización química de poliésteres sintéticos, resinas, y polímeros aditivos, con miras a una caracterización más completa de moléculas más complejas. Posteriormente se aplica a estudios de sustancias húmicas y se ha demostrado que los resultados dependen de la temperatura seleccionada, de tal manera que los ácidos fulvicos responden mejor a temperaturas de 500ºC, mientras que los ácidos húmicos a temperaturas cercanas a 600ºC (Piccolo, 1996).
El estudio y caracterización química de sustancias mediante la técnica analítica Py-CG/MS y THMA, constituye una herramienta importante que permite identificar tanto los diferentes productos de pirolisis obtenidos como su respectivo precursor (carbohidratos, lignina, proteínas, etc). Con la Py-CG/MS y THMA además es posible identificar la diferencia en composición entre la materia orgánica humificada y los ácidos húmicos del suelo.

2.6.5.1 Ventajas de la Py-CG/MS. Es un método de análisis rápido y reproducible que ha sido utilizado como indicativo del grado de mineralización y humificación de la materia orgánica y, además permite conocer el nivel de evolución de la misma (Kracht, 2001). Presenta ventajas como:

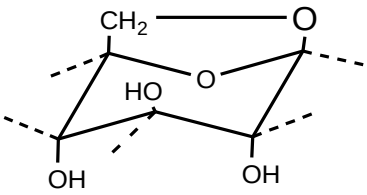
- La rápida y sencilla preparación de la muestra de material, limita el riesgo de contaminación antes del análisis. Se puede aplicar a pequeñas cantidades de material de la muestra.
- Es un proceso que se realiza en ausencia de oxígeno, lo que evita la oxidación de la muestra.
- La fragmentación térmica durante la pirólisis se ha probado que genera productos de reacción con valores de fragmentos que son reproducibles en el rango esperado para el precursor natural que ocurre.

2.6.5.2 Reacción Físico-Química del proceso pirolítico. Generalmente para el análisis de ácidos húmicos se hace uso de la pirolisis de Punto de Curie (400 – 600ºC) que utiliza un campo de alta frecuencia para obtener aleaciones ferromagnéticas y para llegar a sus propiedades paramagnéticas. En este punto, la aleación no absorbe más energía y se mantiene a una temperatura específica. A diferencia de otros métodos como Pirólisis flash, la pirólisis de Punto de Curie requiere un período de tiempo más largo para llegar a la temperatura del punto de Curie (20-30 ms). Esto es importante para la reproducibilidad del procedimiento, así como el transporte de calor a través de la muestra que debe ser lo más rápido posible (Kracht, 2001; Naafs, 2004).

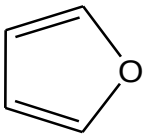
Las reacciones de la pirólisis dependen de la presencia de reactivos adicionales o catalizadores que pueden modificar el resultado de la reacción pirolítica. Los reactivos más comunes involuntariamente presentes son el oxígeno, hidrógeno y agua. Estos son producidos en las reacciones iniciales térmicas y pueden llevar a reacciones secundarias, por ello el tiempo de pirólisis debe ser breve. Debido al carácter heterolítico de las reacciones de pirólisis la presencia de catalizadores ácidos, alcalinos o sales pueden influir significativamente en la degradación térmica y el rendimiento relativo (Buurman *et al*., 2009; De la Rosa *et al*., 2008; Mason, Filley y Abbott, 2009).

2.6.5.3 Principales productos del proceso pirolítico. Siempre se debe tener en cuenta que las variaciones en la temperatura de pirólisis pueden producir diferentes productos de la pirólisis. Los productos principales obtenidos a partir de polímeros orgánicos naturales y por lo general encontrados en caso de pirolisis punto de Curie entre 400-600ºC, en ácidos húmicos incluyen fragmentos de carbohidratos, lignina, proteínas y lípidos (Kracht, 2001; Nierop *et al*., 2005).

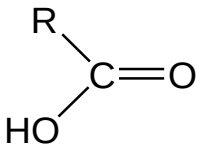
- **Carbohidratos**: Los polímeros de carbohidratos están formados por enlaces de monosacáridos a través de la eliminación de una molécula de agua y la formación de un enlace éter. Cantidades de monosacáridos y aminoazucares, celulosa y almidón son los polímeros más probables en estas muestras de ácidos húmicos. Se originan por una despolimerización de los ácidos húmicos a través de una serie de reacciones inter e intramoleculares. La mayoría de productos en caso de pirolisis de la celulosa y el almidón son levoglucosano, anhidroazucares, derivados del furano, pyranonas, ácidos y esteres de ácidos (Kracht, 2001).



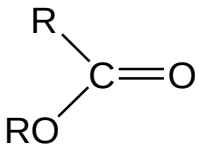
Levoglucosano



Furano

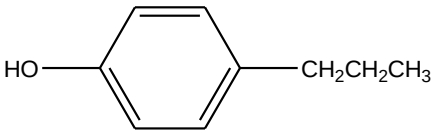


Ácidos

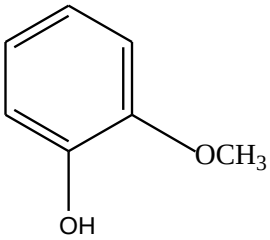


Esteres de Ácidos

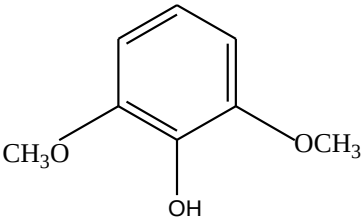
- **Lignina**: Puede ser considerada como una red tridimensional de un polímero de unidades de fenilpropano. La degradación térmica por pirolisis resulta básicamente en el rompimiento de estos vínculos generando 4-hidroxifenilpropano, guaiacoles y siringoles y la estructura aromática básica no se ve afectada lo que produce una serie de alquilfenoles y sus derivados metoxilados (Kracht, 2001).



4- hidroxifenilpropano



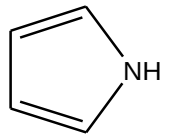
Guaiacol



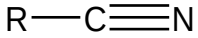
Siringol

- **Proteínas y lípidos:** En las muestras de ácidos húmicos hay poca abundancia de biopolimeros naturales como los aminoácidos, ácidos nucleicos y lípidos. La presencia de nitrógeno en los productos de pirolisis es el indicador más probable de los aminoácidos o aminoazucares como precursor material. Algunos fragmentos pueden también ser producidos de ácidos nucleicos. Los

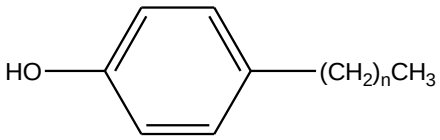
productos comunes de pirolisis son pirrol, nitrilo y sus derivados, en ocasiones aminas heterocíclicas, alquilfenoles y alquilbencenos.



Pirrol



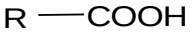
Nitrilo



Alquilfenoles

- **Lípidos en las membranas biológicas.** Los lípidos son compuestos comunes en la naturaleza, siendo un componente importante de las membranas vegetales, animales y microbianas. El lípido consiste en una “cabeza” de ácido carboxílico unida a una “cola” hidrocarbonada. La característica más notoria es su naturaleza no polar, es decir poco solubles en agua y solubles en disolventes orgánicos como cloroformo o acetona. Según su naturaleza química, los lípidos pertenecen a dos clases principales. Una consta de compuestos de cadena abierta con cabezas polares y largas colas no polares, incluye los ácidos grasos, triacilgliceroles, esfingolípidos, fosfoacilgliceroles y glucolípidos (Campbell y Farrell, 2004).

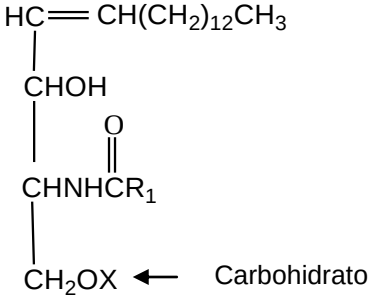
Ácidos Grasos: Fórmula general Fórmula abreviada



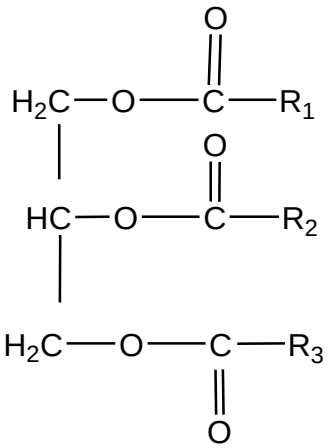
Cnc:I

Donde:
nc= número de carbonos
I = número de insaturaciones

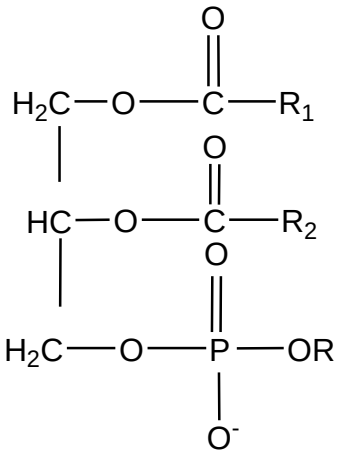
Glucolípidos



Triacilgliceroles

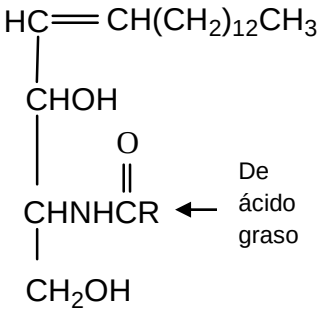


Fosfoacilgliceroles

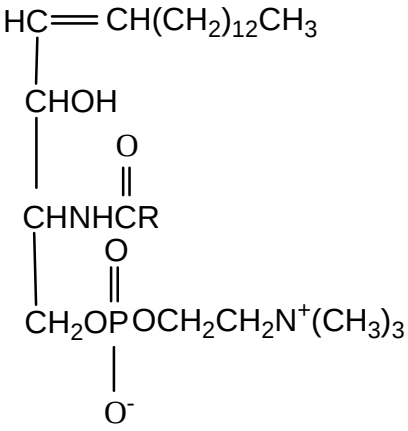


Esfingolípidos: Unidad básica amino-alcohol - Esfingosina

Ceramida

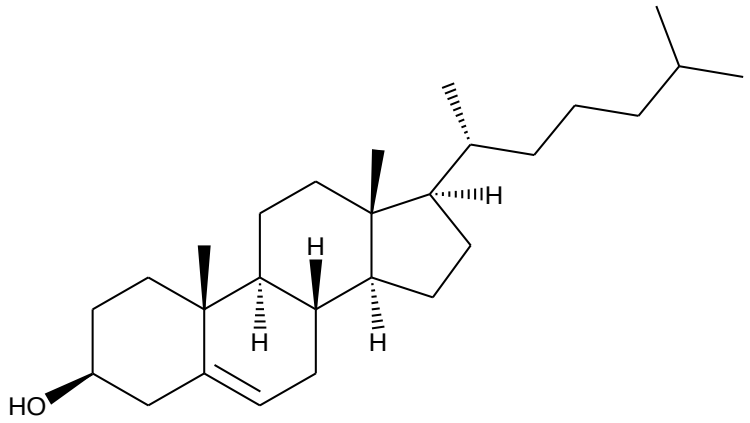


Esfingomielina



La segunda clase consta de compuestos de anillo fusionado, los esteroides, cuyo representante es el colesterol.

Colesterol



Los ácidos grasos son compuestos anfipáticos con un grupo carboxilo hidrofílico y una cola hirocarbonada hidrofóbica. El grupo carboxilo puede ionizarse en las condiciones apropiadas. Es normal que los ácidos grasos producidos en organismos contengan un número par de átomos de carbono y que la cadena hidrocarbonada no se ramifique. Los ácidos grasos casi nunca se encuentran libres sino formando parte de muchos lípidos comunes.

El colesterol está distribuido en gran medida en las membranas biológicas sobre todo en animales y no se presenta en las membranas celulares de los procariontes (bacterias). La presencia de colesterol estabiliza el acomodo de las cadenas rectas de los ácidos grasos saturados mediante interacciones de van der Waals (Campbell y Farrell, 2004). La fracción lípidica de una membrana vegetal tiene un porcentaje más alto de ácidos grasos insaturados, sobre todo poliinsaturados respecto a una membrana animal que además presenta colesterol. Las membranas procariontes no contienen esteroides.

Los lípidos donde el glicerol se esterifica con una molécula de ácido fosfórico y dos moléculas de acido graso se llaman ácido fosfatídico, sin embargo el ácido fosfórico es triprótico y por lo tanto puede formar más de un enlace éster incluso con otro alcohol diferente al glicerol dando como resultado un éster de fosfatidilo. El glicerol, los ácidos grasos y el ácido fosfórico son productos de degradación comunes de los lípidos que pueden ser encontrados como producto de la pirolisis (Campbell y Farrell, 2004).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia del cambio de uso de suelo en la composición química de ácidos húmicos en suelos alto andinos de la subcuenca río Las Piedras y la contribución a la mitigación del cambio climático global estimada mediante el almacenamiento de carbono.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar propiedades físicas y químicas de suelos Altoandinos dedicados a sistemas de bosque primario, pasturas y cultivo de papa, provenientes de la microcuenca Santa Teresa (subcuenca río Las Piedras).

- Evaluar la calidad de la materia orgánica en los tres usos de suelo a partir del grado de humificación determinado mediante índices de humificación.

- Evaluar la composición química de los ácidos húmicos provenientes de los tres usos de suelo mediante parámetros químicos, técnicas analíticas y espectrométricas.

- Estimar el almacenamiento de carbono en ácidos húmicos, en fracciones de la materia orgánica y en los tres usos de suelo.

4. METODOLOGIA

4.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA

4.1.1 Fase de Campo. El trabajo se desarrolló en suelos altoandinos de la subcuenca río Las Piedras ubicados en la microcuenca Santa Teresa (Figura 8), localizados entre las coordenadas 2º 26' 17.73" N, 76º 24' 17.32" W, en alturas comprendidas entre 2850-3238 msnm, con clima frío-húmedo (temperatura media anual de 10.4ºC y precipitaciones medias anuales entre 1050 a 1200 mm). Considerando el sistema Key to Soil Taxonomyc (Soil Survey Staff, 1992, 2010), los suelos estudiados pertenecen al orden ***Andisoles***, suborden ***Udands***, gran grupo ***Hapludands*** *y subgrupo* ***Typic,*** desarrollados a partir de cénizas volcánicas, son profundos y presentan buen drenaje. El horizonte A es de color pardo muy oscuro, textura franco arenosa, estructura bloques subangulares. Son suelos de evolución pedogenética moderada, epipedón úmbrico, endopedón cámbico, régimen de humedad údico (IGAC, 2009).

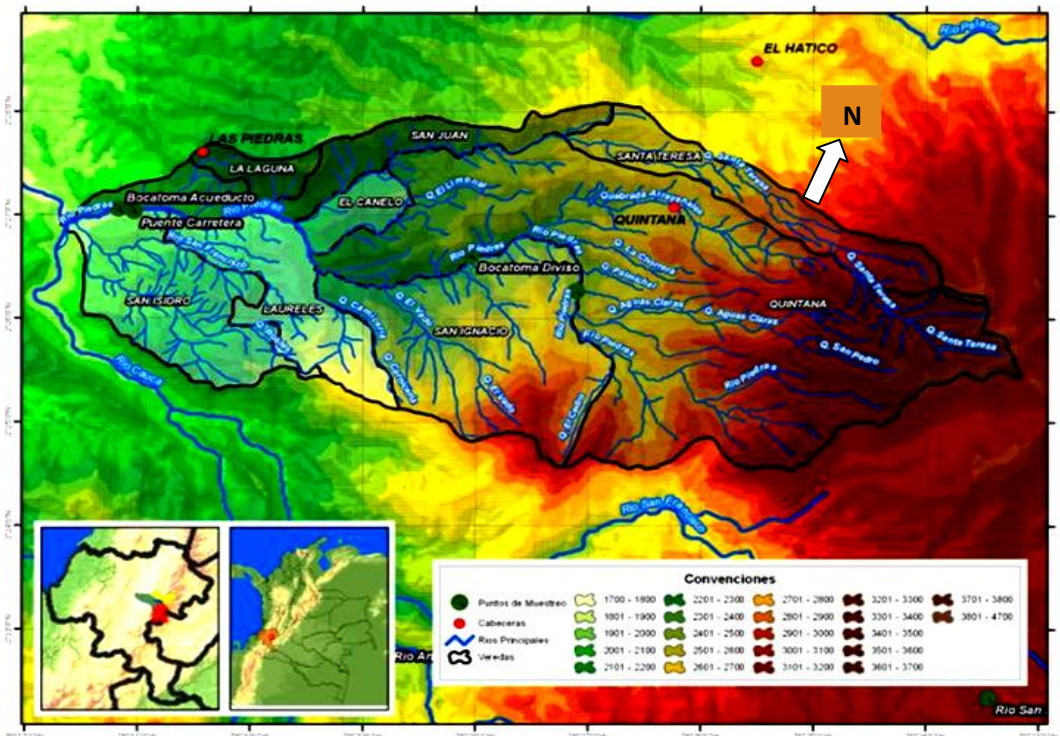
.

Figura 8. Sitio de muestreo Microcuenca Santa Teresa

En la Figura 9 se detalla la localización geográfica de la subcuenca río Las Piedras ubicada en el departamento del Cauca, con una extensión de 6.700 hectáreas y

un perímetro de 39 km (CRC, 2002) La microcuenca Santa Teresa donde se tomaron los suelos de estudio ocupa un área total de 1368 hectáreas, y sus suelos están dedicados a la agricultura principalmente al cultivo de papa (158 hectáreas), a ganadería extensiva (682 hectáreas) y a zonas de protección de bosques (400 hectáreas).

Figura 9. Localización de la subcuenca río Las Piedras



4.1.2 Fase de Laboratorio. El trabajo experimental se desarrolló en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca. La caracterización espectroscópica de los ácidos húmicos se realizó en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (España), en el Centro de Investigación, Tecnología e Innovación CITIUS de la Universidad de Sevilla (España) y en el Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politénica de Valencia (España).

4.2 TOMA DE MUESTRA

Las unidades experimentales se seleccionaron considerando el uso de suelo (con sistemas de bosque, cultivo de papa y pastura) e inclinación en la zona y se muestran en la Figura 10.

Figura 10. Unidades experimentales utilizadas para el experimento

a) Unidades experimentales de pastura

pastura I pastura II pastura III

b) Unidades experimentales de bosque

bosque I bosque II bosque III

c) Unidad experimental de cultivo de papa

Teniendo en cuenta el área dedicada a cada uso en la microcuenca y con base en los resultados previos de Corg del suelo se aplica la fórmula (Ecuación 1), para identificar el numero de parcelas (Pearson, Walker y Brown, 2005), utilizada en delimitación de área para muestreo de suelos en secuestro de carbono, obteniéndose: tres unidades de muestreo para bosque (1200m^2), tres para pastura (1200m^2) y una para cultivo (400m^2), para un total de siete unidades experimentales, (parcelas) dando como resultado un diseño experimental aleatorio estratificado.

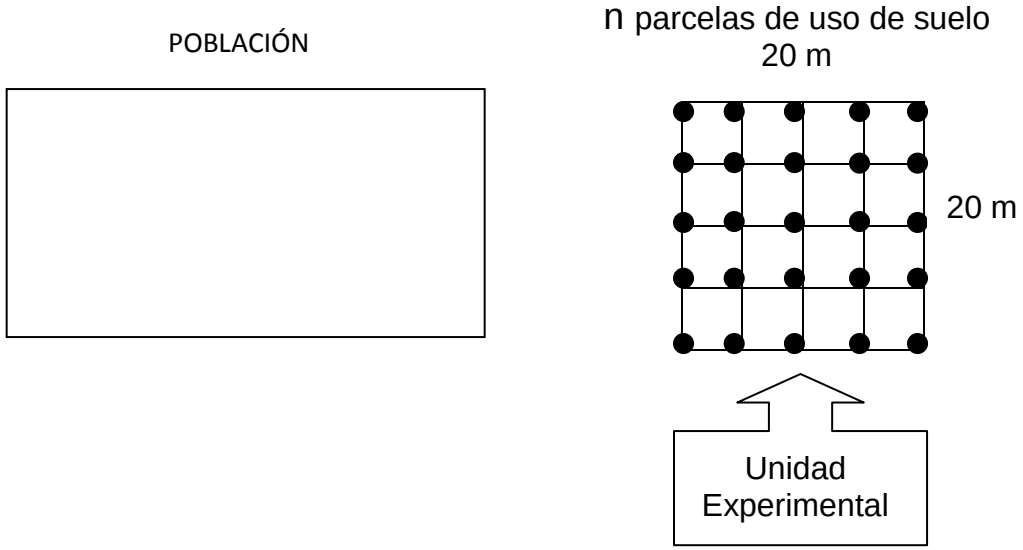
$$n = \frac{(N \times s)^2}{\frac{N^2 \times E^2}{t^2} + N \times s^2}$$ Ecuación 1

Donde:

E= error permitido. Se calcula multiplicando el porcentaje de Corg/ha por la precisión deseada (0,1, el 10 por ciento de precisión)
t = la muestra estadística de la distribución t para un nivel de confianza del 95 por ciento. t se fija generalmente en 2 porque el tamaño de la muestra es desconocido en esta etapa,
N = número de unidades de muestreo para el estrato h (= área total del estrato en hectáreas /área de la parcela en hectáreas)
n = número de unidades de muestreo en la población
s = desviación estándar del Corg stock determinado en el estrato h.

Las muestras de los tres usos de suelo se tomaron en el **horizonte A** correspondiente a una profundidad de 20 cm en cultivo y bosques y a 10 cm en pastura (Foto 1. Anexo B). Cada parcela se delimitó por una cuadricula de 400 m^2, y las unidades de muestreo separadas cada 5 m estuvieron debidamente georeferenciadas usando GPS Garmin 60CS (Van Der Kamp, Yassir y Buurman, 2009; Pearson, Walker y Brown, 2005; Casal y Mateu, 2003). En cada parcela se tomaron 25 submuestras de 1 Kg para formar la correspondiente muestra compuesta, con un total de 175 submuestras. Los ácidos húmicos se obtuvieron de las siete muestras compuestas. El grado de inclinación se midió usando un CLINOMETRO Konus y vario de 6º a 33º. Como se detalla en el diagrama, el plan de muestreo es aleatorio estratificado (Casal y Mateu, 2003; Alef y Nannipieri, 1995).

Diagrama 1. Diseño de técnica de muestreo.



4.3 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS

Las muestras compuestas se secaron a temperatura ambiente (Foto 2. Anexo B) y tamizaron por malla No.10. Las propiedades físicas y químicas de los suelos dedicados a tres sistemas de uso se realizó de acuerdo a la Norma Técnica Colombiana NTC ISO/IEC 17025:2005 siguiendo la metodología descrita por el IGAC (2006) y las metodologías estandarizadas en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca (Bravo y Giraldo, 2003), y comprende las siguientes determinaciones:

4.3.1 Humedad Higroscópica: Se determinó mediante el método gravimétrico, con la diferencia de pesos entre una cantidad de muestra de suelo seco a temperatura ambiente y la misma cantidad de muestra después de llevarse a la estufa por 24 horas a 105 ºC. Este resultado se utiliza para expresar los análisis en base seca.

4.3.2 Textura: Se realizó por el método de Bouyoucos, consiste en determinar la cantidad de sólidos en suspensión por medio del hidrómetro. La profundidad del centro de flotación del hidrómetro varía con la densidad de la suspensión y también con la textura. Se fundamenta en la ley de Stokes, considerando que la velocidad de caída de las partículas de diferente tamaño en un medio líquido es directamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula y para lo cuál, determinó que después de 40 segundos todas las partículas mayores de 50 micras se sedimentan, de tal manera que no tendrán ninguna influencia sobre el hidrómetro. Las lecturas realizadas una hora después, corresponden a partículas mayores de 5 micras y a las dos horas a las partículas menores de 2 micras. Por lo tanto el método de Bouyoucos consiste en medir la densidad de partículas en suspensión, con un hidrómetro a diferentes tiempos: la primera lectura a los 40 segundos de preparada la suspensión, indica que han sedimentado las arenas, midiéndose así la densidad de limos más arcillas. Luego se toma otra lectura a las dos horas tiempo en el cual han sedimentado los limos quedando en suspensión las arcillas.

4.3.3 Densidad aparente: Se determinó mediante la toma de muestra *in-situ* en un cilindro de volumen conocido. El cilindro se introduce en el suelo a la profundidad deseada ejerciendo una presión vertical al dejar caerlo en forma uniforme. Luego se retira el cilindro en forma cuidadosa, se enrasa con una navaja cortante, se tapa y se lleva al laboratorio a una estufa a 105º durante 24 horas al cabo de las cuales se enfría y se pesa para obtener la masa de suelo seco, se expresa en $g.cm^{-3}$.

4.3.4 pH: Se determinó por medio de un potenciómetro, relación suelo - agua 1:1, agitando intermitentemente durante una hora y tomando la lectura. Esta medida permite conocer si los nutrientes están presentes en forma disponible y tiene relación con otras propiedades del suelo.

4.3.5 Carbono orgánico: Se empleo el método de Walkley – Black colorimétrico a 585 nm en espectronic Genesis 20.

Para ello se tomaron 0,1 g de suelo seco tamizado por malla 10, se adicionó 5 mL de dicromato de potasio 1 N y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (98 – 99 % de Pureza). Se agitó durante 1 min y se dejó reposar por 30 min. Seguidamente se adicionó 135 mL de agua destilada medidos en una probeta, se agitó vigorosamente y se dejó decantar durante 12 horas. Posteriormente se tomó del sobrenadante una alícuota para medir la absorbancia a una longitud de onda de 585 nm. El contenido de carbono orgánico en la muestra se obtiene al interpolar el valor de la absorbancia en una curva de calibración con patrón de sacarosa en seis niveles de concentración. La reacción que ocurre se describe en la Ecuación 2.

$$2\ K_2Cr_2O_7 + 8\ H_2SO_4 + 3\ C_{orgánico} \rightarrow 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 3\ CO_2 + 2\ K_2SO_4 + 8\ H_2O \quad \text{Ecuación 2}$$

4.3.6 Acidez Intercambiable y Al Intercambiable: Se utilizó el método de desplazamiento de los cationes del suelo con una solución neutra de KCl, liberando así los iones H^+ y Al^{+3}, los cuales son titulables con NaOH en presencia de fenolftaleína. Una vez titulados estos iones, quedando en forma de $Al(OH_2)_5^{+2}$ Ecuación 3:

$$Al(OH_2)_5^{+2}.OH + 2\ Cl^- \longrightarrow Al(OH_2)_5Cl_2OH \quad \text{Ecuación 3}$$

se valora el Al^{+3} presente de acuerdo a la reacción de la Ecuación 4, tratando la solución rosa de la titulación anterior con HCl 0.05N para decolorarla y luego con NaF al 4%. Si aparece nuevamente el color rosado, el suelo tiene aluminio intercambiable, entonces se debe titular la solución con HCl 0,05 N justamente hasta que el color rosado desaparezca:

$$Al(OH_2)_5Cl_2OH + 6\ NaF \longrightarrow Na_3AlF_6 + NaOH + 2\ NaCl + 5\ H_2O \quad \text{Ecuación 4}$$

Como la cantidad de NaOH depende de la cantidad de $AlCl_3$, el número de miliequivalentes de ácido clorhídrico empleados para neutralizar el NaOH será igual al número de miliequivalentes de Al^{+3}.

Los resultados de esta segunda titulación permiten calcular el aluminio de intercambio que se expresa en cmol/kg de suelo seco. La diferencia entre acidez intercambiable y aluminio intercambiable corresponde al hidrógeno intercambiable (H^+). Es importante llevar un blanco de reactivos.

4.3.7 Capacidad de Intercambio Catiónico y Bases de Cambio: Para determinar la CIC se empleo el método volumétrico previo desplazamiento de todos los cationes que tiene el suelo y las bases de cambio se analizaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica respectivamente.

El suelo seco, tamizado y muy fino se satura con acetato de amonio 1N pH 7, posteriormente el ión amonio se desplaza con Na^+ (NaCl al 10%), por lo que el NH_4^+ queda en forma de NH_4Cl y el Na ingresa al complejo de cambio del suelo; se agrega formol neutralizado al 40% y el HCl generado se titula con NaOH 0.1N en presencia de fenolftaleína. Las reacciones que suceden son:

$$NH_4Cl + CH_2O \longrightarrow HCl + CH_2{=}NH + H_2O \quad \text{Ecuación 5}$$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O \quad \text{Ecuación 6}$$

Bases de cambio.

Se determinó Ca, Mg, Na, K en la solución que resulta de la saturación del suelo con acetato de amonio, mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica a las longitudes de onda 422.7, 285.2, 589, 740 nm respectivamente, en el equipo Thermo® serie S4SN71203.

4.3.8 Contenido de Nitrógeno total: Se determinó por el método de Kjeldhal que se basa en tres etapas. La oxidación de la muestra de suelo con ácido sulfúrico concentrado en presencia de un catalizador para oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio. El sulfato de amonio se descompone por medio de un exceso de álcali para liberar el amoniaco el cual se recoge por destilación sobre ácido bórico. El borato de amonio formado en el paso anterior se valora con H_2SO_4 0.1N utilizando como indicador una mezcla de rojo de metilo y azul de metileno o de rojo de metilo y verde de bromocresol. Las reacciones que ocurren en el proceso son:

- Oxidación de la muestra:

$$N_{orgánico} \xrightarrow[\text{Catalizador}]{H_2SO_4} CO_2 + NH_4HSO_4 + H_2O \quad \text{Ecuación 7}$$

- Descomposición del sulfato ácido de amonio:

$$NH_4HSO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow NH_3 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O \quad \text{Ecuación 8}$$

$$NH_4OH + H_3BO_3 \longrightarrow NH_4H_2BO_3 + H_2O$$ Ecuación 9

- Titulación del borato de amonio:

$$NH_4H_2BO_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_3BO_3$$ Ecuación 10

4.3.9 Fósforo disponible: Se determinó mediante el método colorimétrico Bray II, previa extracción del fosforo con la solución extractora (HCl 0.1N + NH_4F 0.03N). El método se basa en la formación de un complejo de fósforo con acido molíbdico, de acuerdo a la siguiente reaccion:

$$12\ H_2MoO_4 + H_3PO_4 \longrightarrow H_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 12\ H_2O$$ Ecuación 11

El heterocompuesto incoloro [P $(Mo_3O_{10})_4$] formado, por reducción con ácido ascórbico forma un compuesto de color azul que absorbe a 660nm. El equipo utilizado en esta determinación fue el Espectrofotómetro visible SPECTRONIC GENESYS 20®.

4.3.10 Evaluación de la presencia de Alofanos. Se evaluó el valor de pH del suelo en fluoruro de Sodio. Para ello se preparo una mezcla en relación 1:50, se agitó por un minuto y se tomó la lectura del pH en la parte superior de la suspensión exactamente a los 2 minutos de la adición del NaF. El flúor (fluoruro) del fluoruro de sodio reacciona con las arcillas del suelo, produciendo una liberación de grupos hidroxilos, aumentando el valor de pH, las reacciones que describen este proceso son las siguientes:

$$NaF + mAl_2O_3.nSiO_2.yH_2O \longrightarrow mAl(OH_2)_5.OH$$ Ecuación 12

$$mAl(OH_2)_5.OH + mNaF \longrightarrow Na_3AlF_6 + 3\ NaOH + 5\ H_2O$$ Ecuación 13

4.4 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

La calidad de la MOS se evaluó a partir de su grado de humificación determinado mediante diferentes índices (Tabla 4) (Acosta, Paolini y Benítez, 2004; Armado, Contreras y García, 2009; Senesi, 2002). Además se tuvo en cuenta la fracción de la materia orgánica humificada de donde se extraen los AH y AF. El índice de humificación (IH) es un parámetro que estima la calidad de los materiales orgánicos, indicando la cantidad de carbono no humificado en relación al carbono

humificado; la relación de humificación RH, es el índice más sensitivo para el seguimiento de los procesos de humificación y es indicador de maduración. La tasa de humificación (TH) representa el porcentaje de sustancias humificadas con respecto al carbono orgánico total. La materia orgánica altamente humificada presenta mayor contenido de C en AH que en AF.

Para calcular estos índices se determino la cantidad y rendimiento de las diferentes fracciones de la MOS: MOF, MOH, AF y AH obtenidas mediante el proceso de fraccionamiento descrito en la sección 4.5.1. Se determinó el carbono orgánico (Corg) en la MOS, el carbono extraíble (CEx) y el carbono orgánico de las distintas fracciones por el método de Walkley – Black colorimétrico. Los datos de C de cada fracción se normalizaron a 100g de suelo. La relación CAF/CAH y el GP se calcularon con el contenido de C en 100g de AH y 100g de AF determinado en analizador elemental.

Tabla 4. Parámetros de Humificación

Parámetro de humificación	Equivalencia
Grado de Humificación (%)	GH = (CAF + CAH / CEx) x 100
Índice de Humificación	IH = CMOF / (CAF + CAH)
Tasa de Humificación (%)	TH = (CAF + CAH / Corg) x 100
Relación	CAF /CAH
Relación de Humificación (%)	RH = (CEx / Corg) x 100
Ácidos Húmicos (%)	AH = CAH / CMOH

CEx = C extraíble; CMOF= C de Materia Orgánica Fresca; Corg= Corg del suelo; CAH= C de Ácidos Húmicos CAF= C de Ácidos Fúlvicos; CMOH= Corg de materia orgánica humificada

Se caracterizó la MOH correspondiente a las siete unidades de muestreo, mediante las determinaciones de Humedad higroscópica, pH, CIC, determinación del contenido de Corg, relación C/N, determinación de P disponible, bases de cambio, acidez intercambiable, Al intercambiable, mediante los métodos mencionados anteriormente. Además se realizó un análisis elemental para determinar los contenidos de C, H, N, S y O, y verificar posteriormente el proceso de purificación de los AH.

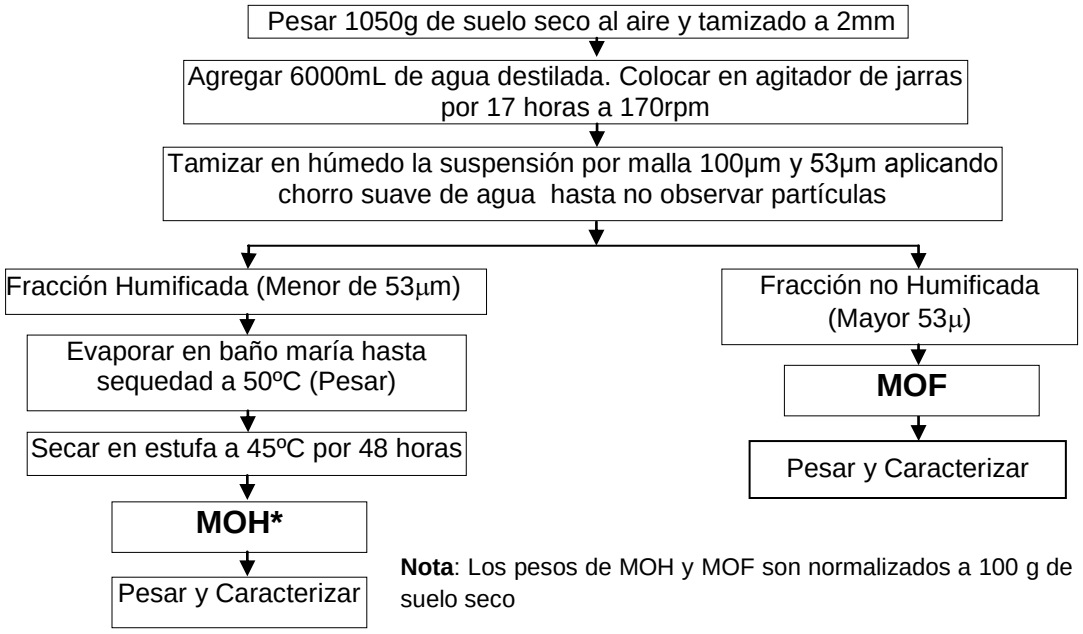
4.5 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS

Con el propósito de evaluar la composición química de AH, es necesario inicialmente realizar la extracción y purificación de los mismos a partir de las Sustancias Húmicas.

4.5.1 Extracción y purificación de los ácidos húmicos. La obtención de los AH se hizo para cada unidad experimental a partir de la muestra compuesta de suelo. Para la extracción de las SH se utilizó protocolos descritos por Mosquera y Bravo (2006); Mosquera, Bravo y Hansen (2007) y Nierop, Van Langen y Buurman (2001). Los esquemas 2 a 6 describen el procedimiento consecutivo realizado para este proceso.

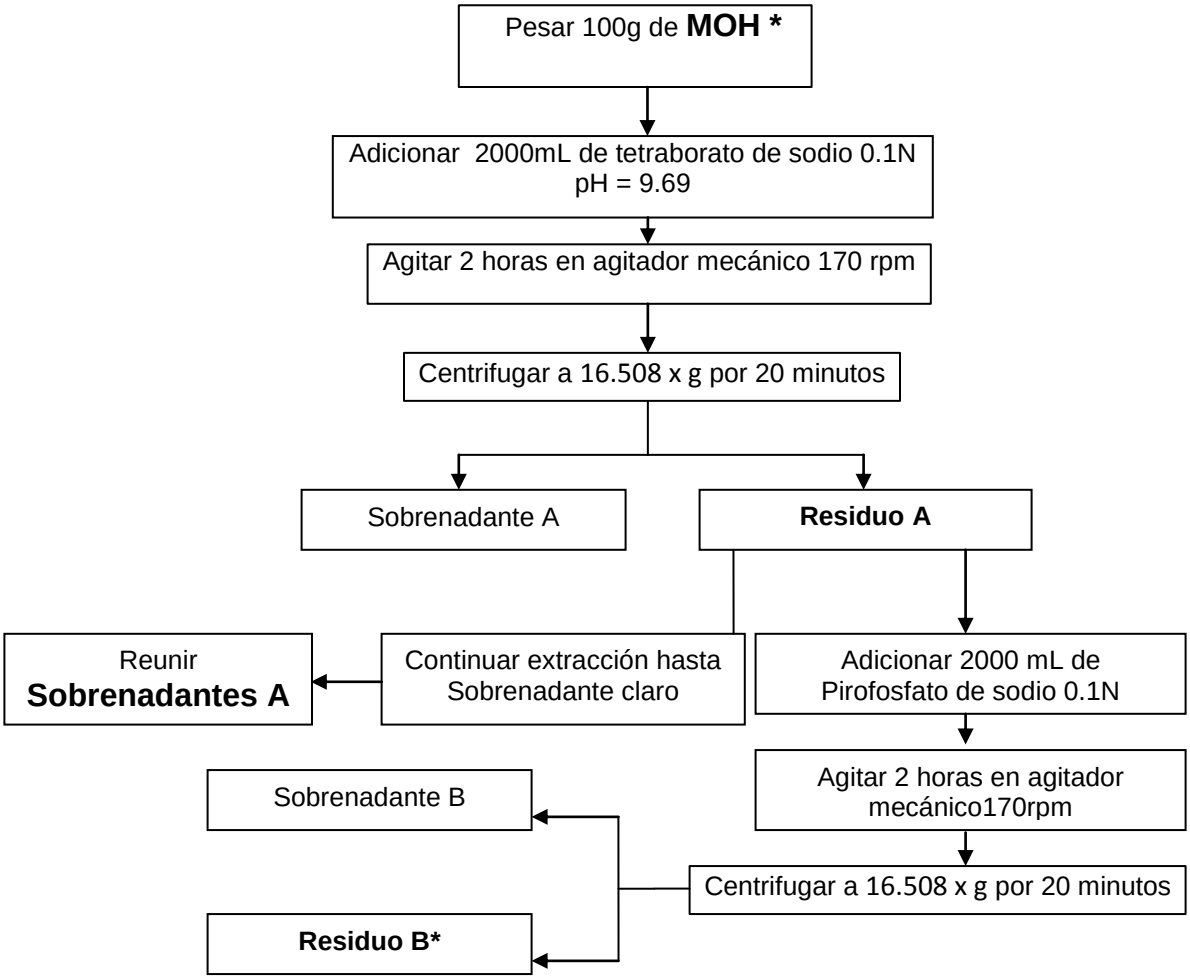
4.5.1.1 Separación de las fracciones materia orgánica humificada y materia orgánica fresca. Se realizó el fraccionamiento de MOS en materia orgánica humificada (MOH) y materia orgánica fresca (MOF), mediante el método granulométrico de tamizaje en húmedo, fundamentado en la diferencia de tamaño molecular de dichas fracciones de la MOS y consiste en disociar por tratamiento mecánico, los agregados normalmente estables del suelo en el agua. Teniendo en cuenta que este tratamiento produce el mínimo de desnaturalización, se separó la fracción menor de 53µm correspondiente a la MOH y la fracción mayor de 53µm correspondiente a MOF. Para separar dichas fracciones se utilizó un tamizador automático (Retsch As200®). El proceso se describe en el Esquema 2.

Esquema 2. Método granulométrico para el fraccionamiento de la materia orgánica

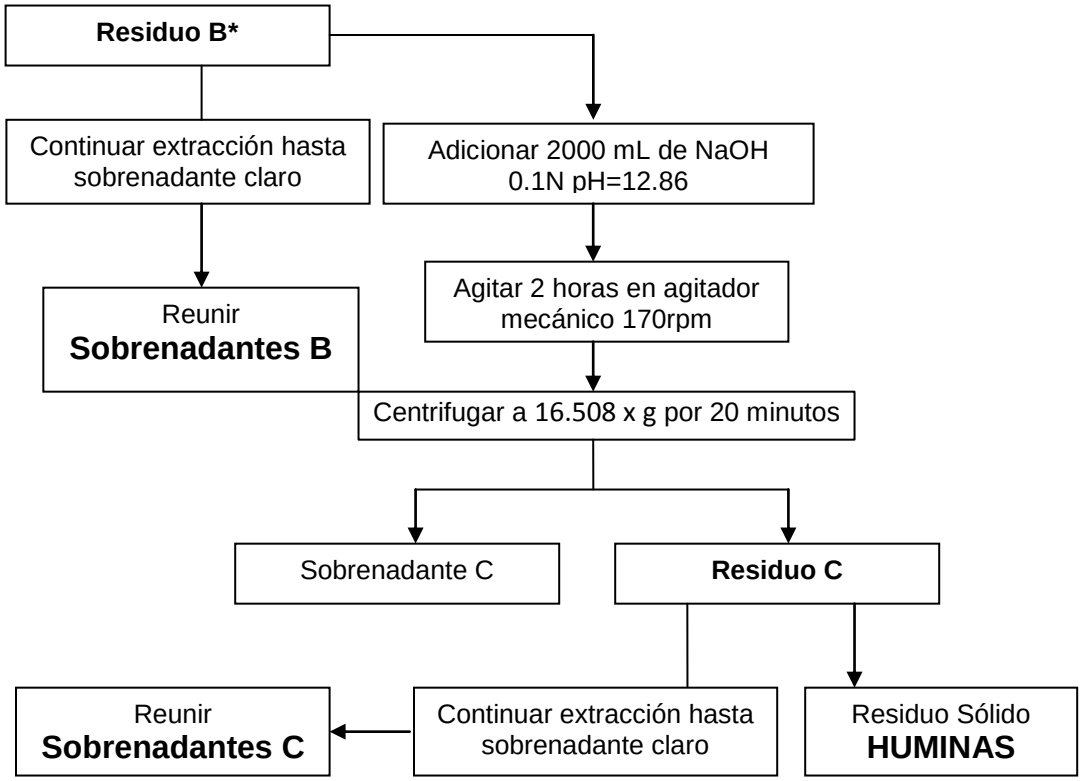


4.5.1.2 Extracción secuencial de las Sustancias Húmicas. Basándose en el principio de solubilidad, a partir de la MOH se separó las fracciones: AH, AF y huminas, mediante extracción secuencial con soluciones básicas (0,1N), de tetraborato que distingue entre enlaces electrostáticos de fácil rompimiento por simple intercambio iónico, y las sustancias órgano-minerales móviles; pirofosfato de sodio que rompe enlaces de coordinación, específicamente, uniones entre la materia orgánica y las arcillas, por hidróxidos y óxidos metálicos, son los denominados complejos inmóviles; y por último hidróxido de sodio que destruye casi todos los enlaces órgano-minerales. En el Esquema 3 se resume este procedimiento.

Esquema 3. Extracción Secuencial de las Sustancias Húmicas

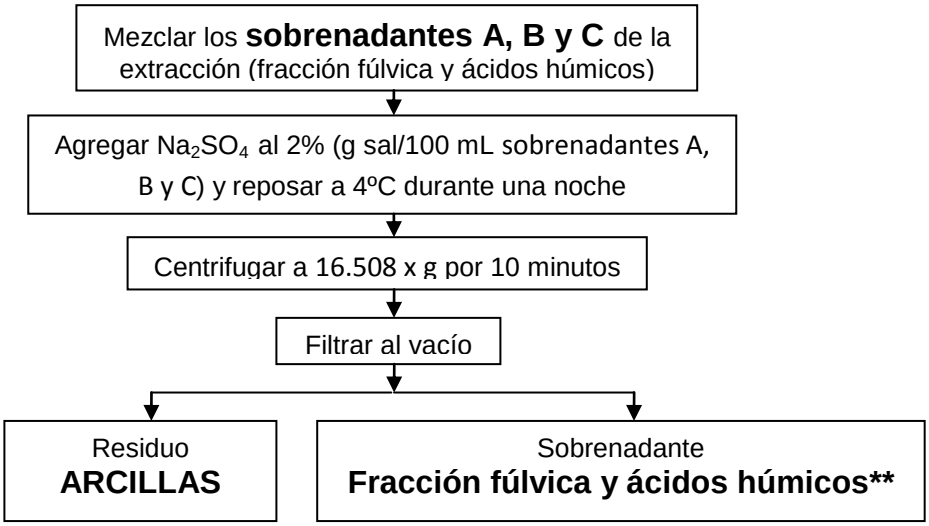


Continuación Esquema 2



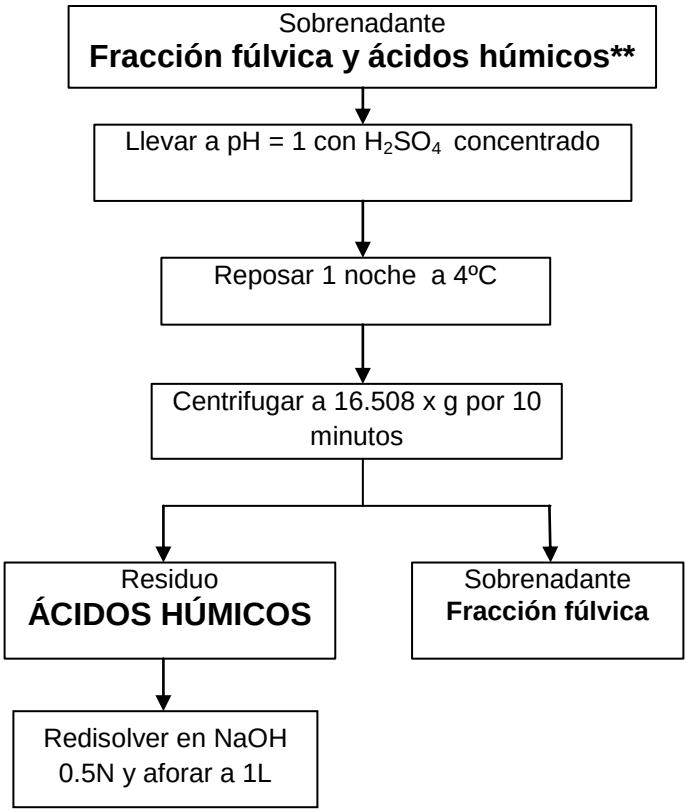
4.5.1.3 Floculación de Arcillas. Es necesario romper los agregados órgano-minerales, para ello se floculan las arcillas compuestos de naturaleza inorgánica que se encuentran ligados a las SH, mediante la adición de sulfato de sodio como se muestra en el Esquema 4. (Foto 3 y Foto 4. Anexo B).

Esquema 4. Floculación de las arcillas



4.5.1.4 Separación de ácidos húmicos de la fracción fúlvica. Los AH se separan de la fracción fúlvica por precipitación con H_2SO_4 a pH 1 y centrifugación a 16.508 x g durante 20 minutos, ya que son insolubles a pH ácido. Se obtiene un sobrenadante correspondiente a la fracción fúlvica y el residuo correspondiente a los AH. El desarrollo del proceso de detalla en el Esquema 5.

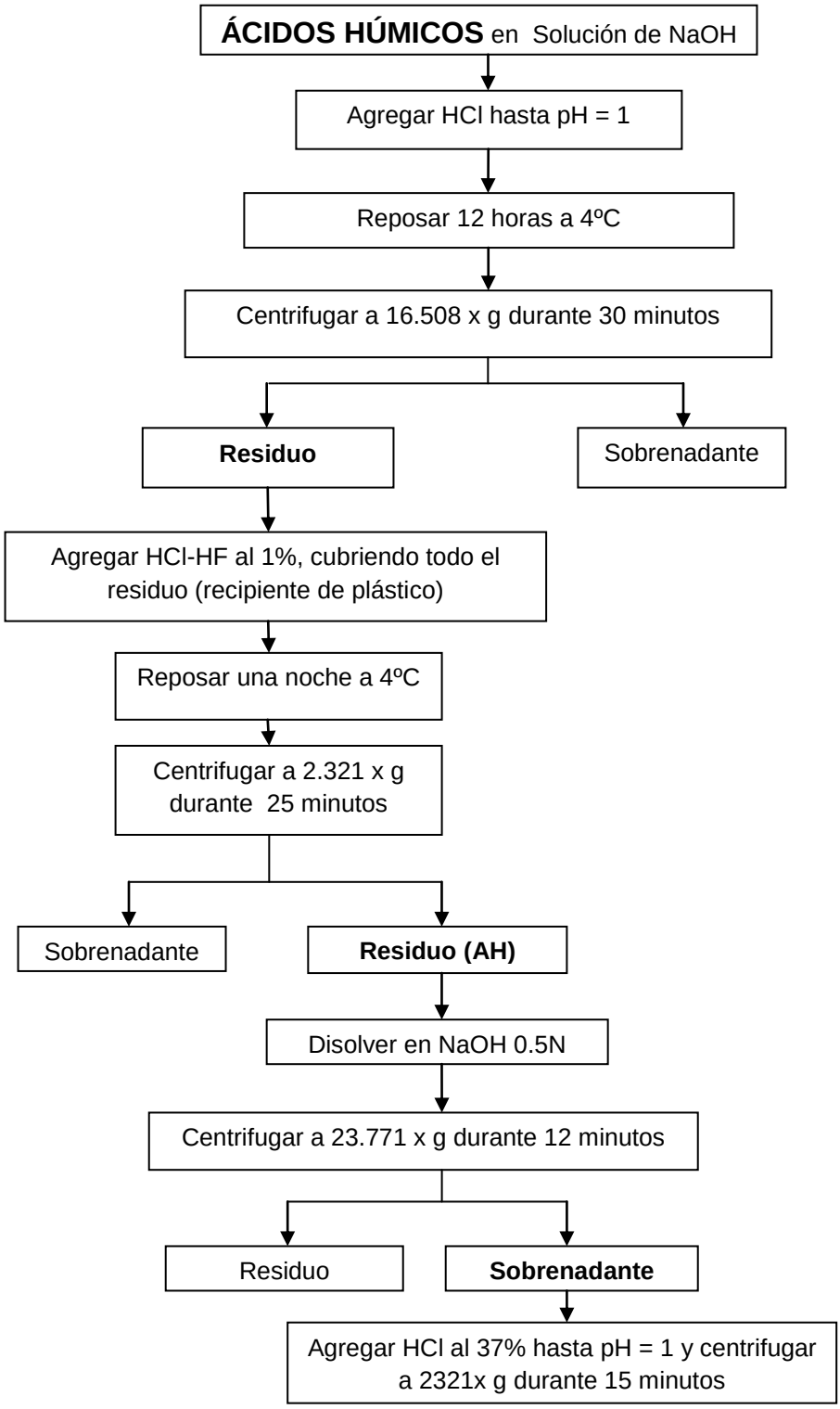
Esquema 5. Separación de los ácidos húmicos y fúlvicos.



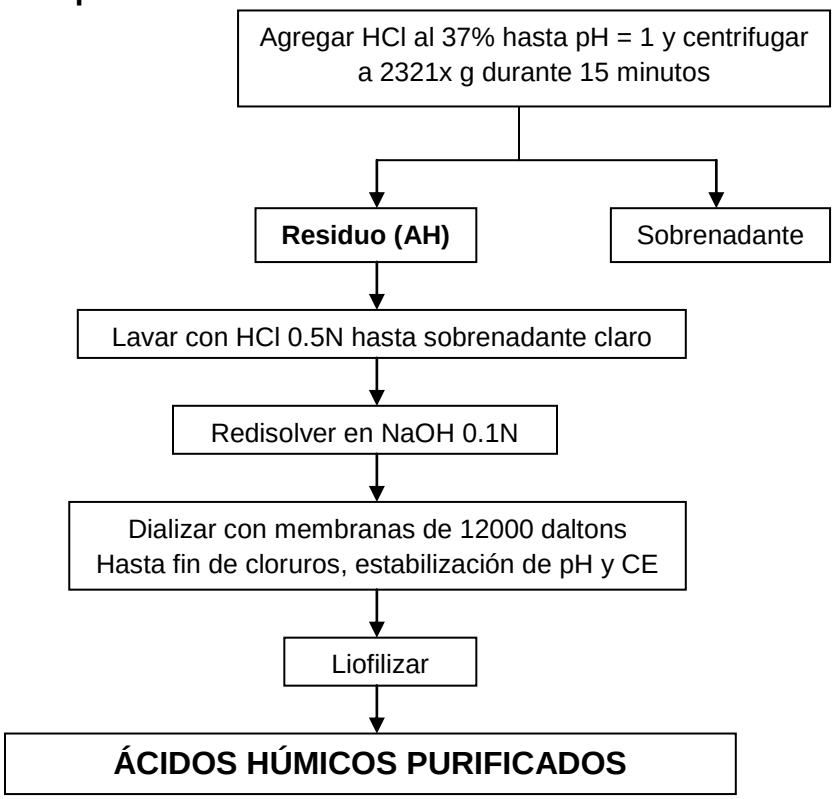
4.5.1.5 Purificación de los Ácidos Húmicos. Los AH se purificaron como se describe en el Esquema 6 mediante redisoluciones en NaOH, precipitación con HCl (pH 1), centrifugación a alta velocidad 23.771 x g durante 12 minutos, tratamiento con una mezcla de ácidos HCl-HF al 1% para romper las uniones con compuestos inorgánicos y finalmente diálisis (Foto 5. Anexo B) a través de membranas de celulosa de 12000 daltons hasta fin de cloruros, estabilización de pH y conductividad eléctrica.

Por último se liofilizaron en un equipo Labconco, modelo FreeZone 4.5 para su posterior caracterización.

Esquema 6. Purificación de los ácidos húmicos



Continuación Esquema 6



4.6 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS

Con el fin de valorar la influencia del cambio de uso de suelo en la composición química y calidad de AH se realizó la caracterización mediante métodos analíticos y espectrométricos descritos a continuación. Se efectuaron tres repeticiones excepto en análisis por CPMAS^{13}CRMN y Py-GC/MS-THM. Se calculo el rendimiento de los AH teniendo en cuenta la cantidad de MOH inicial y el porcentaje de MOH en el suelo, por lo tanto el resultado se expresa normalizado a 100 g de suelo. La calidad de los acidos húmicos se determina mediante los parámetros: relación E_4/E_6, acidez de grupos carboxílicos, relaciones elementales C/H, C/N, índices OR, factores de aromaticidad e hidrofobicidad, cantidad de compuestos aromaticos y alifáticos.

4.6.1 Valoración de la relación E_4/E_6. Con el objeto de obtener información sobre la aromaticidad y grado de condensación de los AH se calculó la relación E_4/E_6 como la relación de absorbancias a 465 y 665 nm de los AH puros (0.001g) disueltos en $NaHCO_3$ 0,05N (10 mL), medidas en un espectrofotómetro Thermo electron corporation UV-Vis modelo Helios ɣ.

4.6.2 Valoración de la acidez debida a grupos carboxílicos y grupos fenólicos. Se evalúo la acidez total, acidez de grupos carboxílicos y acidez de grupos fenólicos por valoración potenciométrica directa, titulando una muestra de AH puro (0,05g) en solución de KCl 0.1M (20 mL) con solución de NaOH 0.01N hasta pH 10. El valor de cambio a pH 8 corresponde a la acidez de grupos carboxílicos, y dos veces el valor de cambio entre pH 8 y 10 a la acidez de grupos fenólicos. Se seleccionó este método porque proporciona más detalles sobre la termodinámica del enlace del protón por sustancias húmicas, ya que el incremento del pH se controla continuamente al añadir un reactivo titulante (Masini e*t al*.,1998; Ritchie y Perdue, 2003). Se realizó con un potenciómetro Metrohm 744 (precisión de 0,1mV ó 0,01 unidades de pH).

4.6.3 Caracterización por Análisis Elemental. La composición elemental C, H, N, S, O de los AH se determinó usando un analizador elemental Thermo Scientific Modelo Flash 2000. De acuerdo a esta se calculó las relaciones atómicas C/H, C/O, C/N que permiten establecer el grado de humificación de los AH.

4.6.4 Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)**.** Se empleó la espectrometría infrarroja, para identificar las bandas características de los AH, correspondientes a grupos funcionales. Los Espectros infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fueron obtenidos de pastillas con una muestra al 2% en KBr grado espectrométrico, utilizando un espectrómetro JASCO FT/IR 6200 tipo A. Se calcularon los índices OR, llamados R1 y R2 de acuerdo a Ding *et al.* (2002). R1 relaciona las intensidades de bandas de absorción provenientes de grupos funcionales que contengan O dividido entre las provenientes de CH de grupos alifáticos y aromáticos. R2 relaciona grupos cetónicos y carboxílicos (1727 cm^{-1}) dividido entre CH de grupos aromáticos.

4.6.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (CPMAS ^{13}C NMR). Esta técnica permite identificar y cuantificar los grupos funcionales que contienen C y están presentes en los AH, además se utilizó para determinar su grado de hidrofobicidad y aromaticidad. La resonancia magnética nuclear de estado sólido (CPMAS^{13}CNMR) en los AH con una previa prueba de paramagnetismo (Foto 6. Anexo B) se realizó en un equipo Bruker 600 WB PLUS (Foto 7 y Foto 8. Anexo B) bajo los parámetros de adquisición según Kang *et al*. (2003). Una frecuencia del ^{13}C de 150 MHz, velocidad de giro del rotor de 10 KHz, un tiempo de recirculación de 4 s y de adquisición de 5 ms. El tiempo de contacto del CP entre los dos núcleos H y C fue de 1 ms y el número de escaneos de 5000 a 10000. Se uso el

área total como referencia para la integración de acuerdo a estudios de KnicKer, *et al*. (2005).

Las regiones específicas para cada tipo de carbono (C) son: 0~50 ppm C- alquilo principalmente carbonos alifáticos o parafínicos, 50~60 ppm C-alquilo de grupos metoxi, 60~96 ppm -CH_2OH, 96-108 ppm grupos anómericos, 108-145 ppm C-aromático, 145-162 ppm grupos fenólicos, 162-190 ppm C de grupo carboxilo, 190-220 ppm C de grupo carbonilo en los AH.

Teniendo en cuenta el concepto de Kang *et al*. (2003), mediante la integración de ciertas zonas, se define una relación entre **zona A** (0-108 ppm) correspondiente a la suma de carbonos alifáticos y **zona B** (108-162 ppm) correspondiente a C aromático, con estas zonas se determinó el factor de aromaticidad (Ecuación 14):

Factor de Aromaticidad = [B/(A+B)] x 100 Ecuación 14

Además se determinó el Indice de Hidrofobicidad de los Ácidos Húmicos: **HB/HI** y se calculó de acuerdo a Piccolo *et al*. (2004), que relaciona la concentración de **grupos Hidrofóbicos (HB)** en la región de desplazamiento **0-50 ppm** (principalmente carbonos alifáticos o parafínicos) y **110-160 ppm** (grupos aromáticos, 145 – 162 ppm grupos fenólicos)(Ecuación 15) e **grupos Hidrofílicos** (HI) en la región **50-100 ppm** (50 – 60 ppm grupos metoxi, 60 – 96 ppm grupos – CH_2O) y **160-200 ppm** (162 – 190 ppm grupos carboxílicos y 190 – 220 ppm grupos carbonilicos)(Ecuación 16) en el área bajo la curva del espectro de ^{13}C-NMR de la siguiente manera:

HB = [(0-50) + (110-160)] Ecuación 15

HI = [(50-100) + (160-200)] Ecuación 16

4.6.6 Análisis por Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas y Hidrólisis Térmicamente Asistida y metilación (Py-GC/MS-THM). Permite identificar los componentes de ácidos húmicos y sus precursores. En el Anexo B (Foto 9 y Foto 10) se observa el procedimiento para la pirolisis y en la Foto 13 del mismo anexo, el equipo acoplado de Py-GC/MS utilizado para analizar los AH. El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP-6869N acoplado a un detector selectivo de masas HP-5973 Network (Hewlet Packard, Abondale, PA, USA). La temperatura del inyector fue de 250ºC. La pirolisis de la muestras se realizó a 600ºC durante 5 s. Se empleó un pirolizador precalibrado de espiral de Pt (CDS Pyroprobe). Tanto la cámara de pirolisis como el inyector cromatográfico se mantuvieron a 250ºC. La separación cromatográfica fue realizada en una columna capilar de sílice fundida

HP-5MS (30 m x 250 mm x 0.25 mm nominal). Siguiendo las pautas establecidas por Buurman *et al*., 2009), las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: temperatura inicial de 40ºC mantenida durante 1 min. con una rampa de 7ºC/min hasta 300ºC durante 15 min. La inyección de las muestras se efectuó en modo Split con una relación 1:40. Como gas portador se utilizó He a una presión de 67,5 kPa en el inyector y con una velocidad de flujo constante de 1,5 ml/min. Como técnica de ionización se utilizó el impacto electrónico y las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas fueron las siguientes: temperatura de la fuente 230ºC, energía electrónica 70eV y velocidad de barrido del espectrómetro de masas de 0.5 s/scan en el intervalo m/z 20-800.

La THM combina la degradación de compuestos de alto peso molecular y la metilación de los productos obtenidos. Antes de THM, las muestras se introducen sobre los tubos de cuarzo y se adiciona una gota de solución al 25% de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), y seguidamente se introducen en el pirolizador. Para la integración de picos y evaluación de espectros de masas se ha operado con un software Agilent Chemstation G1701CA MSD. Los espectros se adquirieron en modo monitorización de iones total y los datos de áreas de picos se emplearon para el respectivo análisis. La temperatura de la interfaz y de la fuente se mantuvo a 280 y 150ºC, respectivamente.

La identificación de los compuestos se llevó a cabo por comparación con los espectros de patrones de las espectrotecas Wiley y NIST, mediante la interpretación de las fragmentaciones másicas obtenidas para cada pico cromatográfico y según datos publicados en la bibliografía consultada (Buurman *et al*., 2009; Nierop, *et al*., 2005).

Con el propósito de llevar a cabo una estimación de la abundancia relativa de los componentes identificados en las muestras analizadas, se realizó un estudio agrupando los diferentes compuestos según el grupo químico al que pertenecen (compuestos aromáticos, ácidos grasos, y demás) y calculando el porcentaje de su área cromatográfica con respecto al área total de todos los picos identificados.

4.7 CUANTIFICACIÓN DEL ALMACENAMIENTO DE CARBONO EN SUELO, MATERIA ORGÁNICA HUMIFICADA, MATERIA ORGÁNICA FRESCA Y ÁCIDOS HÚMICOS.

Para evaluar la influencia del cambio de uso de suelo sobre el almacenamiento de carbono en el suelo y fracciones de la MOS, se realizó esta investigación cuantitativa, comparativa como prueba de hipótesis. El experimento de campo llevado a cabo fue observacional, con un diseño transversal, que permite

identificar la asociación entre el almacenamiento de carbono en los ácidos húmicos y el uso de suelo, en un período puntual.

Los datos de C utilizados para cuantificar el almacenamiento de C corresponden a las muestras analizadas en el horizonte A de cada uso, teniendo en cuenta la descripción de Baker *et al*. (2007) quienes señalan que la concentración más alta de C se encuentra cerca a la superficie en suelos con sistemas de labranza de conservación, y que a profundidades mayores a 30 cm no se muestra ninguna ganancia de C.

El almacenamiento de C en el suelo se estimó mediante la Ecuación 17 (Carvalho *et al.,* 2009*;* Avila, Martínez y Leiva, 2012; Delgadillo y Quechulpa, 2006), utilizando el porcentaje de Corg determinado por el método de Walkley Black colorimétrico en suelo, MOH , MOF y el porcentaje de C de AH determinado por análisis elemental; la densidad aparente corresponde a la densidad del suelo determinada por el método del cilindro y la profundidad a la cual se tomo la muestra en el horizonte A, siendo 20 cm para suelos de bosques y cultivo y 10 cm para suelos de pastura.

COS (tonC/ha) = Corg x Dap x espesor del horizonte. Ecuación 17

Donde:

COS= almacenamiento de C en ton C/ha suelo
Corg= gramos de Corg en 100 g de suelo
Dap= densidad aparente en (g/cm^3) del suelo
Espesor del horizonte en suelo en cm
1 ha = $1x\ 10^8\ cm^2$.
1 ton C= $1X10^6$ g C

Usando la Ecuación 18 se estimó el almacenamiento de C en las fracciones de MOH, MOF y AH normalizados a 100 g de suelo, así:

CF (tonC/ha) = C x rendimiento x Dap x espesor del horizonte. Ecuación 18
Donde:

CF= almacenamiento de C en cada fracción en ton C fracción/ha suelo
C= gramos de C en 100 g de cada fracción
Rendimiento= gramos de fracción en 100 g de suelo en base seca.
Dap= densidad aparente en (g/cm^3) del suelo
Espesor del horizonte en suelo en cm
1 ha = $1x\ 10^8\ cm^2$.
1 ton C= $1X10^6$ g C

4.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

La prueba de hipótesis generalmente implica diseñar y ejecutar experimentos. El experimento es el proceso mediante el cual se trata de comprobar (confirmar o verificar) una o varias *hipótesis* relacionadas con un determinado fenómeno, mediante la manipulación de las variables que presumiblemente son su causa.

La *experimentación* constituye uno de los elementos clave del *método científico y* es fundamental para poder ofrecer explicaciones causales. En un experimento real se pueden controlar (dejar constantes) las variables que durante la experiencia puedan tener influencia sobre las otras variables.
En este estudio como es un experimento observacional es difícil controlar las variables y pueden aparecer fenómenos inestables, por ello las muestras se tomaron en un período puntual y a ello se refiere el análisis. El Análisis bivariante considera UN FACTOR o Variable cualitativa independiente y NIVELES DEL FACTOR (Subdivisiones o categorías del factor) que son los tratamientos del problema monofactorial.

Para el procesamiento y análisis de los datos obtenidos se utilizó el programa SPSS 11.5. Teniendo en cuenta la hipótesis, los objetivos, se identificó la variable independiente (uso de suelo) y las variables dependientes (todas las medidas) tanto en suelo como en AH. Se realizó el análisis estadístico descriptivo, incluidas las pruebas de normalidad (Shapiro-Wilk) y de homogeneidad de varianzas (Levene). El análisis comparativo se hizó a través de la prueba de comparación de medias ANOVA MONOFACTORIAL (Prueba Paramétrica) con pruebas estadísticas de homogeneidad de varianzas (Levene), complementada con la respectiva prueba de comparaciones múltiples (Tukey y Duncan). Se realizaron correlaciones bivariadas como correlación de Pearson para determinar grado de asociación entre variables.

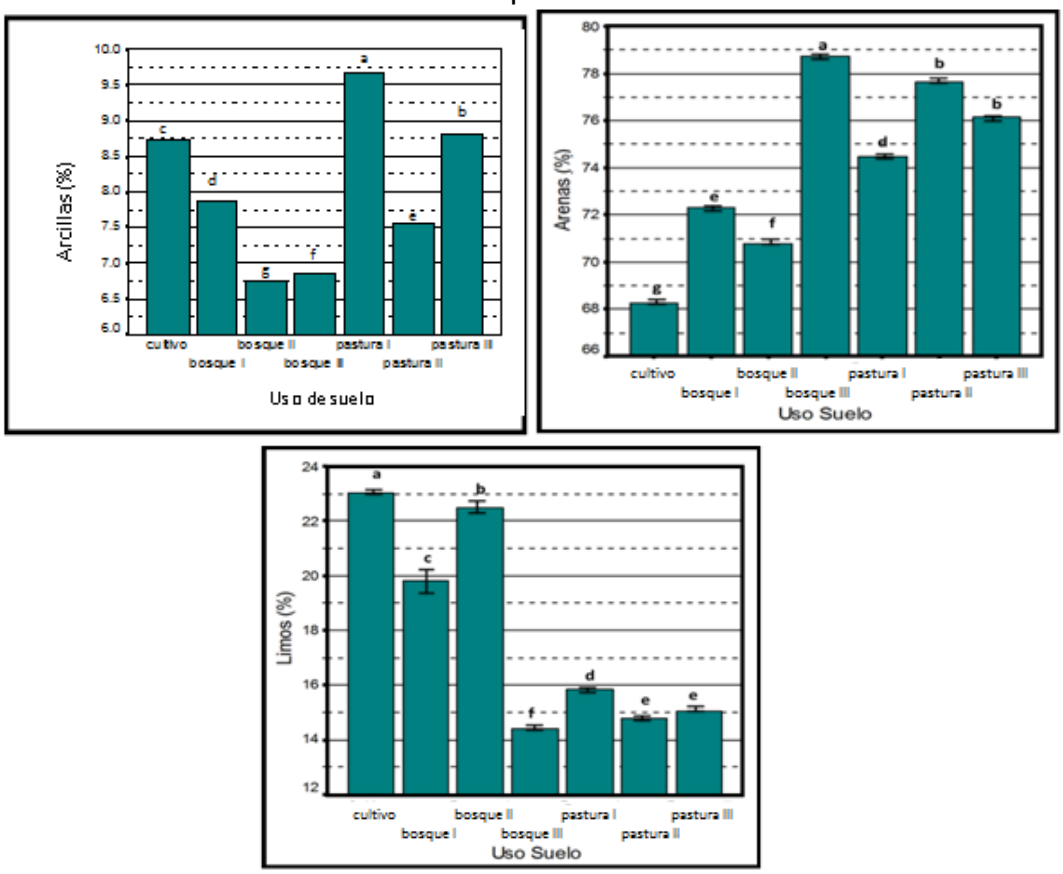
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS

Los resultados de las propiedades físicas y químicas de las muestras compuestas, de suelos con diferente uso, a partir de los cuales se aislaron los AH se muestran en las Figuras 11 a 15 y en la Tabla 1. del Anexo C. Los resultados se expresan en base seca teniendo en cuenta la humedad higroscópica y son el producto de tres réplicas. La letra S se refiere a suelo de cada uso: cultivo, bosque I, bosque II, bosque III, pastura I, pastura II, pastura III que corresponden a las siete unidades experimentales, con tres parcelas de bosque, tres de pastura y una de cultivo.

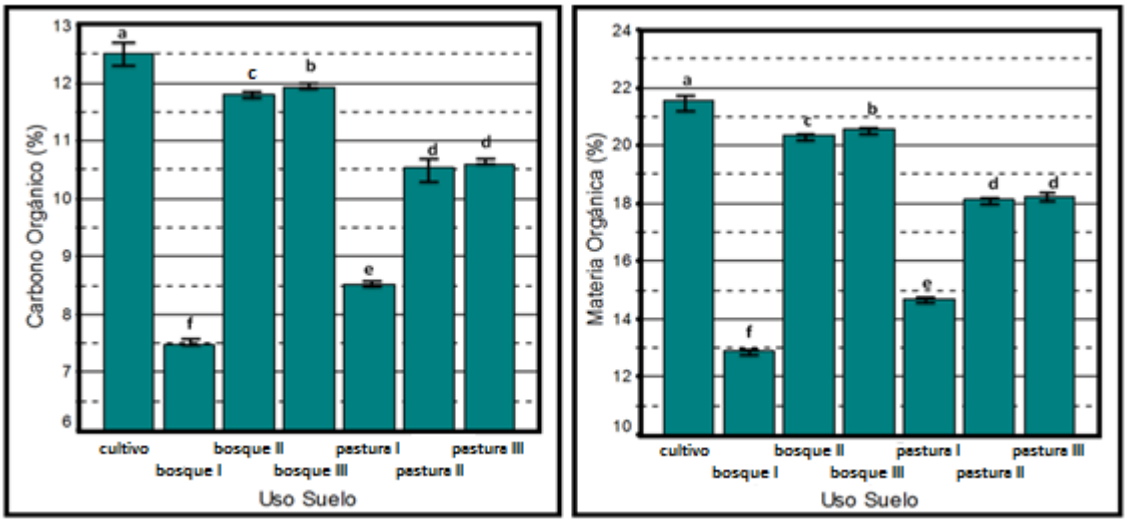
Para la interpretación de los resultados de estas propiedades se usan tablas de referencia de suelos (Silva, 2000). Los suelos de todas las unidades de muestreo presentan textura Franco Arenosa (Figura 11), con bajos contenidos de arcillas (6,76 a 9,68 %), que demuestran pérdida de partículas finas evidenciando un proceso de erosión severo en estos suelos.

Figura 11. Textura de las muestras compuestas



La mayoría de las propiedades físicas-químicas de los suelos con diferente uso presentan diferencias significativas, incluso dentro del mismo uso. La densidad aparente es baja, producto de altos contenidos de MO (12,89-21,55%) (Figura 12). El contenido de Corg del suelo de bosque I es significativamente inferior (7,48%) al de los otros dos bosques (11,80% y 11,91%), indicando diferentes grados de transformación de la hojarasca. Las pasturas contienen menos Corg respecto a los bosques II y III mostrando un efecto negativo por el cambio de uso de suelo, con pérdida del espesor del Horizonte A.

Figura 12. Carbono orgánico y Materia orgánica de muestras compuestas.



Entre los factores que determinan el contenido de MO del suelo se encuentra el pH y la relación C/N la cual en todos los casos está dentro de un rango normal. En principio la rata de mineralización es igual a la rata de inmovilización del N y se presenta una mineralización normal de la MOS, con excepción en el suelo de pastura II donde se exhibe una alta mineralización. Sin embargo, la acumulación de MO en la mayoría de los suelos no demuestra una mineralización normal, por el contrario hay acumulación de MO en estos suelos. Lo que conlleva a concluir que existe fijación simbiótica y/ó asimbiótica de N en todos los suelos por los altos contenidos observados de este elemento (Figura 13).

En el cultivo la relación C/N es significativamente superior y podría resultar de la aplicación de abonos orgánicos que incrementan el nivel de Corg.

Figura 13. Nitrógeno total de las muestras compuestas

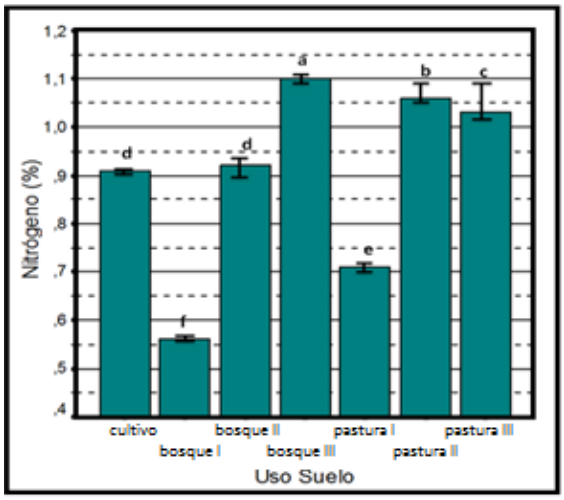
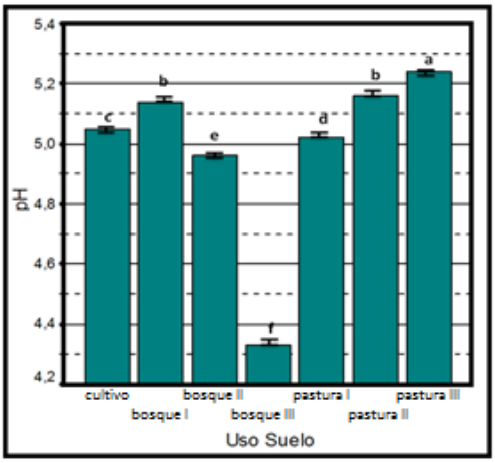
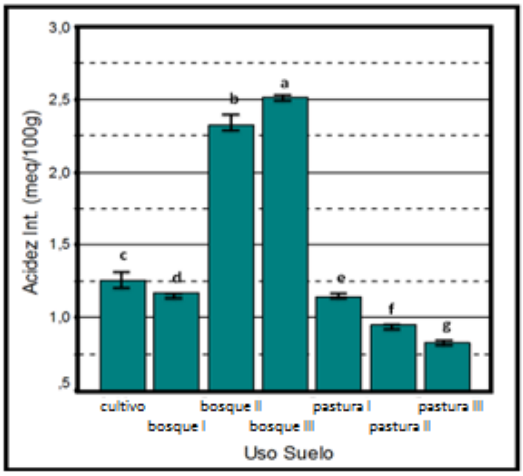
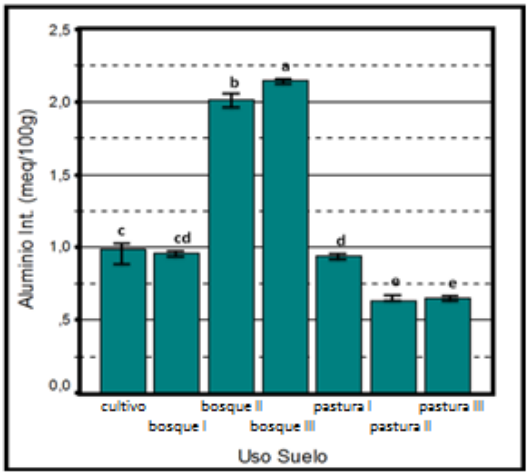


Figura 14. pH, acidez intercambiable y Aluminio intercambiable de las muestras compuestas







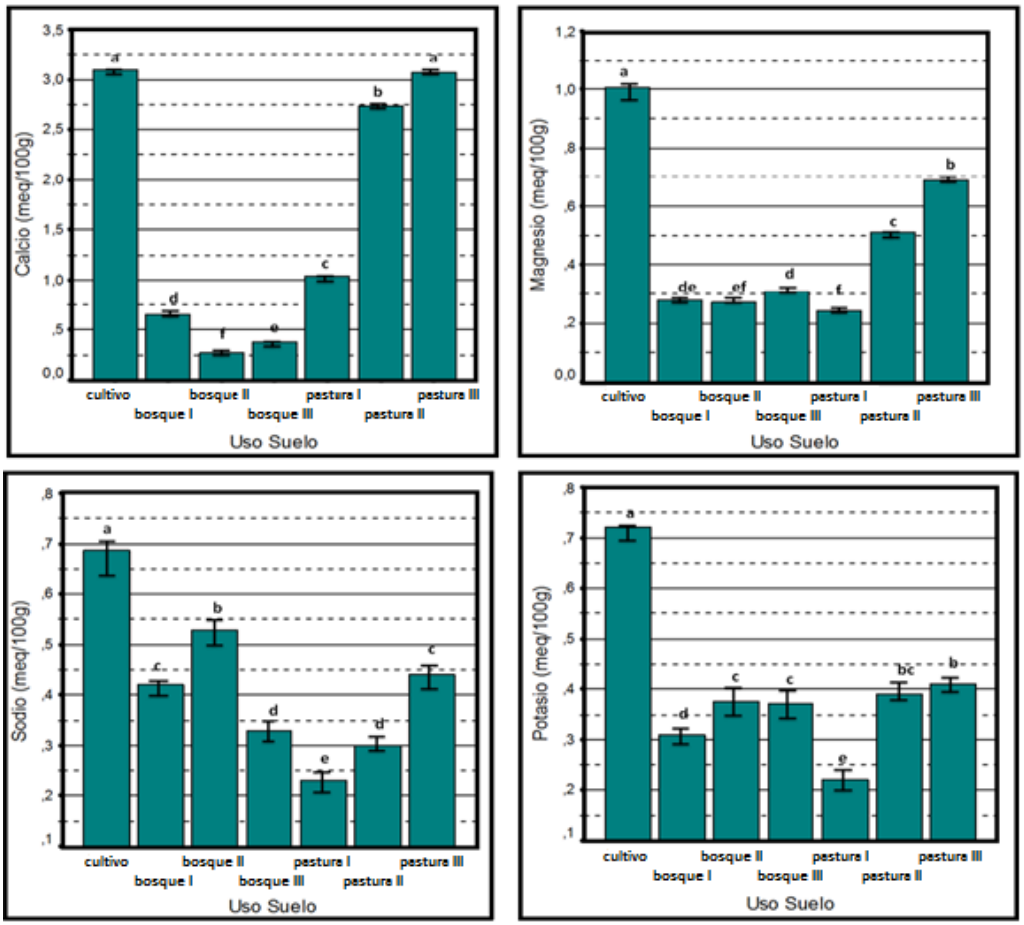
El pH influye en la disponibilidad de todos los nutrientes, regula la actividad biológica del suelo condicionando su fertilidad o el desarrollo de la planta. Los valores bajos de pH encontrados (Figura 14) corresponden a acidez extrema para el bosque III, muy fuerte para el bosque II y fuerte para los demás usos, acidez que proviene tanto de la MO como del Al, teniendo más influencia este último demostrada por la asociación lineal negativa, y significativa entre el pH y Al intercambiable (Coeficiente de Pearson -0,821**), mientras que la correlación con la MO es negativa pero no significativa (Tabla 2. Anexo C). Los suelos de bosque II y bosque III presentan contenidos de Al significativamente superiores y acidez más fuerte.

La **acidez intercambiable** (Figura 14) en estos suelos se atribuye principalmente al Al de cambio con niveles bajos en la mayoría de los suelos, a excepción de los suelos de bosque II y III en los cuales el nivel está en un rango medio. El bajo contenido de Al intercambiable se podría atribuir a su complejación con aniones orgánicos presentes en el suelo en altas concentraciones debido a la acumulación de la MO que presenta la mayor capacidad de absorción y fuerza de ligando para la mayoría de los elementos metálicos, exceptuando algunos materiales inorgánicos no cristalinos; sin embargo el Al es capaz de generar fuerte acidez ya que 1 mol de Al genera hasta 6 moles de H^+ de acuerdo a las reacciones de intercambio e hidrólisis.

La fuerte acidez conlleva a lavado y pérdida de bases (Figura 15), como el Ca, observándose deficiencia en todos los suelos, con excepción de cultivo y pastura III. La correlación significativa y positiva entre estos dos parámetros (Coeficiente de Pearson 0,561**) corrobora dicha afirmación (Tabla 2. Anexo C). Igualmente produce pérdida de Mg y tiene efecto en la disponibilidad de P observándose deficiencia en todos los suelos debido a su inmovilización por adsorción específica sobre los alofanos.

La fuerte acidez impide la formación de complejos organominerales estables con las arcillas por proceso de cementación (Figura 16) contribuyendo a la erosión y pérdida de ellas como se menciono anteriormente, y se demuestra por la asociación lineal positiva y significativa entre las arcillas y el pH (Coeficiente de Pearson 0,505*).

Figura 15. Bases de cambio de muestras compuestas



La contribución de alofanos a la CIC es baja, por la fuerte acidez de este tipo de suelos y por el pequeño espacio interlaminar. Por tanto, la alta CIC representada en la Figura 17, se atribuye principalmente a la MO como se demuestra con la correlación positiva significativa entre estas dos variables, (Coeficiente de Pearson 0,979**).

Figura 16. Proceso de cementación de un complejo organomineral

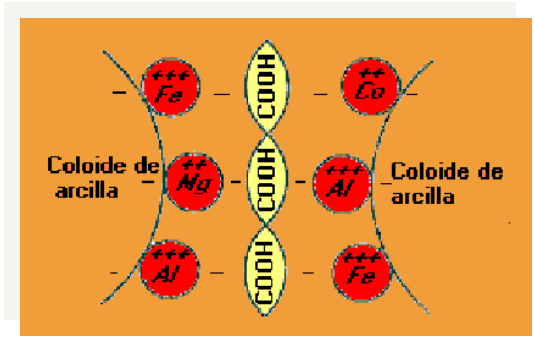
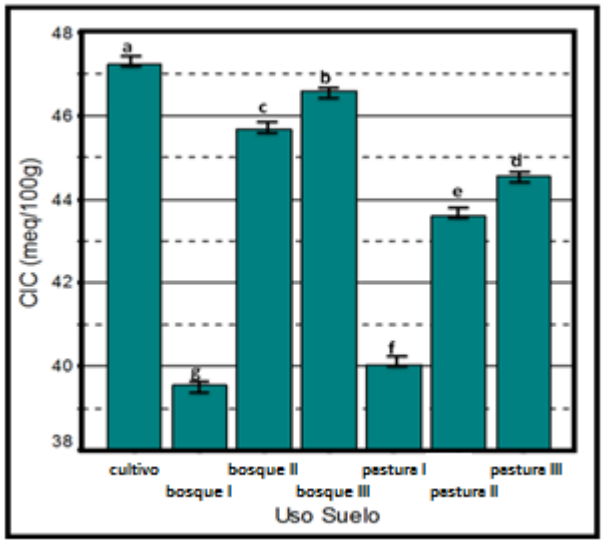
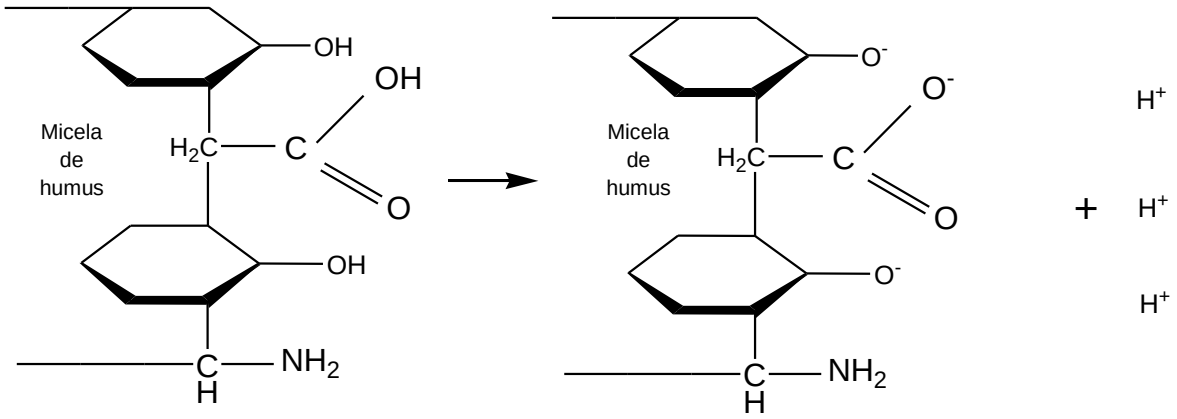


Figura 17. Capacidad de Intercambio Catiónico de las muestras compuestas



La mayor contribución de cargas negativas de la MO en estos suelos se debe al coloide húmico por hidrólisis del H^+ de los grupos carboxílicos, fenólicos y en menor grado los grupos alcohólicos, metoxilícos y amínicos. En la Figura 18 se representa el origen de cargas negativas provenientes de la hidrólisis del coloide húmico.

Figura 18. Origen de cargas negativas por hidrólisis del coloide húmico.



Se resalta la influencia del cambio de uso de suelo a cultivo en donde la aplicación de abonos orgánicos, corrección de acidez, suministro de nutrientes y manejo conservacionista del suelo modifican las propiedades físicas y químicas de este suelo incrementando su nivel de fertilidad.

5.1.1 Evaluación de la presencia de alofanos. Los alofanos son alumino-silicatos no cristalinos o poco cristalinos, altamente hidratados, con una composición variable, pero formada básicamente por óxido de aluminio, sílice y agua de razón molecular SiO_2/Al_2O_3 entre 0.5 y 2. Son amorfos a rayos X, por esto para determinar la presencia de alofanos, se realizó una prueba cualitativa y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

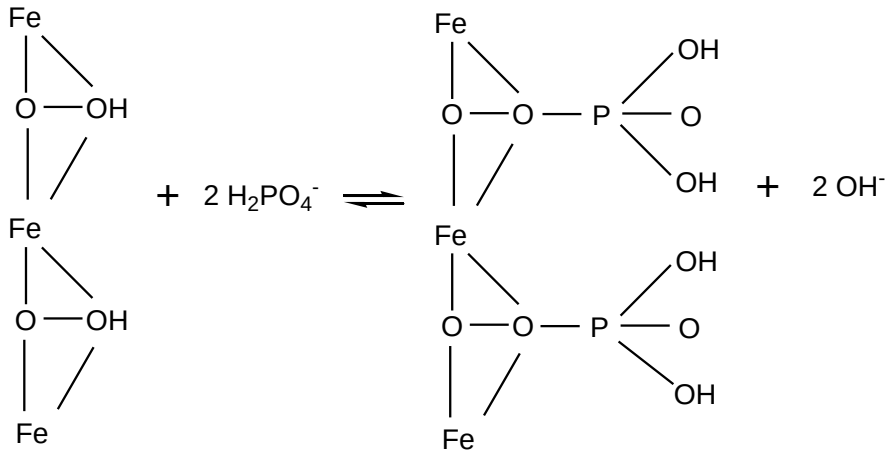
Tabla 5. Resultados de pH de suelo prueba cualitativa de presencia de alofanos

Muestra	pH (suelo: NaF(1N)) (1:50)
S-cultivo	10,96
S-bosque I	11,1
S-bosque II	11,29
S-bosque III	11,44
S-pastura I	11,23
S-pastura II	11,39
S-pastura III	11,42

En todos los suelos se obtuvo un valor de pH superior a 9.4, lo que indica la presencia de alofanos, aluminosilicatos no cristalinos de gran importancia en estos Andisoles. Como el medio de los suelos es fuerte, muy fuerte y extremadamente ácido, predominan las cargas positivas del sistema y el alofano presenta una fuerte adsorción de aniones (50 cmol/kg), mediante reacciones de adsorción no específica ó electrostática, atracción de iones por intercambio aniónico. Puede existir además adsorción específica por incorporación del anión en la capa de coordinación de un átomo de Al o Fe quedando impedido para el intercambio (Fassbender, H.W. y Bormemisza, E, 1987).

La presencia de alofanos en este tipo de suelos favorece la adsorción de fósforo (Figura 19), lo inmovililiza y disminuye su disponibilidad para las plantas. Favorece la acumulación de materia orgánica en los horizonte A debido a que es un fuerte adsorbente de sustancias orgánicas por fuerzas de Van der Waals.

Figura 19. Representación esquemática de la adsorción de fósforo por alofanos



Silva, 2000

La presencia de alofanos genera ventajas al suelo cuando se corrige la acidez mediante encalamiento, debido al incremento de las cargas negativas, produce estabilidad estructural por la fuerte unión con las sustancias húmicas.

5.2 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA

El fraccionamiento químico de la materia orgánica de los suelos en estos sistemas de explotación permitió determinar los cambios que se producen en la composición de las fracciones más estables de la MOS. La calidad y cantidad de la materia orgánica del suelo (MOS) está íntimamente ligada al tipo de suelo y los nutrientes que este puede proporcionar. También son importantes las comunidades microbianas, componentes de la fracción orgánica del suelo, y están asociadas con la fertilidad, ciclos biogeoquímicos, descomposición de adiciones naturales o sintéticas de carbono y formación estructural y estabilización física de los agregados. La cantidad y calidad de materia orgánica del suelo permite hacer inferencias sobre su estado de fertilidad y el aporte ambiental al suelo, el contenido de carbono orgánico frecuentemente correlaciona con diferentes factores, como la mineralización de materia orgánica, biomasa microbiana y la actividad enzimática en suelos, entre otros.

5.2.1 Fraccionamiento de la Materia Orgánica. Los resultados del fraccionamiento de la MOS se muestran en las Tabla 6 y se expresan normalizando los datos a 100 g de suelo en base seca. En todos los usos la MOH es superior al 60% y se detalla su prevalencia respecto a la MOF. La relación

MOH: MOF es superior en el suelo dedicado a cultivo, mostrando la influencia del cambio de uso y manejo del suelo.

Tabla 6. Composición porcentual de las fracciones de la MOS de tres usos en las siete unidades de muestreo

Muestra	MOH %	MOF %	Relación MOH: MOF
S- cultivo	79,92	20,08	3,98
S-bosque I	61,20	38,80	1,58
S-bosque II	78,09	21,91	3,56
S-bosque III	68,27	31,73	2,15
S-pastura I	72,73	27,27	2,67
S-pastura II	66,51	33,49	1,99
S-pastura III	76,12	23,88	3,19

5.2.1.1 Caracterización de la fracción MOH. Los resultados de la caracterización de la MOH se describen en el Anexo D.1. En la Tabla 7 se relaciona estos resultados normalizados a 100g de suelo (en base seca) y en el Anexo D.2 el análisis estadístico. En todos los sistemas de uso se aprecian diferencias significativas en las propiedades de la MOH.

Tabla 7. Propiedades físicas y químicas de la MOH de diferentes usos de suelo

Muestra	Humedad higroscópica	pH	Corg	N	C/N	Acidez Intercambiable	Al Intercambiable
	%		%	%		cmol/kg	
cultivo	11,92^{c}	5,86^{b}	11,12^{a}	0,79^{a}	14,13^{b}	0,94^{c}	0,40^{c}
bosquel	11,26^{d}	5,74^{c}	5,32^{g}	0,46^{e}	11,64^{d}	0,78^{d}	0,36^{d}
bosque II	13.32^{b}	5,62^{d}	10,72^{b}	0,68^{c}	15,78^{a}	1,35^{a}	0,95^{a}
bosque III	13.78^{a}	5,61^{d}	9,78^{c}	0,72^{b}	13,56^{c}	1,22^{b}	0,79^{b}
pastura I	8.39^{g}	5,99^{a}	6,61^{f}	0,48^{d}	13,77^{c}	0,68^{f}	0,32^{e}
pastura II	10.33^{f}	5,87^{b}	7,44^{e}	0,70^{bc}	10,68^{e}	0,56^{g}	0,18^{g}
pastura III	10.74^{e}	5,97^{a}	8,95^{d}	0,78^{a}	11,48^{d}	0,72^{e}	0,27^{f}

Muestra	CIC	Ca	Mg	Na	K	P
	cmol/kg					mg.kg^{-1}
cultivo	40,86^{a}	3,07^{a}	1,14^{a}	0,83^{c}	0,67^{a}	30,90^{a}
bosque I	26,25^{g}	0,47^{g}	0,24^{e}	0,67^{e}	0,34^{e}	1,64^{g}
bosque II	38,51^{b}	0,55^{f}	0,33^{d}	0,74^{d}	0,45^{d}	5,28^{b}
bosque III	34,67^{d}	0,78^{e}	0,47^{c}	0,63^{f}	0,54^{b}	3,74^{c}
pastura I	31,60^{e}	0,91^{d}	0,23^{e}	0,64^{f}	0,26^{f}	2,73^{e}
pastura II	31,29^{f}	2,10^{c}	0,47^{c}	1,35^{b}	0,44^{d}	1,88^{f}
pastura III	36,62^{c}	2,88^{b}	0,77^{b}	1,39^{a}	0,49^{c}	3,45^{d}

Promedios con letras diferentes son significativamente diferentes *p=0,05* Prueba Tukey.

Comparando con las propiedades de las muestras compuestas de suelo, el pH en la MOH de todos los usos incrementó considerablemente a valores superiores de 5.5, disminuyó la acidez intercambiable y los contenidos de Al intercambiable decrecieron en porcentajes comprendidos entre 53 y 72 % corroborando la correlación significativa negativa entre el pH y estas dos variables (coeficiente de Pearson Ac.interc = -0,829** y Al interc.= -0,847**) (Tabla 2. Anexo D), mostrando el poder de complejaciòn del Al en estas sustancias, y sugiriendo que la fuerte acidez presente en los suelos proviene principalmente de los alofanos. Además se evidencia el aporte significativo de la MOH a la CIC en el suelo en todos los casos siendo superior en la MOH del suelo de cultivo, el menor aporte lo hace la MOH del suelo de bosque I que contiene menor cantidad de MOH. La disminución del Al ocasiona el incremento en todas las bases de cambio, corroborando relación inversa existente entre ellas y mostrando el aporte de esta fracción de MOH en la retención y suministro de bases a la solución del suelo.

El porcentaje de Corg en las fracciones de MOH de todos los usos de suelo es alto demostrando que gran parte del Corg del suelo es aportado por la MOH, con carbono fácilmente oxidable. El incremento en la relación C/N en todos los casos permite demostrar la incorporación del N dentro de las sustancias húmicas por procesos de biotansformaciòn. El P disponible disminuye en la MOH como era de esperarse porque el P presente en estas sustancias está principalmente en forma de moléculas orgánicas estables.

Se realizó el análisis elemental a la MOH para determinar los contenidos de C, H, N, S y O, y verificar posteriormente el proceso de purificación de los AH. Los resultados se muestran en la Tabla 8. (El rendimiento de AH-pastura I fue inferior al 1% y no fue posible su caracterización, la MOH en este caso no fue analizada).

Tabla 8. Composición elemental (%) de la fracción MOH de diferentes usos de suelo

Muestra de MOH	C	H	N	S	O
cultivo	14,15	3,56	1,01	0,04	81,24
bosque I	9,49	3,06	0,66	0,05	86,74
bosque II	14,74	3,11	0,89	0,06	81,2
bosque III	16,52	3,66	1,15	0,09	78,58
potrero II	13,6	3,42	1,18	0,09	81,71
potrero III	13,97	3,69	1,17	0,09	81,08

Se detalla alto contenido de carbono, oxígeno y bajo contenido en H, N y S, resultados que confirman la presencia de diferentes tipos de moléculas orgánicas

ya sea fenoles, celulosa, proteínas, lípidos, azúcares que dan origen a las sustancias húmicas.

5.2.1.2 Indices de Humificación. En la Tabla 9 se detallan los resultados de los índices de humificación de la MOS en los difetentes usos.

Tabla 9. Calidad de la materia orgánica de los diferentes sistemas de uso de suelo

Índice de humificación	S-cultivo	S-bosque I	S-bosque II	S-bosque III	S-pastura II	S-pastura III
RELACION AF/AH	0,24	0,28	0,25	0,25	0,15	0.22
GH: (CAH + CAF/CET)*100	85,22	53,13	84,07	71,91	48,87	72,74
TH:(CAH+CAF/COT)*100	66,97	33,50	52,64	51,58	29,32	52,20
RH:(Cextraible/COT)*100	78,58	63,05	62,61	71,73	59,99	71,77
IH: CMOF/ CAH+CAF	0,16	0,86	0,17	0,35	1,00	0,30
AH: CAH/CMOH*100	39,08	16,93	18,30	20,41	21,34	13,68

GH: Grado de humificación, TH: Tasa de humificación; RH: Relación de humificación; IH: Índice de sequi

La calidad de la MOS se determino a partir del grado de humificación y presento diferencias en todos los usos, siendo superior en el suelo de cultivo demostrado por el incremento en GH, TH, RH y disminución de IH, este último es inferior a 0,3 valor propuesto por Senesi (2002) como adecuado para suelos. El mejoramiento de las condiciones del suelo de cultivo, con incremento en las bases de cambio y corrección en la deficiencia de P, nutrientes indispensables en el metabolismo de los microorganismos y la aplicación de abonos orgánicos maduros, favorecen las condiciones de humificación, mientras que el cambio a pastura II afecta en forma negativa la calidad de la MOS puesto que en él se disminuyen los índices nombrados anteriormente y se aumenta el IH. En cuanto a pastura III no se produce el mismo efecto, no se deteriora la calidad de su MO con respecto a la de bosque III, y mejora con respecto a bosque I, es probable que las mejores condiciones químicas encontradas en este suelo con un valor superior de pH, por la presencia de la calcita impidan un deterior de la calidad de la MO. Dentro de un mismo uso existe diferencia en la calidad de la MOH por la diferencia significativa en las propiedades químicas de los suelos.

De acuerdo a las correlaciones entre variables mostradas en la Tabla 10: el carbono orgánico del suelo es de gran importancia en el proceso de humificación, este se asocia positivamente con los índices de humificación GH, TH, AH (correlación de Pearson 0,644**, 0,599** y 0,542*) y negativamente con IH (-0,557*). La relación AF/AH correlaciona positivamente con la relación C/N mostrando que entre menor sea la mineralización mayor será la humificación. AF/AH y % AH correlacionan con la relación C/N. La correlación positiva de la relación C/N con el AH revela igualmente que a mayor humificación mayor contenido de AH y por lo tanto habrá mayor estabilidad en la MOS. La correlación positiva y significativa del GH y negativa del IH con Al muestran estabilidad de las

moléculas de SH unidas a óxidos de Al, formando complejos organominerales difíciles de degradar. La correlación positiva y significativa de la CIC con GH, TH, AH y negativa con el IH revela el gran aporte de los AH a la CIC de estos suelos.

De acuerdo a las correlaciones positivas y significativas con los índices GH, TH RH y AH con P y bases de cambio, se deduce que la corrección en la deficiencia de estos nutrientes permiten mejorar las condiciones para que los microorganismos realicen un mejor proceso de humificación.

Tabla 10. Correlaciones de Pearson para los Índices de humificación y las propiedades químicas de las muestras compuestas de suelo.

	Uso de suelo	CO	C/N	Al Inter	CIC	P Disp	Ca	Mg	Na	K
		(%)		cmol/kg		mg/kg	cmol/kg			
AF/AH	-0,575(*)	-0,321	0,778(**)	0,457	-0,277	0,087	-0,619(**)	-0,278	0,283	-0,126
GH	-0,305	0,644(**)	0,451	,558(*)	0,631(**)	0,535(*)	-0,003	0,344	0,633(**)	0,461
TH	-0,335	0,599(**)	0,443	0,293	0,600(**)	0,690(**)	0,211	0,539(*)	0,637(**)	0,581(*)
HR	-0,254	0,316	0,304	-0,217	0,342	0,711(**)	0,472(*)	0,674(**)	0,437	0,559(*)
IH	0,191	-0,557(*)	-0,370	-0,483(*)	-0,549(*)	-0,443	-0,006	-0,307	-0,540(*)	-0,366
AH	0,665(**)	0,542(*)	0,504(*)	-0,018	0,522(*)	0,949(**)	0,406	0,692(**)	0,600(**)	0,818(**)

(*) La correlación es significativa al nivel 0,05 (**) La correlación es significativa al nivel 0,01

5.3 EVALUACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS

5.3.1 Extracción y purificación de los AH. Después del fraccionamiento de la materia orgánica en MOH y MOF, se realizó la separación de las diferentes fracciones húmicas a partir de la MOH en función de sus características de solubilidad, lo que permitió obtener los ácidos húmicos puros para su respectiva caracterización (Figura 20).

Figura 20. Imagen de Ácidos húmicos obtenidos.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS

5.4.1 Análisis Elemental. La composición elemental de los AH, relaciones atómicas, rendimiento de extracción normalizado a 100 g de suelo y la relación E_4/E_6 se muestran en la Tabla 11. En el Anexo E se relacionan las correlaciones y los estadísticos de las propiedades de los AH.

Tabla 11. Composición elemental (%), rendimiento (%), relación atómica de los ácidos húmicos estudiados y relación E_4/E_6.

Muestra de AH	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E_4/E_6	Rendimiento
AH - cultivo	48,89^{b}	4,62^{f}	3,52^{f}	0,14^{e}	42,81^{d}	0,88^{a}	1,52	16,20^{a}	4,06^{e}	7,10
AH – bosque I	45,49e	5,61^{e}	3,93^{c}	0,23^{b}	44,78^{b}	0,68^{b}	1,35	13,51^{d}	5,48^{a}	1,22
AH - bosque II	46,64^{d}	5,77^{c}	3,81^{e}	0,18^{d}	43,61^{c}	0,67^{bc}	1,43	14,27^{c}	5,16^{b}	3,66
AH - bosque III	50,94^{a}	6,47^{a}	4,09^{b}	0,15^{e}	38,32^{f}	0,66^{cd}	1,77	14,53^{b}	5,48^{a}	2,67
AH - pastura II	47,67^{c}	6,09^{b}	4,47^{a}	0,21^{c}	41,53^{e}	0,65^{d}	1,53	12,44^{e}	4,63^{c}	2,22
AH - pastura III	44,83^{f}	5,70^{d}	3,87^{d}	0,27^{a}	45,29^{a}	0,66^{d}	1,32	13,51^{d}	4,60^{d}	2,08

Promedios con letras diferentes son significativamente diferentes *p=0,05* Prueba Tukey.

El análisis elemental revela un aumento considerable en el contenido de C, N y una disminución en el contenido de O de los AH respecto a los de MOH, evidenciando que las repetidas y secuenciales extracciones alcalinas complementadas con precipitaciones ácidas logran separar eficientemente las fracciones húmicas y en este caso los AH purificados alcanzan la composición química promedio reportada por Stevenson (1982) y Sposito (1989).

El rendimiento de extracción de los AH, es significativamente superior (*p<0.05*) en el suelo de cultivo, encontrando una asociación positiva y altamente significativa entre el rendimiento y el contenido de Corg (coeficiente de correlación de Pearson 0,721**).
Existen diferencias significativas en la composición elemental de los AH en todos los usos (*p<0.05).* El C e H son superiores en AH-bosque III, y estos presentan menor contenido de S y O. La relación atómica C/N se asocia con la actividad biológica total y refleja la reorganización del N dentro de los AH. Esta relación es significativamente superior en AH-cultivo mostrando mayor actividad biológica en estos suelos, producto de la aplicación de abonos orgánicos con alta carga microbiana. Esta mayor relación C/N en AH de cultivo refleja el incremento en la condensación demostrada por menor alifaticidad en ellos (>C/H) y por la correlación positiva y altamente significativa entre éstas dos relaciones (Coeficiente de Pearson =0.842**). (Tabla 1. Anexo E)

La relación C/H es cercana a 1 e indica una mezcla de carácter alifático/ aromático, de acuerdo a Senesi *et al*. (2003). Los AH-cultivo presentan mayor

carácter aromático, (>C/H) mientras que AH de pasturas y bosques presentan mayor carácter alifático (<C/H). La relación E_4/E_6, inferior a 5 en AH- cultivo y AH de pasturas, se encuentra dentro del valor referenciado por Senesi *et al*. (2003) para AH, siendo inferior en suelos de cultivo e indicando la presencia de una estructura más condensada en estos AH. En los AH de bosques, esta relación es superior a 5, mostrando una estructura menos condensada. En general las relaciones encontradas en los AH son más altas a las de otros andisoles sometidos a explotación agropecuaria (Jaramillo, 2011), lo que evidencia, que los AH estudiados tienen menor grado de condensación, probablemente debido a la mayor altitud, diferentes condiciones climáticas y régimen de humedad en la zona de estudio. El comportamiento inverso entre la relación E_4/E_6 y C/H es significativo y está demostrado por la correlación de Pearson (Coeficiente -0,669**), demostrando que el incremento en aromaticidad de los AH (menor relación C/H) ocasiona disminución en la relación E_4/E_6. El AH-cultivo presenta mejores condiciones de aromaticidad y por lo tanto menor relación E_4/E_6 que los AH provenientes de bosques, pudiendo indicar que el manejo en el sistema de cultivo por procesos de labranza y aplicación de abonos orgánicos con aporte de alta carga microbial, favorece procesos de neosíntesis incrementando la policondensación de AH. Balesdent, Chenu y Balabane (2000) y; Bongiovanni y Lobartini (2006) reportan el efecto de labranza en la mineralización de la MO y en la composición química de AH y AF de suelos cultivados.

AH-pastura III y AH-bosque I presentan menor relación C/O, que indica incremento en grupos oxigenados tales como grupos carboxílicos (COOH) provenientes de un mayor grado de oxidación en sus cadenas laterales, manifestado en la correlación negativa y altamente significativa entre C/O y la acidez de grupos COOH (Coeficiente de correlación de Pearson -0,628**). Otros estudios con RMN de estado sólido demuestran que el fortalecimiento de las actividades bioquímicas observado en el suelo bajo sistema de labranza cero, resulta en mayores cantidades de hidratos de carbono, aminoácidos y azúcares aminados, y menor aromaticidad que en suelo bajo labranza convencional, los AH de labranza convencional son menos alifáticos y más aromáticos que los AH de conservación, o no labranza (Ding, *et al*., 2002; Piccolo, 1996).

5.4.2 Valoración de la acidez debida a grupos carboxílicos y grupos fenólicos. Durante la determinación de la acidez total de los AH debida a grupos COOH y OH, el pH tendió a bajar después de la adición de la base titulante indicando presencia de reacciones de algún tipo que generan acidez adicional producto de reacciones de grupos carboxílicos ó fenólicos con la sal utilizada para mantener constante la fuerza iónica. En la Tabla 12 se describen los resultados de la acidez en los AH. Ritchie y Perdue (2003) encuentran resultados similares con patrones de sustancias húmicas, sobre todo a valores superiores a la neutralidad.

Tabla 12. Acidez total, acidez de grupos carboxílicos y acidez de grupos hidroxifenolicos (cmol.kg^{-1} C de AH).

Muestra	Acidez Total	Grupo COOH	Grupo OH fenólicos
AH - cultivo	5,06	2,95 [c]	2,11 [e]
AH – bosque I	10,89	5,63 [a]	5,27 [b]
AH - bosque II	9,48	2,49 [e]	6,99 [a]
AH - bosque III	7,35	2,61 [d]	4,74 [c]
AH - pastura II	5,10	2,33 [f]	2,77 [d]
AH - pastura III	6,91	4,11 [b]	2,80 [d]

Promedios con letras diferentes son significativamente diferentes *p=0,05;* Prueba Duncan

La acidez total y acidez de grupos fenólicos en los AH de bosques es significativamente superior a la de cultivo y pastura, reflejando mayor grado de oxidación en sus cadenas laterales, probablemente por el tipo de microorganismos presentes en estos suelos con menor capacidad para transformar cadenas aromáticas. Los grupos carboxílicos aportan más acidez a los AH que grupos fenólicos con excepción de AH de bosque II y bosque III.

5.4.3 Espectroscopía de Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR de los AH extraídos se muestran en la Figura 21. Todos los espectros presentan bandas de absorción similares entre sí e integradas en las siguientes regiones:

a) Una banda intensa entre 3393 y 3362 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace de hidrógeno de los grupos OH y vibraciones de tensión N-H que indica la posible presencia de grupos amino.

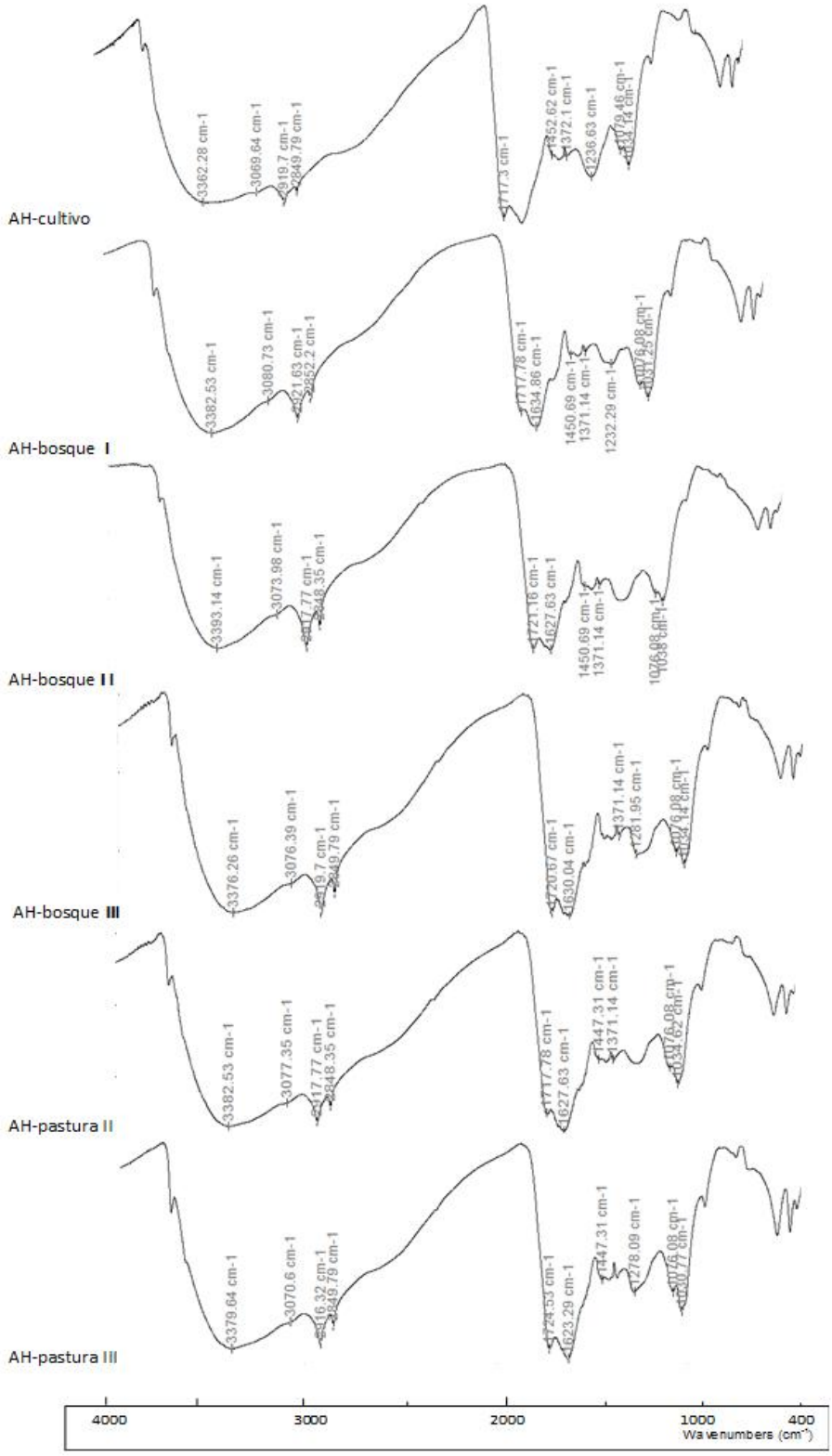
b) Una alta intensidad alrededor de 2916 – 2848 cm^{-1}.

c) Presencia de la banda a 1450 cm^{-1} observada en todos los espectros, que indica un alto contenido de componentes alifáticos, y representa características de enlace de estiramiento CH_2 y vibraciones en cadenas alquílicas largas en compuestos de lípidos (Spaccini y Piccolo, 2009). La intensidad de esta banda es menor en el AH-cultivo confirmando los resultados del análisis elemental (Tabla 11).

d) Una banda entre 1724-1717 cm^{-1} correspondiente a estiramiento C=O, principalmente de grupos carboxílicos COOH.

e) Una banda a 1620 cm^{-1} se atribuye a estiramiento C=C aromático y estiramiento simétrico COO^- (Senesi, Dorazio y Ricca, 2003).

Figura 21. Espectros FTIR de AH



f) La presencia de polisacáridos fue confirmada por los picos en 1030 y 1076 cm^{-1} que suelen atribuirse a sus estiramientos C-O.

g) Los compuestos aromáticos policíclicos en los AH se evidencian por la señal a 3069 cm^{-1}, relacionada con el estiramiento C-H en los anillos aromáticos, de intensidad más débil para los AH de pastura y bosques, posiblemente debido a la extensa sustitución de anillos aromáticos en las macromoléculas de estos AH.

h) La presencia de un pico de intensidad débil a 1388 cm^{-1} en los seis AH evidencia las vibraciones de flexión de OH fenólicos. Iguales bandas con diferente intensidad se observan en AH extraídos de compost (Spaccini y Piccolo, 2009), a pesar de que su proceso de formación no es de origen pedogenetico.

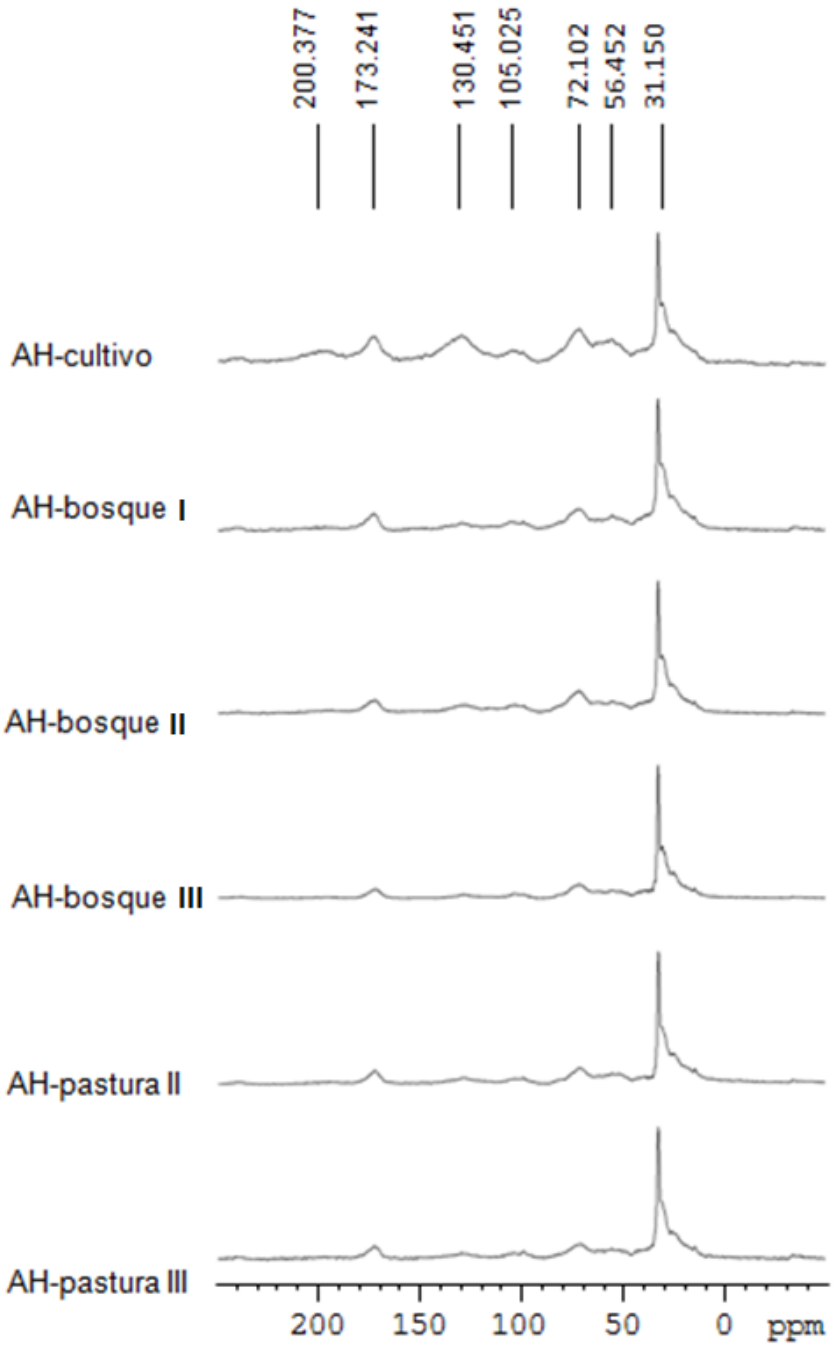
Se determinaron los índices O/R (Tabla 13) y el comportamiento de R1 muestra en el AH-bosque I una mayor presencia de grupos reactivos con respecto a los recalcitrantes, mientras que en AH-cultivo y AH-pastura III la reactividad es menor con respecto a los grupos recalcitrantes, favoreciendo la humificación (< E_4/E_6), encontrándose una correlación positiva y altamente significativa entre R1 y E_4/E_6 (**0,679). El R2 en todos los casos es superior a R1, sugiriendo enriquecimiento relativo de O asociado a C, por ejemplo de carbohidratos, como lo demuestra Ding *et al*., (2002).

Tabla 13. Índices O/R de ácidos húmicos

Muestra	R1	R2
AH - cultivo	0,68 [d]	0,77 [d]
AH - bosque I	0,75 [a]	0,81 [c]
AH - bosque II	0,70 [c]	0,82 [c]
AH - bosque III	0,72 [b]	0,84 [b]
AH - pastura II	0,72 [b]	0,89 [a]
AH - pastura III	0,66 [e]	0,77 [d]

5.4.4 Resonancia magnética nuclear de estado sólido (CPMAS^{13}CNMR). Los espectros de los AH estudiados (Figura 22), muestran una composición dominada por un pico intenso de C alifático a 31.150 ppm, atribuido a grupos metileno en cadenas alquílicas largas o grupos de CH_2 derivados de varios compuestos lipidicos (Senesi, Dorazio y Ricca, 2003; Spaccini y Piccolo, 2009). Los espectros de los seis AH muestran el desplazamiento 160 ~ 180 ppm típico de AH, utilizado en otros estudios previos como referencia para la integración de las regiones del espectro.

Figura 22. Espectros CPMAS^{13}CNMR de AH



Este estudio permitió discriminar regiones específicas para cada tipo de carbono (C) (Tabla 14) así: 0~50 ppm C- alquilo, 50~60 ppm C-alquilo de grupos metoxi,

60~96 ppm -CH_2OH, 96-108 ppm grupos anómericos, 108-145 ppm C-aromático, 145-162 ppm grupos fenólicos, 162-190 ppm C de grupo carboxilo, 190-220 ppm C de grupo carbonilo en los AH. Los porcentajes relativos de distribución de carbono obtenidos por integración de señales en las diferentes regiones de desplazamiento, permiten determinar el factor de aromaticidad de los ácidos húmicos (Kang *et al*., 2003) dada por la relación en porcentaje entre la región de C aromático (108 ~ 162 ppm) y la región total de C alifático (0~108 ppm) como se detalla en la Tabla 14.

El factor de aromaticidad de AH-cultivo es significativamente superior a los demás sistemas de uso, y como se mostró anteriormente presenta la menor relación E_4/E_6 y mayor relación C/H, revelando nuevamente su mayor grado de condensación. El factor de aromaticidad muestra correlación negativa y altamente significativa con la relación E_4/E_6 (Coeficiente de Pearson -0,647**) y correlación positiva y altamente significativa con la relación C/H (Coeficiente de Pearson =0,968**), confirmando el mayor grado de aromaticidad de AH-cultivo incluyendo aromáticos y fenoles.

El factor de aromaticidad es inferior para AH-bosque III y AH-pastura III, indicando un grado de alifaticidad significativamente superior a AH-cultivo, aún cuando la relación E_4/E_6 de AH-pastura III muestra mayor condensación, se podría inferir una estructura aromática envuelta por componentes de cadena alifática de alto peso molecular. Estos resultados confirman los obtenidos en análisis elemental.

Tabla 14. Porcentaje de distribución de ^{13}C en diferentes regiones de desplazamiento químico (ppm) en los espectros de CPMAS^{13}CNMR de los ácidos húmicos estudiados.

Muestra	0-50	50-60	60-96	96-108	108-145	145-162	162-190	190-220	Factor Aromaticidad *
AH - cultivo	32,2	6,6	18,2	3,7	18,2	2,7	11,2	7,2	34 [a]
AH – bosque I	53,9	6,4	18,3	4,4	7,3	0,6	7,3	1,8	10 [c]
AH - bosque II	49,4	5,7	19,6	4,2	9,6	1,4	7,8	2,3	14 [b]
AH - bosque III	63,4	5,3	16,8	3,1	5,0	0	6,0	0,4	6 [e]
AH - pastura II	58,7	6,5	16,1	3,4	6,9	0	7,3	1,1	8 [d]
AH - pastura III	64.0	4,3	16.0	4.0	5,4	0	6,3	0	6 [e]

*Factor de Aromaticidad: C aromático (108 ~ 162 ppm)/Suma de C alifático (0~108 ppm) x 100. Promedios con letras diferentes son significativamente diferentes *p=0,05;* Prueba Duncan.

Se determinó el índice de hidrofobicidad y se muestra en la Tabla 15. En todos los casos fue superior a 1 indicando alta hidrofobicidad, estabilidad y madurez (Piccolo *et al*, 2004). Los AH-cultivo presentan mayor aromaticidad y grado de condensación pero menor valor de hidrofobicidad, manifestando probablemente menor resistencia al efecto del agua o de actividades antrópicas.

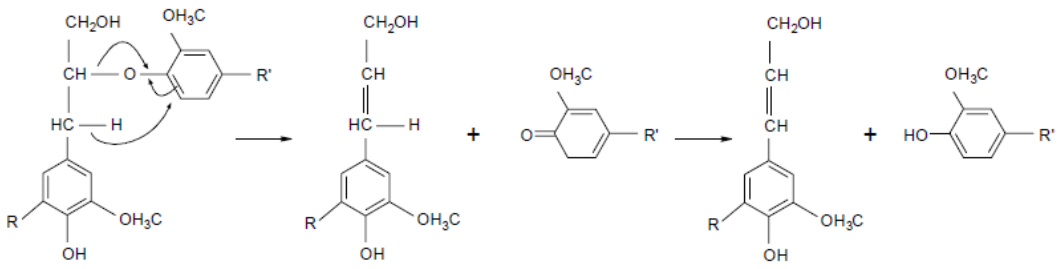
Tabla 15. Contenido de C Hidrofílico (HI), C Hidrofóbico (HB) e índices de Hidrofobicidad de AH de los suelos con tres sistemas de uso.

Muestra	HB=[(0-50)+(110-160)]	HI=[(50-100)+(160-200)	HB/HI
AH - cultivo	52,3	47,7	1,10
AH – bosque I	61,4	38,8	1,58
AH - bosque II	60,0	40,2	1,49
AH - bosque III	68,9	32,3	2,13
AH - pastura II	65,8	35,1	1,87
AH - pastura III	70,0	32,2	2,17

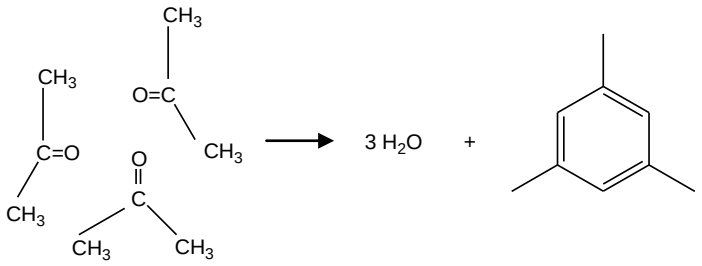
5.4.5 Análisis por Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas y Hidrólisis Térmicamente Asistida y metilación (Py-GC/MS-THM). Durante el proceso de pirólisis a medida que transcurre el tiempo cuando la temperatura está aumentando ocurren tres reacciones principales en los AH: La despolimerización (Figura 23.a), la carbonización (Figura 23.b) y las reacciones de grupos secundarios (Figura 23.c,d) que producen principalmente agua y CO_2, y en algunos casos SO_2, CO y H_2 (Kracht, 2001). Como resultado de estas reacciones se generaron productos de pirólisis que incluyen fragmentos principalmente de hidratos de carbono, lignina, proteínas, y lípidos, los cuales fueron identificados mediante el espectro de masas.

Figura 23. Principales reacciones del proceso pirolítico de los AH.

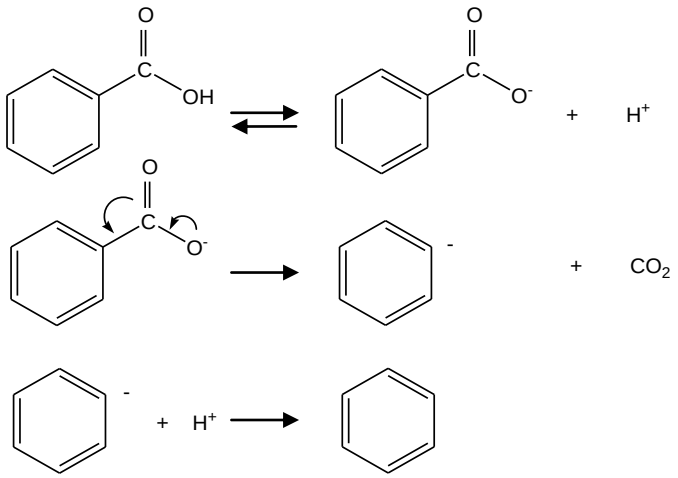
a) Degradación pirolítica de la lignina



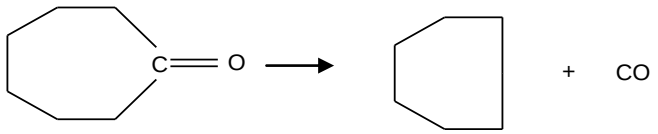
b) Condensación de acetona para formar una molécula más estable a alta temperatura



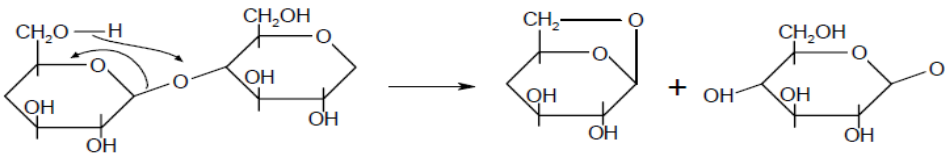
c) Descarboxilación de ácidos aromáticos, ej. ácido benzoico



d) Descarboxilación de beta-lactonas, reacción de extrusión

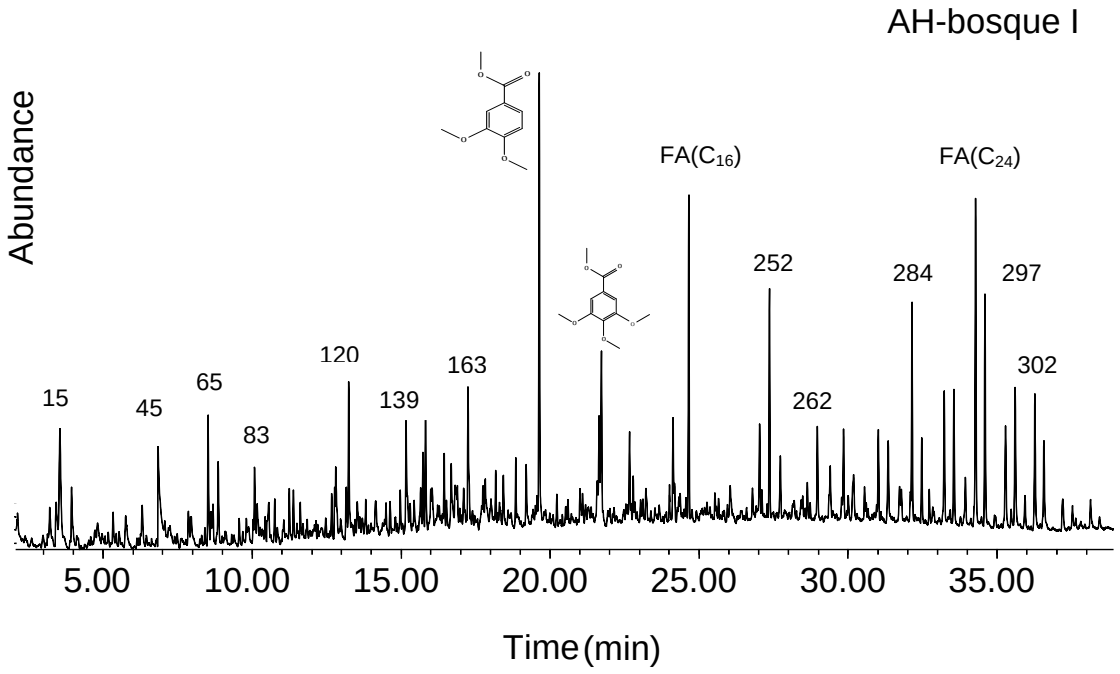


e) Reacción de transglicosidación



En la Figura 24 a 27 se presentan los cromatogramas correspondientes a los pirolisatos de las muestras de AH. Los picos de los productos liberados se han etiquetado con números y la relación detallada de los compuestos identificados, su abundancia y fragmentos de masa molecular se presenta en la Tabla 1 (Anexo F).

Figura 24. Cromatograma de gases de los pirolisatos de AH- bosque I liberados bajo THM



Los cromatogramas de gases de AH-bosque I y AH-bosque II son comparables en abundancia de compuestos con pequeñas variaciones en intensidad de los picos, el cromatograma AH-bosque III presenta menos picos y de menor intensidad (Figura 25) siendo más semejante a los obtenidos de AH-pastura II y AH-pastura III (Figura 26).

Figura 25. Cromatogramas de gases de los pirolisatos de AH- bosque II y AH-bosque III bajo THM

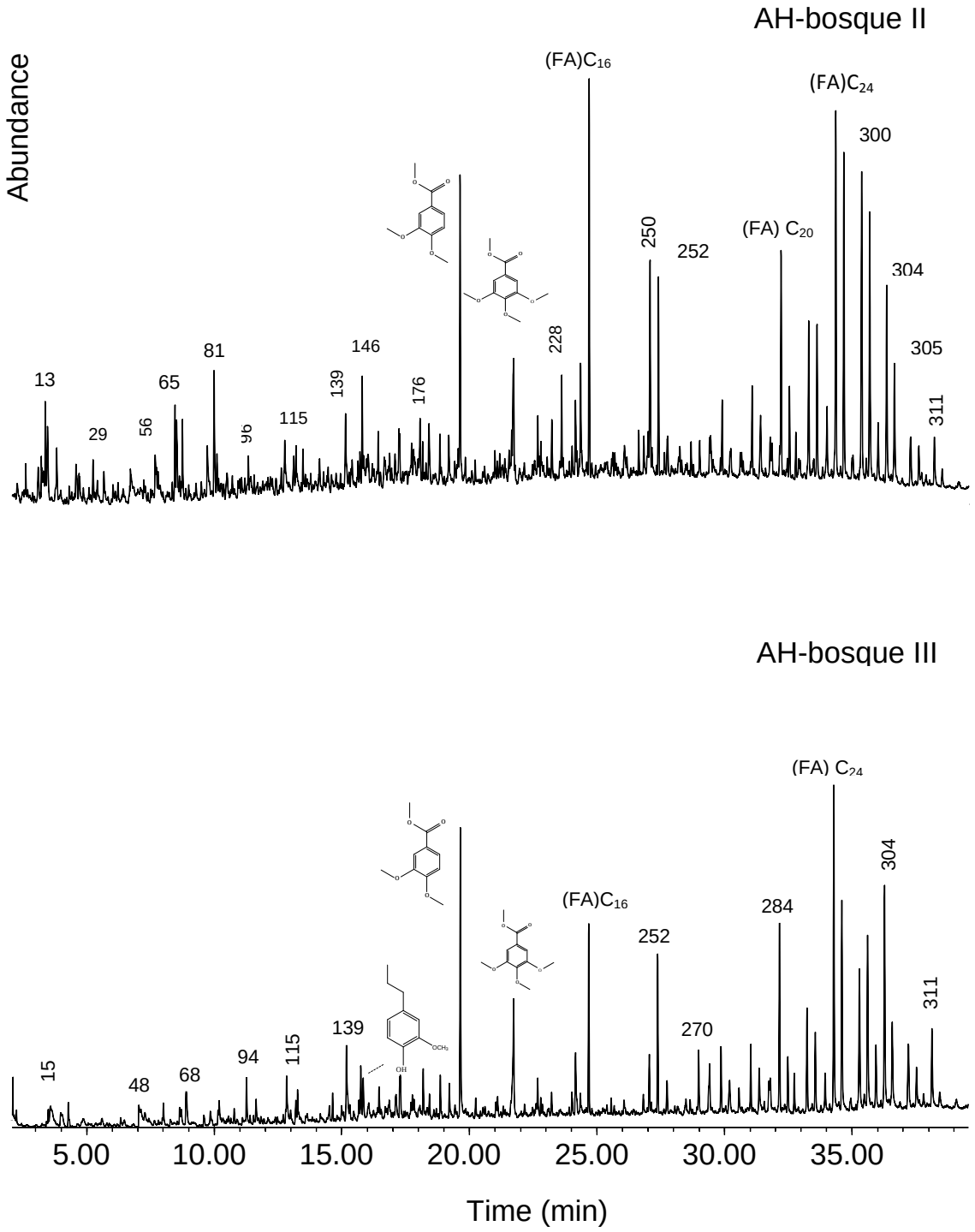
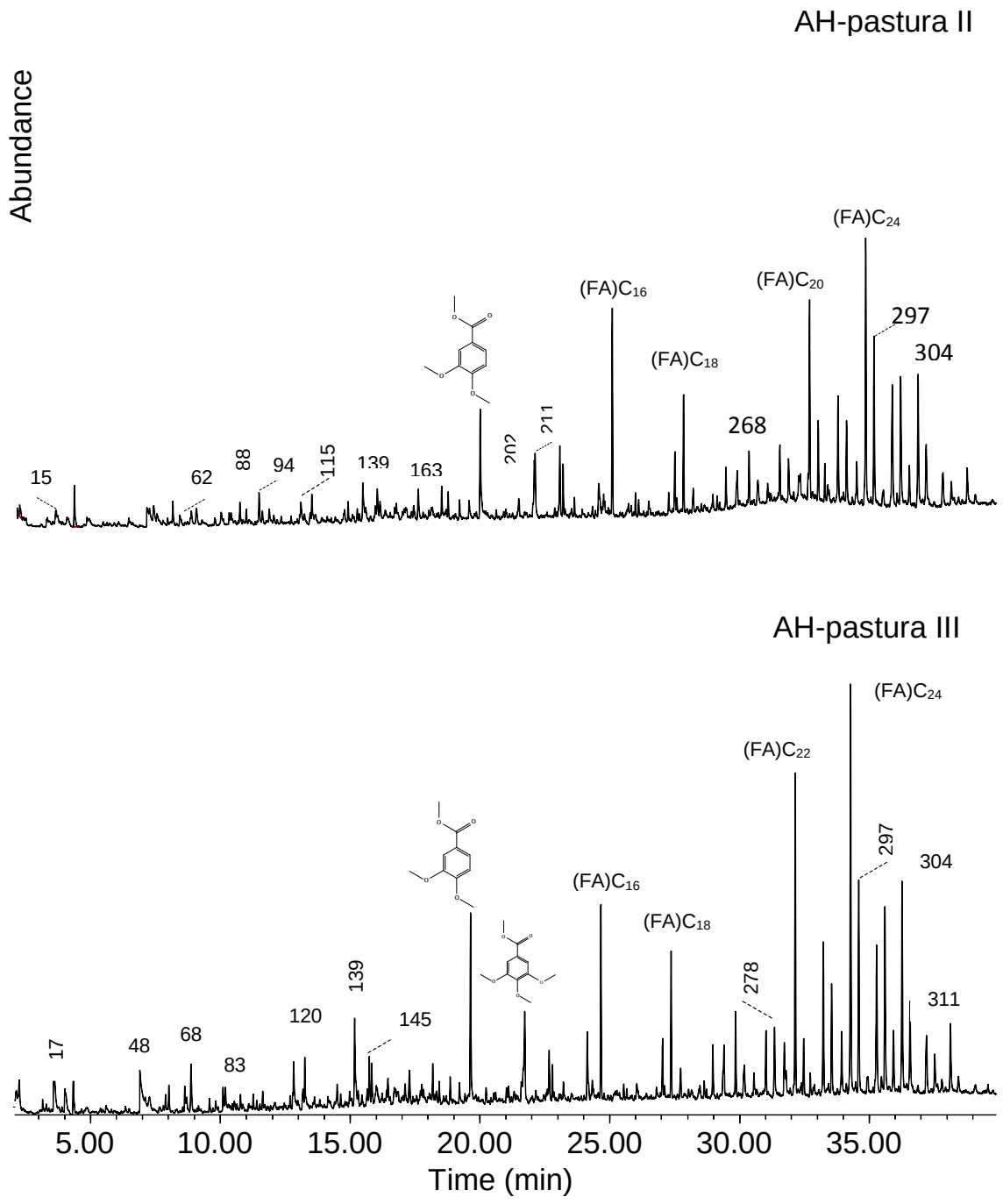
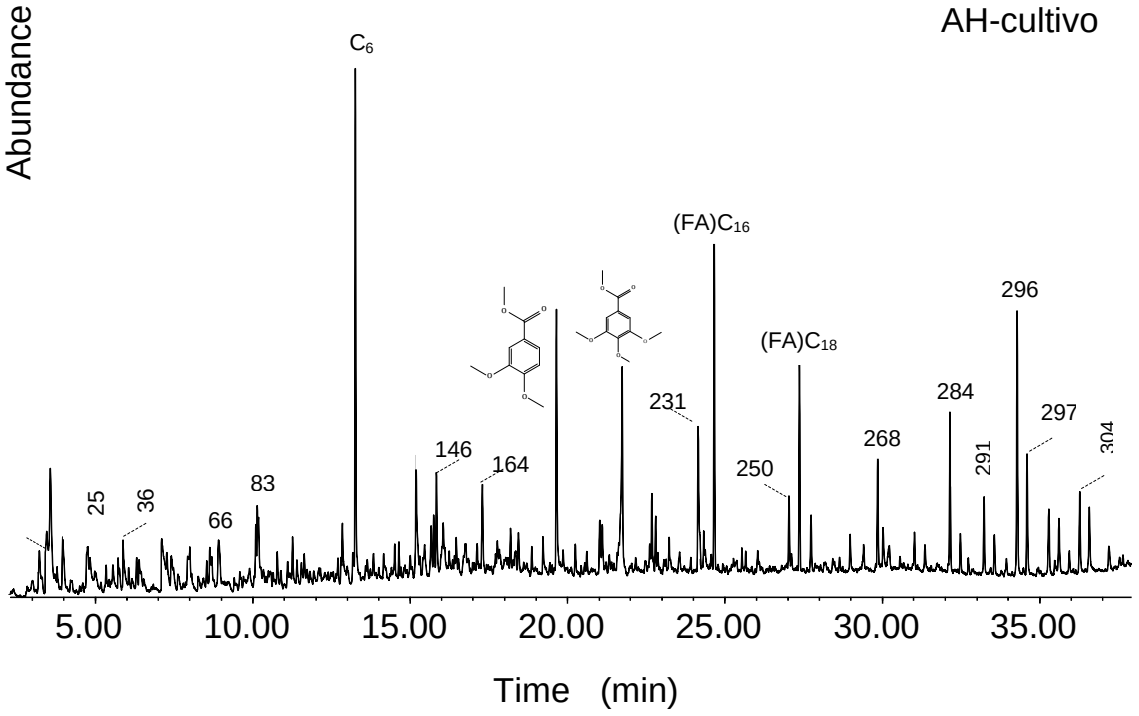


Figura 26. Cromatogramas de gases de los pirolisatos de AH- pastura II y AH-pastura III bajo THM



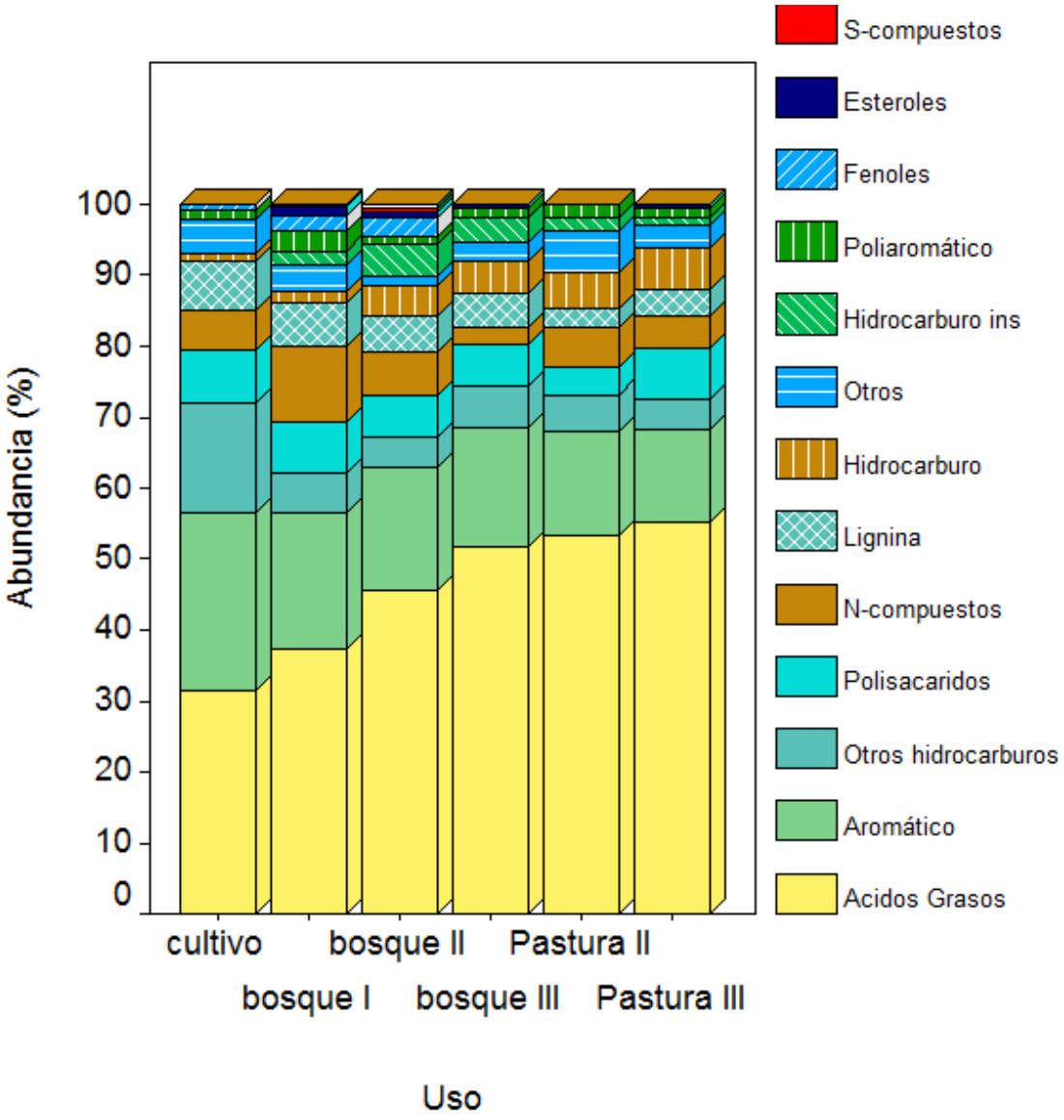
El pirograma de AH-cultivo a partir de t_R= 32 min presenta una notable disminución en la intensidad de los picos que corresponden a FA (Figura 27).

Figura 27. Cromatograma de gases de los pirolisatos obtenidos por THM de AH-cultivo



El análisis de ácidos húmicos por Pyr-GC/MS mediante hidrólisis-metilación térmicamente asistida, revela la presencia de una gran variedad de compuestos identificándose 252 y según la familia a la que pertenecen o precursor se agruparon en: **compuestos aromáticos y poliaromáticos (Ar y PAr), ácidos grasos (FA), terpenos (Tr), esteroles (St), hidrocarburos (HC), hidrocarburos insaturados (HCins), otros hidrocarburos (Al), fenoles (Ph), compuestos derivados de polisacáridos (Ps), ligninas (Lg), compuestos de nitrógeno (N), compuestos de azufre (S) y derivados del ácido fosfórico.** En la Figura 28 se aprecia la distribución de abundancia relativa de los grupos de compuestos identificados en los AH.

Figura 28. Abundancia relativa (%) de la composición química de AH de suelos con diferente uso.



En general en la composición de los AH predominan ácidos grasos (FA) y compuestos aromáticos. La abundancia de FA en todos los AH daría indicios de la contribución de sustancias húmicas formadas a partir de síntesis microbial (basidiomycetes), puesto que estos compuestos son sintetizados por las células microbiales en el proceso de neosíntesis y posteriormente por muerte y autolisis pasan a formar parte de las sustancias húmicas, sin embargo, estas sustancias no son totalmente humificadas (Piccolo, 1996). Los hongos utilizan la lignina como

fuente de energía, la mineralizan a unidades de fenoles, transportándolos a su cuerpo fructífero, donde se polimerizan por fenoloxidasas produciendo un polímero oscuro tipo AH contribuyendo a la formación de las SH.

5.4.5.1 Ácidos Grasos. En estos suelos andicos fuertemente ácidos y con temperaturas bajas se ve más favorecida la actividad de hongos, generando la producción de FA con poca ramificación. Además, la presencia de furanos, 2-furaldehyde and 5-methyl-furaldehyde, en los productos de pirolisis indica polisacáridos provenientes de biomasa fungal (Naafs, 2004).

La presencia de ácidos grasos hidroxi y dicarboxílicos presentes en lípidos biogénicos, pueden facilitar la esterificación de los grupos hidroxilo y ácido carboxílico en las moléculas de ácidos húmicos (Lehtonen, Hanninen y Ketola, 2001). Los lípidos se unen a los AH por varios mecanismos de adsorción: enlace de hidrógeno, intercambio iónico o fuerzas de van der Waals, dependiendo de la fuente y la naturaleza química de las sustancias húmicas y de la polaridad del compuesto a adsorberse. Numerosos microorganismos telúricos, entre ellos Aspergillus y Penicillium, pueden haber contribuido al origen de los lípidos en los componentes alifáticos de la macromolécula húmica, importantes para la estabilidad estructural y flexibilidad conformacional de los AH (Carrillo, 2003).

Lehtonen, Hanninen y Ketola, (2001) demuestran que macromoléculas biogénicas alifáticas de origen vegetal y polímeros microbianos alifáticos altamente resistentes se producen en huminas del suelo y en la materia orgánica, respectivamente. Estos hallazgos apoyan fuertemente la sugerencia de que biolipidos, macromoléculas altamente alifáticas representen sustratos potenciales para producción intramolecular de n-alcano dentro de la estructura del ácido húmico.
Los AH de origen pedogenético en turba, presentan mayor contenido de compuestos aromáticos y menor de alifáticos que aquellos provenientes de síntesis microbial (Piccolo, 1996).

En los AH de todos los usos de suelo se encuentra FA de C_{12}–C_{29}, dominados por FA de cadena par como, el tetracosanoico (lignócerico) ($C_{24:0}$) con mayor porcentaje de abundancia en AH de bosques y pasturas, el ácido hexadecanoico (palmítico) ($C_{16:0}$) abundante en AH-cultivo. Además se identificaron el ácido 13-docosenoico (erúcico) ($C_{22:1}$), ácido mono y dicarboxílico (C_{22}), ácido pentacosanoico (C_{25}:0) y ácido hexacosanoico ($C_{26:0}$). Baja abundancia en ácidos grasos de cadenas impares y ramificadas puede ser por baja producción de propionato en el proceso de neosíntesis, lo que sugiere baja actividad bacteriana. La abundancia relativa de los FA fue superior en los AH-bosque III, AH-pastura II y AH-pastura III.

En AH-cultivo hubo mayor contribución de los ácidos hexadecanoico (C_{16}), tetracosanoico (C_{24}), octadecanoico(C_{18}) y docosanoico (C_{22}) dominando el ácido hexadecanoico. En menor abundancia el ácido 13-docosenoico ($C_{22:1}$), C_{20}, 12-metil-tetradecanoico, C_{23}, C_{25}, C_{26}, C_{28}, ácidos dicarboxilicos C_{22}, C_{18}, ácidos insaturados como el C_{24}, C_{16}, C_{18} y derivados del C_{16} saturado $_y$ C_{18} insaturado.

En AH-bosque I domina en abundancia el ácido tetracosanoico (C_{24}) con un porcentaje similar al del cultivo, seguido de los FA $C_{16,}$ ácido 13-docosenoico ($C_{22:1}$) y $C_{22.}$ En menor cantidad presenta los FA $C_{18,}$ C_{23}, C_{25}, C_{26}, C_{28} dicarboxílicos C_{18} y C_{22}, 15-tetracosenoico ($C_{24:1}$), x-octadecenoico ($C_{18:1}$) y otros derivados de ácidos mono carboxílicos de cadena par. 12-metil-tetradecanoico, 15-acetoxi hexadecanoico, heptacosanoico ($C_{27:0}$)

En AH-bosque II la mayor abundancia relativa la presentan FA tetracosanoico (C_{24}), pentacosanoico (C_{25}), hexadecanoico (C_{16}), 13-docosenoico ($C_{22:1}$) y el ácido dicarboxílico docosanodioico C_{22} siendo máxima para C_{24} - $C_{25.}$ La menor abundancia se represento por el ácido x-octadecenoico ($C_{18:1}$), C_{26}, C_{22}, C_{18}, C_{23}, C_{28} ácidos insaturados 15-tetracosenoico ($C_{24:1}$) y 9-hexadecenoico ($C_{16:1}$). octadecanodioico (18:0), heptacosanoico ($C_{27:0}$) octacosanoico ($C_{28:0}$) 12-metil-tetradecanoico, 15-acetoxi hexadecanoico, x-octadecenoico.

En AH-bosque III domina el ácido tetracosanoico (C_{24}) con mayor abundancia y los ácidos hexacosanoico ($C_{26:0}$), 13-docosenoico ($C_{22:1}$), ácido dicarboxílico $C_{22,}$ pentacosanoico (C_{25}) y docosanoico $C_{22.}$ En menor cantidad se encuentran Los ácidos C_{16}, C_{27}, C_{18}, C_{23}, $C_{28,}$ 15-tetracosenoico($C_{24:1}$), el FA dicarboxílico C_{18} y x-octadecenoico ($C_{18:1}$). 15-acetoxi hexadecanoico, ácido nonacosanoico ($C_{29:0}$).

En AH-pastura II se encuentran los acidos grasos tetracosanoico (C_{24}), hexadecanoico (C_{16}), 13-docosenoico ($C_{22:1}$), octadecanoico (C_{18}), hexacosanoico (C_{26}), docosanoico (C_{22}) siendo más abundante el C_{24}. En menor proporción contribuyen los ácidos docosanodioico (C_{22}), pentacosanoico (C_{25}:0), tricosanoico (C_{23}:0), x-octadecenoico ($C_{18:1}$), 15-tetracosenoico ($C_{24:1}$), ácido dicarboxilico octadecanodioico (C_{18}), heptacosanoico (C_{27}). 12-metil-tetradecanoico, ácido octacosanoico ($C_{28:0}$), 14-metil-hexadecanoico.

En AH-pastura III hay mayor abundancia del ácido tetracosanoico (C_{24}) y ácidos docosanoico (C_{22}), hexacosanoico (C_{26}), 13-docosenoico ($C_{22:1}$), docosanodioico (C_{22}) y pentacosanoico (C_{25}). En menor cantidad contribuyen hexadecanoico, tricosanoico ($C_{23:0}$), 15-tetracosenoico, octadecanoico, octadecanodioico, heptacosanoico, octacosanoico, x-octadecenoico (18:1), 12-metil-tetradecanoico, 15-acetoxi hexadecanoico.

5.4.5.2 Aromáticos y Poliraromáticos. Los compuestos aromáticos detectados son fundamentalmente derivados del benceno, tolueno y fenol. El benceno generalmente se atribuye a polifenoles y el tolueno es un producto de pirolisis de

otros fenoles o proteínas, sin embargo, ambos pueden derivar de carbón recalcitrante (Buurman, *et al*., 2009).

Los AH con menor cantidad de FA presentan mayor abundancia de compuestos aromáticos, mostrando que en estos suelos hay mayor contribución de humus formado en el suelo comparado con el proveniente de las células microbiales. En el AH-cultivo predomina el 3,4,5-trimetoxi metil ester del ácido benzoico siendo dos veces superior al de los otros AH, demostrando menor oxidación de grupos metoxilos en las cadenas laterales.

Los AH de bosques presentan mayor abundancia relativa de compuestos aromáticos con respecto a los AH de pasturas, demostrando la influencia del cambio de uso en la formación de este tipo de compuestos. En los AH de bosques y pasturas hubo mayor abundancia relativa del compuesto metoxilado 3,4- dimetoxi- metil ester del ácido benzoico seguida de 3,4,5-trimetoxi- metil ester del ácido benzoico, 1,2,4-trimetoxibenceno, ácido bencenodi- carboxílico y acetofenona.

Los productos poliaromáticos identificados en las muestras de AH corresponden a densas estructuras aromáticas especialmente derivados del naftaleno. La caracterización previa de estos AH mediante RMN reflejó la presencia de fragmentos aromáticos condensados (banda 130 ppm), siendo una banda de mayor intensidad para AH-cultivo.

5.4.5.3 Lignina. Se encontraron bajos contenidos (2-7%) de productos de pirolisis derivados de lignina en los AH, porque como se explicó anteriormente en estos suelos de carácter fuertemente ácido predominan los hongos que utilizan este compuesto como fuente de energía, concordando con resultados marcadamente bajos de pirolisatos de andisoles encontrados por Naafs (2004) quien sugiere que la lignina es degradada rápidamente en suelos volcánicos. Comparando los suelos de cultivo con los de bosques, los primeros superan en abundancia de lignina, proveniente de material vegetal utilizado en la preparación del abono orgánico aplicado a esta parcela. Mientras que en AH de las pasturas se encuentran los contenidos más bajos, ratificando que en suelos cubiertos de tejido leñoso hay más contenido de lignina. Este resultado confirma el orden de abundancia de lignina hallado en RMN para las mismas muestras de AH (pico a 56 ppm).

La distribución de patrones está marcada por 4-propilguaiacol, metilguaiacol, 4-(1-propenil) guaiacol, 4-vinilguaiacol producto del ácido ferulico, siringoles como vinil-siringol y derivados del ácido siringico. En los AH de los diferentes usos de suelo domino el 4-propilguaiacol.

La disminución de siringoles respecto a guaiacoles confirma la posible demetilación y seguida dehidroxilación y/o demetoxilación de la lignina lo cual es una característica común en suelos (Nierop, *et al*., 2005).

5.4.5.4 N-compuestos. Se identificaron en los AH compuestos de nitrógeno fundamentalmente derivados del pirrol, piridina y algunos derivados del indol. Estos productos resultan de la contribución de aminoácidos presentes en polipeptidos y proteínas de los AH o en complejos proteína-quitina de las fuentes de AH. Específicamente los pirroles son productos de pirolisis de la prolina, hidroxiprolina y glutamina, las piridinas de aminoazúcares y alanina, los índoles de triptófano y nitrilos aromáticos de fenilalanina (Nierop, *et al*., 2005).
En AH-cultivo predominan productos derivados del pirrol, de menor peso molecular que los encontrados en AH de los otros usos, porque aparecen a tiempos de retención (t_R) más bajos, presentando mayor abundancia de 1-metil-pirrol, N,N-dimetilacetamida y metil propil succinimida, demostrando que hay mayor grado de transformación en estos AH por el efecto de la aplicación de abonos orgánicos maduros y el mejoramiento de las condiciones físicas y químicas del suelo que promueven una mayor actividad microbial.
Mientras que los AH de bosques y pasturas los N-compuestos aparecen a t_R superiores de 10 min. y hay abundancia de prolina. Además se identifico base nitrogenada pirimidinodiona en AH de pasturas y AH-bosque I, asociados a menor grado de transformación.

5.4.5.5 Hidrocarburos (Alcanos/Alquenos). Se determino abundancia relativa de compuestos de cadena larga C_{11}-C_{29} predominando los hidrocarburos saturados. Se resalta el menor contenido de hidrocarburos de cadena larga en AH-cultivo y mayor contenido en AH-bosque II y AH-bosque III. Si se tiene en cuenta la relación aromaticidad/alifaticidad igualmente los AH-cultivo y AH-bosque I presentan mayor relación, confirmando que el AH de cultivo posee una estructura menos alifática y más transformada que los otros sistemas.

5.4.5.6 Polisacáridos. El contenido de polisacáridos en los AH es bajo (3,88-7,32%), tratándose en todos los casos de fragmentos muy pequeños porque su descomposición en el suelo, es un proceso rápido, la presencia en los AH se puede considerar de origen microbiano (Fassbender y Bormemisza, 1987), indicando que una parte significativa de los polisacáridos es formada in situ de la mesofauna y biomasa microbial (Nierop, *et al*., 2005). Además es probable que exista estabilización de polisacáridos por los alofanos presentes en el suelo, como se detalla en un estudio realizado por Parfitt *et al.,* (1999).

5.4.5.7 Fenol. El fenol es un indicador de la degradación de la MOS por su asociación con las proteínas, aunque la pirolisis de lignina y celulosa también

genera fragmentos fenólicos (Rodriguez, Espana y Cabrera de Bisbal, 2004). El contenido de fenoles en AH es muy bajo y no se detecto en AH-bosque III, AH-pastura II y AH-pastura III.

5.5 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN Py-GC/MS-THM CON CPMAS ^{13}C NMR Y CORRELACIÓN CON CALIDAD DE AH

Los resultados obtenidos por Pyr-GC/MS pueden correlacionarse con resultados de CPMAS ^{13}C NMR. La presencia de hidrocarburos y ácidos grasos se manifiesta a 30 y 173 ppm y fueron más fuertes que las asociadas a polisacárido. El pico a 30ppm domina en los espectros y es asignado a C-alquilo y C en aminoácidos.
El pico a 105 ppm se asocia a unidades de C5 (pentosa) o C6 (hexosa) y a carbono de hemicelulose, que forma parte estructural de los productos de polisacáridos obtenidos por Pyr-GC/MS. También se identifico algunos productos derivados de quitina, lo que sugiere que carbono 6 y carbono 1 de sus unidades hexosa, pueden contribuir a este pico (Naafs, 2004).

El pequeño hombro a 56 ppm es probablemente derivado del C en grupos metoxi los cuales también se identificaron en Pyr-GC/MS. El pico de la región aromática alrededor de 130 ppm es asignado a C en estructuras aromáticas y a una contribución adicional de compuestos orgánicos en esporas de hongos, esta banda presenta mayor intensidad para el cultivo. Los AH analizados por los dos métodos confirman que el AH-cultivo es el más transformado y humificado porque presenta mayor contenido de compuestos aromáticos y menos hidrocarburos de cadena larga respecto a los AH de bosques y pasturas.

5.5.1. Resumen de evaluación de calidad de AH y correlación con almacenamiento de C en diferentes usos

Estadísticamente en secciones anteriores se demostró que existen diferencias en los parámetros que se refieren a la calidad de AH de todos los usos de suelo, incluso dentro del mismo uso. Sin embargo aquí se trata de establecer una estimación (Tabla 16) para comparar la calidad entre los diferentes usos y poder determinar cuál de ellos presenta mejor calidad. Se asignan los términos **superior, inferior y medio** de acuerdo a los datos encontrados estadísticamente diferentes.

Tabla 16. Resumen cualitativo de Parámetros de calidad de AH obtenido con diferentes técnicas y almacenamiento de C

Parámetros de calidad	AH-cultivo	AH-bosque I	AH-bosque II	AH-bosque III	AH-pastura II	AH-pastura III
E_4/E_6	<5	>5	>5	>5	<5	<5
C/H	superior	inferior	inferior	inferior	inferior	inferior
C/N	superior	medio	medio	medio	inferior	inferior
C/O	medio	inferior	medio	superior	medio	inferior
Rendimiento	superior	inferior	medio	medio	medio	medio
Acidez COOH	inferior	superior	inferior	inferior	inferior	medio
Acidez de fenoles	medio	superior	superior	superior	inferior	inferior
R1	inferior	superior	medio	medio	medio	inferior
R2	inferior	medio	medio	medio	superior	inferior
Factor de Aromaticidad	superior	medio	medio	inferior	inferior	inferior
Índice de Hidrofobicidad	inferior	medio	medio	superior	superior	superior
Py-GC/MS-THM	superior FA(C_{16})	superior FA(C_{24})	superior FA(C_{24})	inferior FA(C_{24})	inferior FA(C_{24})	inferior FA(C_{24})
	superior Aromaticos	Medio Aromaticos	Medio Aromaticos	Medio Aromaticos	Inferior Aromaticos	Inferior Aromaticos
	Superior lignina	medio	medio	medio	inferior	inferior
	medio compuestos de N	superior compuestos de N	Medio compuestos de N	Inferior compuestos de N	medio compuestos de N	medio compuestos de N
Almacenamiento de C	superior	medio	medio	medio	inferior	inferior

AH- cultivo. Presenta relación $E_4/E_6 < 5$ comprendida dentro del rango adecuado para AH, alto grado de condensación, bajo grado de alifaticidad, superior relación C/N, asociado a altos contenidos de C, su estructura presenta bajo grado de oxidación, pero alto grado de aromaticidad demostrado por la relación C/H, el factor de aromaticidad y el número de componentes aromáticos.

AH-bosque I. La relación E_4/E_6 no está dentro del rango referenciado para AH lo que evidencia menor grado de condensación que en los AH de otros usos, pero el valor es igual a bosque III y inferior a bosque II, lo que conlleva a una relación C/H más baja, aunque sus cadenas laterales presentan el mayor grado de oxidación. Su factor de aromaticidad es mayor al de las pasturas y al de bosque III pero su índice de hidrofobicidad es inferior a AH de estos dos usos, indicando que este AH posee una alto porcentaje de cadenas largas alifáticas con grupos COOH, demostrado por la relación C/H y por el contenido de FA de cadena larga donde prevalece el ácido tetracosanoico (C_{24}). Además tiene el mayor contenido de compuestos de N de todos los AH.

AH- bosque II. La relación E_4/E_6 superior a 5, evidenciando menor grado de condensación con respecto a los AH de otros usos, pero mayor que AH-bosque I,

con presencia de altos contenidos de C alifático. Se encontró menor grado de oxidación y igual aromaticidad e hidrofobicidad que en AH-bosque I, siendo la aromaticidad mayor a la de AH de pasturas y a la de bosque III, pero su índice de hidrofobicidad es inferior a AH de estos dos usos. Presenta mayor contenido de FA con prevalencia del ácido tetracosanoico (C_{24}). El contenido de aromáticos es muy semejante al de los otros dos bosques. Menor acidez de COOH que bosque I.

AH- bosque III. La relación E_4/E_6 evidencia menor grado de condensación que los AH de otros usos, pero igual a AH-bosque I. Menor grado de oxidación que AH-bosque I y AH-bosque II, pero menor acidez de COOH que AH-bosque I. Respecto a los otros dos AH de bosque presenta, inferior factor de aromaticidad, inferiores contenidos de FA y compuestos de N y superior índice de hidrofobicidad.

AH-pastura II y AH-pastura III. Presentan relación E_4/E_6 menor a 5 es decir, alto grado de condensación, sin embargo muestran una baja relación C/H cercana a la de bosques, , pero por su mayor contenido de FA respecto a AH-bosque I y AH-bosque II, se puede asumir que tienen mayor contenido de cadenas alifáticas que rodean los aromáticos. Baja relación C/N inferior a AH de bosques asociado a mayor contenido de N en estos AH. La relación C/O y el contenido inferior de COOH en AH-pastura I indica que es menos oxidado respecto a AH-pastura III. AH-pastura II y AH-pastura III presentan bajo factor de aromaticidad, bajo contenido de FA y alto índice de hidrofobicidad al igual que bosque III AH. El numero de compuestos aromáticos es bajo al igual que en AH-pastura III siendo inferior al de AH de bosques. AH-pastura III presenta índice R1 más bajo que AH-pastura II lo que indica menor presencia de grupos reactivos con respecto a los recalcitrantes y R2 es bajo respecto a AH-pastura III, pero superior a R1 lo que sugiere enriquecimiento de O.

De acuerdo a la descripción anterior de todos los AH el de mejor calidad es el AH-cultivo, con una estructura más condensada, más aromática y menos alifatica, con a altos contenidos de C y bajos de N, aunque presenta bajo grado de oxidación y hidrofobicidad están dentro del rango para AH. Por lo tanto este contribuye a un mayor almacenamiento de C y a las propiedades del suelo.

Se considera que el AH-bosque II es el de mejor calidad en el uso de bosque porque cumple con mejores propiedades como mayor grado de condensación que bosque I, iguales condiciones de aromaticidad y hidrofobicidad adecuada que permite mayor estabilidad en el suelo y un valor bastante inferior en compuestos de N que indica una mayor transformación de está molécula en el suelo, condiciones que favorecen un mayor almacenamiento de C dentro de este uso.

Los AH de pastura son muy similares en sus propiedades, pero se puede considerar el AH-pastura III de mejor calidad dentro del uso de pastura debido al mayor contenido de oxigeno, aún así ambos almacenan cantidades similares de C.

En general la calidad de los AH de los usos de suelo analizados, es baja considerando el bajo grado de aromaticidad según Kang (2003), lo que demuestra un proceso de humificación incipiente, atribuible no solo a condiciones climáticas sino a propiedades químicas adversas que impiden un adecuado proceso enzimático. Probablemente mejorando las condiciones de sus suelos se pueda contribuir a aumentar la calidad de los AH y la madurez de su MO.

5.6 ALMACENAMIENTO DE CARBONO

Los resultados de la Tabla 17 permiten observar la estimación de la cantidad de C almacenado en el suelo y en las fracciónes de MOH, MOF y AH de los diferentes usos de suelo. En el Anexo G se describe el análisis estadísstico.

Tabla 17. Almacenamiento de C en suelo y en las fracciones de MOH, MOF y AH

	Almacenamiento de C en Ton C/ ha				
Uso de suelo	**Suelo**	**MOH**	**MOF**	**AH**	**% Cde AH que contribuye al C de MOH**
cultivo	175[a]	156[a]	19[c]	49[a]	31,4
bosquel	135[b]	96[d]	39[a]	10[d]	10,4
bosque II	125[c]	114[b]	11[d]	18[b]	15,8
bosque III	124[c]	102[c]	22[b]	14[c]	13,7
pastura II	66[d]	47[f]	19[c]	7[e]	14,9
pastura III	64[e]	54[e]	10[e]	6[f]	11,1

El almacenamiento de C en suelos altoandinos *Typic Hapludands* de la microcuenca Santa Teresa es alto si se compara con otros *Typic Hapludands* de la cordillera Oriental Andina, en jurisdicción del municipio de y Zipaquirá, Cundinamarca (Avila, Martínez y Leiva, 2010). La correlación positiva y altamente significativa (coeficiente de Pearson = 0,845(**)) con la relación C/N muestra que el almacenamientode C en el suelo es inverso a la mineralización (Tabla 1, Anexo G).

El cambio de uso de suelo de bosque a cultivo incrementa significativamente el almacenamiento de C en el suelo, probablemente la aplicación de abonos orgánicos y el sistema de labranza conservacionista del suelo de cultivo, contribuye al mantenimiento de la estructura integral de los agregados del suelo, reduciendo la degradación del suelo, almacenando mayor contenido de carbono y reduciendo la emisión de gases efecto invernadero. Esta labranza provoca una descomposición gradual de la materia orgánica asociada a la fracción mineral, garantizando una disminución de flujo continuo y energía que permite la acumulación del C en el suelo. Además la corrección en la deficiencia de P

incrementa el almacenamiento de C como se demuestra por la correlación positiva y altamente significativa con el fósforo (coeficiente de Pearson = 0,689(**)) (Tabla 2. Anexo G) porque se mejoran las condiciones nutricionales para los microorganismos encargados del proceso de biosíntesis.

En tanto que el cambio a pastura produce disminución altamente significativa del C almacenado en el suelo, asociado a la disminución en el espesor del horizonte A por procesos de compactación que impiden una adecuada transformación a materia orgánica humificada estable. El pastoreo en estos suelos es extensivo por lo tanto el aporte de MO proveniente del ganado no se ve reflejado en el almacenamiento de C ni en la calidad de los AH.

En todos los usos el almacenamiento de C prevalece en la MOH, que presenta mayor estabilidad respecto de la MOF, constituyéndose en una ventaja ambiental que evita perdidas de carbono por procesos de mineralización y por un manejo inadecuado del suelo, ya que el carbono almacenado en la MOF es suceptible a alta mineralización. El C almacenado en la MOH del suelo de cultivo es significativamente superior y el C almacenado en MOH de los suelos de pasturas es significativamente inferior al de todos los demás usos.

En el uso de bosque, aún cuando el suelo de bosque I almacena más C, el C almacenado en su MOH es significativamente inferior al de los bosques II y III indicando menor proceso de humificación.

El mayor almacenamiento de C en los AH lo presenta el AH-cultivo, con alto grado de condensación en su estructura y aromaticidad deducible de su mayor relación C/H. Probablemente el aporte de los abonos orgánicos, el mejoramiento en las condiciones del suelo con corrección de deficiencias de bases y fósforo en beneficia la síntesis de AH, fracción más estable de la MO, permitiendo obtener moléculas con mayor grado de condensación ($< E_4/E_6$), aromaticidad y menor alifaticidad, favoreciendo el almacenamiento de C estable, contribuyendo de esta manera a la mitigación del calentamiento global. Esta afirmación se soporta con las correlaciones positivas y altamente significativas entre el almacenamiento de C y aromaticidad, rendimiento, relación C/H y negativa y altamente significativa con la relación E_4/E_6 (Tabla 1. Anexo G).

En el uso de bosque hay diferencias significativas en el almacenamiento de C en sus AH, así en el AH-bosque I se almacena menos carbono que en los AH de los otros dos bosques, aún cuando su aromaticidad es superior, tiene más influencia el rendimiento (Tabla 11), logrando menor almacenamiento de C. Si se compara el bosque II y bosque III, los AH del bosque II fijan más C, porque presentan superior aromaticidad, grado de condensación y rendimiento.
El cambio de uso de bosque a pastura se ve reflejado en la disminución significativa del almacenamiento de C en sus AH, siendo menor en AH de pastura III porque el grado de aromaticidad y rendimiento son inferiores a pastura II.

Del anterior análisis se deduce que el almacenamiento de C en AH depende de la calidad pero también de la cantidad y que el cambio de uso influye drásticamente en el almacenamiento de C en estas moléculas. Si bien es cierto que el aporte de AH al almacenamiento de C dentro de la MOH no es superior al 32%, el carbono fijado en ellos es altamente resistente a proceso de erosión, actividades antropicas, compactación y manejo del suelo, demostrado por altos índices de hidrofobicidad estabilidad y madurez, constiyuyendose en un aporte considerable a la mitigación del cambio climático.

Las técnicas analíticas permitieron demostrar que los AH presentan similitud en la composición química, pero existen diferencias en la calidad demostrada por el grado de aromaticidad, grado de alifaticidad y condensación propiedades que influyen en el almacenamiento de carbono conjuntamente con la cantidad de AH presente en cada uso de suelo. En la composición química de estas moléculas predominan acidos grasos que contribuyen al grado de hidrofobicidad y estabilidad de las moléculas. El proceso de humificación es incipiente porque la cantidad de AH obtenida es baja dentro de las sustancias húmicas mostrando predominio de huminas y AF. Esta última fracción corresponde a moléculas móviles y más suceptibles a procesos de mineralización o erosión y con menor aporte a la mitigación al cambio climático.

De la pirolisis se deduce que los AH de cultivo tienen menor cantidad de acidos grasos, incidiendo probablemente en el menor índice de hidrofobicidad y menor estabilidad comparada con los otros usos, demostrando que no todos los acidos húmicos presentes en este uso son sintetizados en el suelo, una parte de ellos probablemente sería aportada por moléculas similares a AH presentes en los abonos organicos, lo que indica que no es conveniente aplicar continuamente abonos organicos al suelo, porque eso conduciría a disminuir la estabilidad de los AH en un período prolongado de tiempo.

Se puede deducir que gran parte del C atmosférico captado por los bosques a través de la biomasa aérea que es el mayor contribuyente a sus reservas de C, se acumula en el suelo debido a las condiciones de clima frío húmedo y temperatura de la zona que ocasionan procesos de transformación lentos de la materia orgánica y a la misma velocidad el aumento de AH. Se encuentran alto contenidos de Corg en la hojarasca de estos bosques: 30,51%, 26,91% y 29,53% en bosque I, bosque II y bosque III respectivamente.

El carbono orgánico (Corg) tiene una influencia marcada en la capacidad de retención de agua y nutrientes y en el adecuado desarrollo de la estructura de los suelos; así mismo, al aumentar el Corg del suelo se reduce significativamente las emisiones de CO_2 que contribuyen al cambio climático (Burbano y Silva, 2010). La captura de CO_2 en el suelo tiene dos componentes distintos pero interrelacionados: el suelo y la biota; el carbono se fija en el suelo como humus y

carbonatos secundarios, mientras que la captura biótica ocurre a través de la biomasa que se encuentra por encima y por debajo del suelo en los bosques.

La conversión de la vegetación nativa de las tierras agrícolas causa efectos negativos, lo que socava la capacidad de los ecosistemas para sostener la producción de alimentos, el mantenimiento de los recursos hídricos y forestales, la regulación del clima y calidad del aire, así como las pérdidas considerables de biodiversidad.

Sin embargo las tasas de almacenamiento de carbono en todos los suelos son positivas, demostrando la circulación de cantidades de C de la atmósfera mediante la fotosíntesis y la meteorización mineral, lo que contribuye al almacenamiento de C, favorecido especialmente por los procesos pedogenéticos que promueven el desarrollo de horizontes ricos en materia orgánica y el crecimiento de biomasa.

6. CONCLUSIONES

- Los suelos altoandinos de la microcuenca Santa Teresa (subcuenca río Las Piedras) analizados, tienen capacidad de estabilizar grandes cantidades de MO, demostrado por los altos contenidos de CO. Las propiedades físicas-químicas de estos suelos con diferente uso presentan diferencias significativas incluso dentro del mismo uso, aun cuando todos tienen textura Franco Arenosa con bajos contenidos de arcillas y altos en arenas. Fuerte deficiencia de Ca y Mg excepto en suelos de cultivo y pastura III en donde por efectos antropogénicos se suplen estas deficiencias. En ningún caso se presenta deficiencia de K. La densidad aparente es baja, asociada a los altos contenidos de Corg que también inciden en la alta CIC. Los valores bajos de pH corresponden a acidez extrema, fuerte y muy fuerte, y conjuntamente con la presencia de alófanos da como consecuencia fuerte deficiencia de P por procesos de adsorción. Se evidencian altos niveles de N total con aporte de fijación simbiótica o libre porque la relación C/N en todos los casos está dentro de un rango normal. El Al intercambiable es bajo excepto en suelos bosque II y bosque III. Se evidencia la influencia del manejo del cultivo en el mejoramiento de las propiedades químicas del suelo. Las propiedades de estos suelos permitieron clasificarlos como Andisoles asociación *Typic Hapludands.*

- En todos los usos la MOH es superior al 60% y se detalla su prevalencia respecto a la MOF. Los sistemas de bosque no presentan similitud en las propiedades del suelo, en uno de ellos (S-bosque I) hay pérdida considerable de Corg, con menor calidad de su MO. El cambio de uso de suelo afecta la calidad de la MOS. Considerando un período reciente, (un año) de cambio de uso de bosque a cultivo se evidencia un efecto positivo con superiores índices de humificación GH, TH, RH y menor índice IH. El cambio de uso a suelo de pastura produce disminución en los índices GH, TH, RH e incremento en el IH.

- Existen diferencias significativas en la composición elemental de los AH. Presentan altos contenidos de C y bajos contenidos de H, la relación C/H es cercana a 1. Los AH de cultivo tienen superior C/H, menor alifaticidad, menor E4/E6, mayor condensación aromaticidad. Los AH de pasturas y bosques presentan mayor carácter alifático.

- En los espectros FTIR se aprecian bandas de absorción similares entre sí. Los AH de cultivo presentan menor intensidad de la banda a 1450 cm^{-1} demostrando menor contenido de componentes alifáticos. Los AH de

pastura y bosques presentan intensidad más débil a 3069 cm-1 reflejando menor contenido de compuestos aromáticos policíclicos

- Mediante ^{13}CNMR se ratifica presencia de cadenas alquílicas largas, mayor aromaticidad en AH-cultivo y superior grado de alifaticidad en AH-pastura III y AH-bosque III respecto a los demás sistemas de uso. El índice de hidrofobicidad se asocia a alta hidrofobicidad y estabilidad, es menor para AH-cultivo, probablemente tienen menor resistencia al efecto del agua o de actividades antrópicas.

- La Pyrolisis-cromatografía de gases/espectrometría de masas (Py-GC/MS) e hidrolisis térmicamente asistida y metilación (THM) revela que en los AH dominan los mismos grupos de moléculas mostrando procesos semejantes de síntesis de AH en este tipo de suelos. Las diferencias se manifiestan en los porcentajes de abundancia relativa y dominio de los grupos identificados. En AH-cultivo y AH-bosque I se encontró mayor contenido de compuestos aromáticos y menor contenido de componentes alifáticos de cadena larga (FA), mayor aromaticidad y mayor contribución de humus formado in situ. Los AH de bosques presentan mayor abundancia relativa de compuestos aromáticos con respecto a los AH de pasturas.

- Las bondades del suelo de cultivo se manifiestan en calidad de humificación y almacenamiento de carbono estable, sin embargo, el grado de hidrofobicidad es inferior y no se pude asegurar que el efecto positivo se mantenga por largos períodos de tiempo. El cambio a pastura no es favorable, porque se disminuye la calidad de los AH y el almacenamiento de C. Las variaciones significativas en las características y composición química de los AH dentro del mismo uso de suelo, se atribuyen a la variación en las propiedades físicas y químicas de los suelos de las diferentes parcelas.

- La calidad de los AH presentes en estos suelos es baja considerando el bajo grado de aromaticidad encontrado en ellos, lo que demuestra procesos incipientes de humificación por condiciones climáticas y condiciones químicas adversas de los suelos.

- La microcuenca Santa Teresa (subcuenca río Las Piedras) fuente de regulación hídrica que alimenta a la cuenca del río Cauca, es de suma importancia para el ciclo global del carbono. Todos los AH analizados en los suelos Altoandinos de esta zona presentan alta estabilidad a efectos del agua y actividades antrópicas, constituyen reservorios de materia orgánica y contribuyen a mitigar la emisión de gases efecto invernadero. En tanto el cambio de uso de suelo de los tres bosques a cultivo produce incremento en el almacenamiento de C en el suelo y en todas las fracciones

excepto en MOF, mientras que el cambio de bosques a pasturas genera disminución en el almacenamiento de C, disminución del horizonte A y en la calidad de los AH. Así, la mayor contribución al cambio climático por diminución en la emisión de gases efecto invernadero la constituyen en orden descendente AH-cultivo, AH-bosque II y AH-pastura III.

- La investigación ilustra el valor de utilizar varias técnicas analíticas simultáneamente en la determinación de la composición química de AH. Es evidente la influencia del sistema de uso del suelo en la composición química de ácidos húmicos provenientes de Typic Hapludands, de la microcuenca Santa Teresa.

BIBLIOGRAFIA

1. ACOSTA, Y.; PAOLINI, J. Y BENÍTEZ, E. Humification index and phytotoxicity test in organic wastes potentially agricultural. En: Rev. Fac. Agron. Caracas 2004. vol. *21,* no. 4, p. ISSN 0378-7818.

2. ALEF, K. y NANNIPIERI, P. Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry. 1995; p 49-121.

3. AMEZQUITA, E.C. Procesos físicos de degradación de suelos en Colombia. Actualidades Institución, 1992. p. 22.

4. ANDREUX, F. Función de la materia orgánica sobre los aspectos bioquímicos del suelo: Formación y consecuencias de los enlaces entre grupos amino y ciclos aromáticos. En: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Encuentro Nacional de la Ciencia del Suelo "Materiales Orgánicos y Microorganismos en la Agricultura Colombiana". Medellín. 2005.

5. ARMADO M, A.J.; CONTRERAS, F. Y GARCIA, L.P. Chemical fractionation of organic carbon andrelationshipwith microbial biomass,microbial activityand dna content in venezuelan cacao soils. En: Rev Soc Quím Perú. 2009. vol. *75 (1),* p. 44-53.

6. AVILA, E.; MARTÍNEZ, L. Y LEIVA, F. Influencia del uso de la tierra sobre el almacenamiento de carbono orgánico en dos Andisoles de la Coordillera Oriental Andina. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Bogotá, 2012; p 128.

7. AYHAN, D. Characterization of humic substance from lignite samples. En: Energy sources. 2003. p. 23-32.

8. BAIGORRI, R*., et al.* Colloids Surf. A. En: 2007. vol. *302 (1-3),* no., p. 301-306. Citado en Pédrot, M.; Dia, A.; Davr anche, M. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements En: Journal of Colloid and Interface Science. 2010 vol. 345, p. 206-213.

9. BAKER, J.M.; OCHSNER, T.E.; VENTEREA, R.T.; GRIFFIS, T.J. Tillage and soil carbon sequestration what do we really know?. En: Agric. Ecosyst. Environ. 2007. Vol. 118. p 1–5.

10. BALESDENT, J.; CHENU, C. Y BALABANE, M. Relation ship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. En: Soil and Tillage Research. 2000. vol. *53,* p. 215-230. ISSN 0167-1987.

11. BONGIOVANNI, M. Y LOBARTINI, J. Particulate organic matter, carbohydrate, humic acid contents in soil macro- and microaggregates as affected by cultivation. En: Geoderma. 2006. vol. *136,* no. 3-4, p. 660-665. ISSN 0016-7061.

12. BRAVO, I. Y GIRALDO, E. Manual de prácticas de química agrícola: Análisis de suelos. Editorial Universidad del Cauca: Popayán, 2003; p 76.

13. BREEMEN, N. Y BUURMAN, P. Formation of Andisols.Soil Formation.En: 2003. pp 285-306.

14. BUDIADI Y ISHII, H. Comparison of carbon sequestration between multiplee-crop, single-crop andmonoculture agroforestry systems of melaleuca in Java, Iidonesia. En: Journal of Tropical Forest Science. 2010. vol. *22,* no. 4, p. 378-388. ISSN 01281283.

15. BURBANO, O.H. Y SILVA, M.F. Ciencia del Suelo. Principios básicos. Primera ed. Bogotá, D.C.,Colombia: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, 2010. p. 310. ISBN 978-958-8598-02-4.

16. BUURMAN, P.; NIEROP, K. G. J.; KAAL, J.; SENESI, N. Analytical pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation of EUROSOIL humic acid samples — A key to their source. En: Geoderma. 2009. vol. *150,* no. 1-2, p. 10-22. ISSN 0016-7061.

17. CAMPBELL, M.K. Y FARRELL, S.O. Bioquímica. 4 ed. México: Thomson Editores, S.A., 2004. p. 191-220. . ISBN 970-686-335-4
18. CAMPO MUÑOZ, E.M. Evaluación de la presencia de alófanos en dos suelos del Departamento del Cauca. Tesis de grado en Química. Popayán: Universidad del Cauca. Departamento de Química, 2006. p. 50-55.
19. CARRILLO, L. Microbiología Agrícola. Universidad Nacional de Salta. Salta-Argentina, 2003.
20. CASAL, J. y MATEU, E. Tipos de muestreo. En: Epidem. Med. Prev. 2003. vol. *1,* p. 3-7.
21. CARVALHO, J. L. N.; CERRI, C. E. P.; FEIGL, B. J.; PICCOLO, M. C.; GODINHO, V. P.; CERRI, C. C. Carbon sequestration in agricultural soils in the Cerrado region of the Brazilian Amazon. En: Soil and Tillage Research. 2009.Vol 103, p. 342-349.
22. CHALLINOR, J.M. 1989. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. En: J. Anal. Appl. Pyrol. 1989. vol 16, p. 323-333. Citado por PICCOLO, A. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. p. 689. ISBN 978-0-444-81516-3
23. CHEN, H. R.; HOU, Y.; GONG, H.; LI, M. FAN y KUZYAKOV Y. Effects of 11 years of conservation tillage on soil organic matter fractions in wheat monoculture in Loess Plateau of China. En: Soil Till. 2009. Res. 106. p.85-94.
24. CONTE, P.; PICCOLO, A.; VAN LAGEN, B.; BUURMAN, P.; DE JAGER, P. A. Quantitative aspects of solid-state 13C-NMR spectra of humic substances from soils of volcanic systems. En: Geoderma. 1997. vol. *80,* no. 3-4, p. 327-338. ISSN 0016-7061.
25. CONTE, P.; CONTE, P.; PICCOLO, A. VAN LAGEN, B. BUURMAN, P. HEMMINGA, M. A. Elemental Quantitation of Natural Organic Matter by CPMAS 13C NMR Spectroscopy. En: Solid State Nuclear Magnetic Resonance. 2002. vol. *21,* no. 3-4, p. 158-170. ISSN 0926-2040.
26. CRC. Plan de ordenación y manejo de la Subcuenca Hidrográfica del Río Las Piedras [online]. Popayán, 2006. p. 42-53, 79-88. Available from.
27. CRC. Plan de Ordenamiento Territorial [online]. Popayán, 2002. p. 224. Available from internet:<http://www.crc.gov.co/files/ConocimientoAmbiental/POT/popayan/1%20FINAL%20AMBIENTAL.pdf>.
28. CHEN, J.; GU, BH.; LEBOEUF, EJ.; PAN, HJ.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. En: Chemosphere. 2002. vol. *48,* p. 59-68.
29. DE LA ROSA, J. M.; GONZALES PEREZ, J. A.; GONZALO VAZQUEZ, R.; KNICKER, H.; LOPEZ-CAPEL, E.; MANNING, D. A. C.; GONZALES VILA, F. J. Use of pyrolysis/GC–MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. En: CATENA. 2008. vol. *74,* no. 3, p. 296-303. ISSN 0341-8162.
30. DELAPP, R.C. Y LEBOEUF, E.J. A proposal for the establishment of a database of thermodynamic properties of natural organic matter, in: Ghabbour, E., Davies, G., Humic substances Nature,s Most Versatile Materials. Taylor & Francis Books, Inc., New York, pp. 40-52, 2005.
31. DELGADILLO, M. Y QUECHULPA, S. Manual de Monitoreo de carbono en sistemas agroforestales. En: Comisión Nacional Forestal Mexico. 2006.
32. DING, G.; NOVAK, J.; AMARASIRIWARDENA, D.; HUNT, P.; XING, B. Soil Organic Matter Characteristics as Affected by Tillage Management. En: Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. vol. *66,* no., p. 421-429.
33. FASSBENDER, H.W. Y BORMEMISZA, E. Química de Suelos con Énfasis en Suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura San José, Costa Rica, 1987; p 420.

34. GAMARRA, J. Estimación del contenido de carbono en plantaciones de Eucalyptus Globulus Labill, en Junin Perú. En: Simposio Internacional Medición y Monitoreo de la captura de Carbono en Ecosistemas Forestales.Valdivia-Chile. 2001.
35. GHABBOUR, E. Y DAVIES, G. Humic substances Nature's Most Versatile Materials. . New York. 2005; p 1-5.
36. GUO, L.B. Y GIFFORD, R.M. Soil carbon stocks and land use change: a meta analysis. En: Global Change Biology 2002. vol. *8,* p. 345-360. Citado en Avila, E.; Martínez, L.; Leiva, F. Influencia del uso de la tierra sobre el almacenamiento de carbono orgánico en dos Andisoles de la Coordillera Oriental Andina. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Bogotá, 2012; p 128.
37. GUPTA, N.;KUKAL, S.S.; BAWA S.S.; DHALIWAL, G.S. Soil organic carbon and aggregation under poplar based agroforestry system in relation to tree age and soil type. En: Agroforestry Systems 2009. vol. *76,* p. 27-35.
38. HAIDER, K. Y SCHAFFER, A. Soil biochemistry [online]. Science Publishers: USA, 2009. p. 17-49. Available from internet:<http://library.nu/search?q=Soil%20biochemistry>.
39. HAYES, M.; TSENG, Y. Y WANG, M. Chemistry of Soil Organic Matter. En: Taiwan J For Sci. 2007. vol. *22 (3),* p. 215-26.
40. HAYES M.H.B. Extraction of humic substances from soil. In: Aiken GR, MacCarthy P, Malcolm RL, Swift RS, editors. Humic substances in soil, sediment, and water. New York: Wiley. 1985.p 329-62. Citado por HAYES, M.; TSENG, Y. Y WANG, M. Chemistry of Soil Organic Matter. En: Taiwan J For Sci. 2007. vol. 22 (3), p. 215-26.
41. HEMMINGA, M.A. Y BUURMAN, P. Editorial: NMR in soil science. En: Geoderma. 1997. vol. *80,* no. 3-4, p. 221-224. ISSN 0016-7061.
42. HIRADATE, S.; HIRAI, H. Y HASHIMOTO, H. Characterization of allophanic Andisols by solid-state 13C, 27Al, and 29Si NMR and by C stable isotopic ratio, δ13C. En: Geoderma. 2006. vol. *136,* no. 3-4, p. 696-707. ISSN 0016-7061.
43. IGAC. Métodos analíticos del Laboratorio de Suelos. VI ed. Bogotá: Imprenta Nacional de Colombia, 2006.
44. IGAC. Estudio General de Suelos y Zonificación de Tierras Departamento del Cauca. Escala 1:100.000 Bogotá: Imprenta Nacional de Colombia, 2009.
45. IGAC. Suelos de Colombia Origen, evolución, clasificación, distribución y uso. Capítulo 12 y 13. Bogotá: 1995. p. 469-507. ISBN 958-9067-00-X
46. IPCC. Land use, land-use change, and forestry. Montreal, Canada: Institución, 2000. p. 30.
47. JARAMILLO, J. Caracterización de la materia orgánica del horizonte superficial de un andisol hidromórfico del oriente antioqueño (Colombia). En: Rev. Acad. Colomb. Cienc. 2011. vol. *35* no. 134, p. 23-33.
48. KANG, S. Characterization of Adsorbed Organic Matter on Mineral Surfaces. ProQuest LLC: United States, 2008.
49. KANG, S.; AMARASIRIWARDENA, D.; VENEMAN, P.; XING, B. Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in Western Massachusetts. En: Soil Science. 2003. vol. *168,* no. 12, p. 880-887.
50. KAONGA, M.L. Y BAYLISS-SMITH T.P. Carbon pools in tree biomass and the soil in improved fallows in eastern Zambia. En: Agroforestry Systems. 2009. vol. *76,* p. 37-51.
51. KNICKER, H.; GONZALES, F.; POLVILLO, O.; GONZALES, J.; ALMENDROS, G. Fire-induced transformation of C- and N- forms in different organic soil fractions from a Dystric Cambisol under a Mediterranean pine forest (Pinus pinaster). En: Soil Biology and Biochemistry. 2005. vol. *37,* no. 4, p. 701-718. ISSN 0038-0717.

52. KOGEL-KNABGNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as input to soil organic matter. En: Soil Biology and Biochemistry. 2002. vol. *34,* p. 139-162.
53. KRACHT, O. Origin and genesis of dissolved organic matter: a study by Py-GC/MS-IRMS. Friedrich Schiller Universitat. 2001. p. 1-30.
54. KUMADA, K. Chemistry of Soil Organic Matter [online]. Tokyo, Japon, 1987. Available from internet:<http://www.elsevier.com/wps/find/bookdescription.cws_home/502565/description#description>.
55. LABRADOR M, J. La Materia orgánica en los agrosistemas: aproximación al conocimiento de la dinámica, la gestión y la reutilización de la materia orgánica en los agrosistemas. [online]. Mundi-Prensa Libros. : 2002. Available from.
56. LEHTONEN, K.; HANNINEN, K. Y KETOLA, M. Structurally bound lipids in peat humic acids. En: Organic Geochemistry. 2001. vol. *32,* p. 33-43.
57. LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S. Y MÉNDEZ, B. Caracterización de la materia orgánica extraída de suelos por diferentes técnicas. En: Rev.Fac.Agro(Maracay). 2003. vol. *29,* p. 257-283.
58. MACIAS, F. Y CAMPS, A. Soil carbon sequestration in a changing global environment. En: Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2010. vol. *15,* no. 6, p. 511. ISSN 13812386.
59. LOZANO P.; RIVERO C.; BRAVO C. y HERNÁNDEZ R.M. Fracciones de la materia organica del suelo bajo sistemas de siembra directa y cultivos de cobertura. En: Rev. Fac. Agron. (LUZ). 2011. vol. 28. p. 35-56.
60. MARTÍNEZ M.,M.; LOPEZ, J.; ALMAGRO, M.; BOIX F., C.; ALBADALEJO, J. Effect of water erosion and cultivation on the soil carbon stock in a semiarid area of South- East Spain. . En: Soil & Tillage Research. 2008. vol. *99,* no., p. 119-129. Citado en Avila, E.; Martínez, L.; Leiva, F. Influencia del uso de la tierra sobre el almacenamiento de carbono orgánico en dos Andisoles de la Coordillera Oriental Andina. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Bogotá, 2012; p 128.
61. MASINI, J.; ABATE, G.; LIMA, E.; HAHN, L.; NAKAMURA, M.;LICHTIG, J.; NAGATOMY, H. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. En: Analytica Chimica Acta. 1998. vol. *364,* p.223±233.
62. MASON, S.L.; FILLEY, T.R. Y ABBOTT, G.D. The effect of afforestation on the soil organic carbon (SOC) of a peaty gley soil using on-line thermally assisted hydrolysis and methylation (THM) in the presence of 13C-labelled tetramethylammonium hydroxide (TMAH). En: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2009. vol. *85,* no. 1-2, p. 417-425. ISSN 0165-2370.
63. MELÉNDEZ, G. Residuos orgánicos y Materia Orgánica del suelo. En: Centro de Investigaciones Agronómicas. Universidad de Costa Rica. 2003. p. 25.
64. MOSQUERA, C. y BRAVO, I. Comportamiento de los ácidos húmicos en medio básico. En: Suelos Ecuatoriales. 2006. vol. *36,* no. 1, p. 36-42. ISSN 0562-5351
65. MOSQUERA, C.; BRAVO, I. y HANSEN, E. Comportamiento Estructural de los ácidos húmicos obtenidos de un suelo Andisol del Departamento del Cauca. En: Revista Colombiana de Química. 2007. vol. *36,* no. 1, p. 31-41. ISSN 01202804
66. MUÑOZ, B. Extracción y caracterización preliminar de huminas de un suelo Andisol del Departamento del Cauca. Tesis de grado en Química. Popayán: Universidad del Cauca. Departamento de Química, 2004. p. 24-26.
67. MUÑOZ V, M.C. Dinámica del Carbono Orgánico del suelo en Ecosistemas de la zona mediterránea de Chile. . Tesis de Doctor en Ciencias de Recursos Naturales. Temuco-Chile: De la Frontera. 2006. p. 5-41.

68. NAAFS, D.F.W. What are humic substances? A molecular approach to the study of organic matter in acid soils. Utrecht Holanda: 2004. p 1-19, 87-98.
69. NIEROP, K.; Van Langen, B. y Buurman, P. Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. En: Geoderma. 2001. vol. *100,* no. 1-2, p. 1-24. ISSN 0016-7061.
70. NIEROP, K.*, et al.* NaOH and $Na_4P_2O_7$ extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soils of the Azores Islands—a pyrolysis GC/MS study. En: Geoderma. 2005. vol. *127,* no. 1-2, p. 36-51. ISSN 0016-7061.
71. PARFITT, R.L.; YUAN, G. Y THENG, B.K.G. A 13C-NMR study of the interactions of soil organic matter with aluminium and allophane in podzols. En: European Journal of Soil Science. 1999. vol. *50,* p. 695-700.
72. PEARSON, T.; WALKER, S. Y BROWN, S. Sourcebook for Land use, land-use change and forestry project. [online]. Winrock, I., Ed. 2005. Available from internet:<http://www.winrock.org/ecosystems/files/winrock-biocarbon_fund_sourcebook-compressed.pdf>.
73. PÉDROT, M.; DIA, A. Y DAVRANCHE, M. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint En: Journal of Colloid and Interface Science. 2010 vol. *345,* p. 206-213.
74. PICCOLO, A. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems.. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. p. 689. ISBN 978-0-444-81516-3
75. PICCOLO, A.; CONTE, P.; SPACCINI, R.; MBAGWU, J.S.C. Influence of land use on the characteristics of humic substances in some tropical soils of Nigeria. En: European Journal of Soil Science. 2004. p. 1-10.
76. POIRIER, N.; SOHI, S.; GAUNT, J.; MAHIEU, N.; RANDALL, E.; POWLSON, D.; EVERSHED, R. The chemical composition of measurable soil organic matter pools En: Organic Geochemistry 2005. vol. *36,* p. 1174-1189.
77. QUEZADA L, C. Aplicación de la Espectroscopia de Reflectancia Infrarrojo Cercano (NIRS) en el Análisis de Suelos. En: Ciencia. 2008. vol. *21,* p. 77-82
78. RITCHIE, J.D. Y PERDUE, E.M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. En: Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. vol. *67,* no. 1, p. 85-96.
79. ROBERT, M. Captura de C en los suelos para un mejor manejo de la tierra [online]. FAO, Ed. Roma. , 2002. p. 4-57. Available from internet:<ftp://ftp.fao.org/agl/agll/docs/wsrr96s.pdf>.
80. RODRIGUEZ, B.; ESPANA, M. Y CABRERA DE BISBAL, E. Propiedades químico-estructurales de la materia orgánica del suelo en un agro sistema de los llanos centrales venezolanos bajo diferentes prácticas de manejo. En: INCI. 2004. vol. *29,* no. 8, p. 461-467. 0378-1844.
81. RODRIGUEZ, M.D. Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de sustancias humicas y su efecto sobre el crecimiento del trigo. Tesis de Maestria en Ciencias en producción Agrícola Sustentable. Jiquilpan de Juárez. Michoacán, México.: Instituto Politécnico Nacional. 2008. p. 1xxxi.
82. ROUESSAC F, R.A. Análisis Químico "Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas". Mc Graw Hill, 2000. p. 263, 264, 267.
83. RUIPERÉZ C,C.; CALAFATE G,R.; MULAS F,R.; LAFUENTE A,F.; LÓPEZ C,O.; TURRIÓN N,M.B. El fraccionamiento granulométrico de la materia orgánica como índice de su comportamiento y evolución en los suelos. En: Cuad.Soc.Esp.Cienc.For. 2004. no. 20, p. 221-226. ISSN 1575-2410.
84. SÁNCHEZ, G.L. Caracterización geoquímica de sedimentos marinos del golfo de cádiz e implicaciones ambientales. Distribución y composición molecular de lípidos y formas refractarias

de la materia orgánica. . Tesis doctoral. Madrid. Instituto Geológico y Minero de España, 2007. p. 65.
85. SENESI, N. Calidad del las sustancias húmicas presentes en los desechos orgánicos y sus efectos sobre las sustancias nativas del suelo. En: Suelos ecuatoriales. 2002 vol. *32,* no. 2, p. 142-154
86. SENESI, N.; DORAZIO, V. Y RICCA, G. Humic acids in the first generation of EUROSOILS. En: Geoderma. 2003. vol. *116,* p. 325-344.
87. SCHULTEN H.R. y SCHNITZER, M. En: Naturwissenschaften. 1993. vol. 80. p29
88. SHOJI, S.; NANZYO, M. y DAHLGREN, R. Volcanic ash soils. Genesis, properties and utilization. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, The Netherlands.1993
89. SILVA M, F. Fundamentos para la interpretación de análisis de los suelos, plantas y aguas de riego.tercera edición. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo: Santafé de Bogotá, D.C. Colombia, 2000.
90. SIX , J.*;* BOSSUYT, H.; DEGRYZE, S.; DENEF, K. A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. En: Soil & Tillage Research 2004. vol. *79,* p. 7-31.
91. SOIL SURVEY STAFF. Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. Second Edition. United States Department of Agriculture: Washington DC. 1999. p.120.
92. SOIL SURVEY STAFF. Keys to Soil Taxonomy. Eleventh Edition. United States Department of Agriculture: Washington DC. 2010.
93. SPACCINI, R. Y PICCOLO, A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. En: Soil Biology and Biochemistry. 2009. vol. *41,* no. 6, p. 1164-1172. ISSN 0038-0717.
94. STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions.2 nd ed. En: Wiley. 1994. Citado en Hayes, M., Tseng, Y., Wang, M., 2007. Chemistry of Soil Organic Matter. Taiwan J For Sci. 22 (3), 215-226.
95. STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, Composition reactions. Jhon Wiley, New York. 1982. Citado en BURBANO, O.H. y SILVA, M.F. Ciencia del Suelo. Principios básicos. Primera ed. Bogotá, D.C.,Colombia: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, 2010. p. 365. ISBN 978-958-8598-02-4
96. STEVENSON, F.J. Y COLE, M.A. Cycles of soil. Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. Ed. Kindle: Canada, 1986; p 1-30.
97. STEVENSON, F.J. Y COLE, M.A. Cycles of Soils: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients [online]. John Wiley & Sons: 1999. p. 94-95. Available from internet:<books.google.com.co/books?isbn=0471320714>.
98. TAKIMOTO, A.; Nair, V.D. Y Nair, P.K.R. Contribution of trees to soil carbon sequestration under agroforestry systems in the West African Sahel. En: Agroforestry Systems. 2009. vol. *76,* p. 11-25.
99. TOBON, C. Los bosques andinos y el agua. Programa Regional ECOBONA - INTERCOOPERATION, CONDESAN Quito, 2009; p 19-22,69-75.
100. USSIRI, D.A.N. y JOHNSON, C.E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by 13C NMR spectroscopy and chemical methods. En: Geoderma. 2003. vol. *111,* no. 1-2, p. 123-149. ISSN 0016-7061.
101. VAN DER KAMP, J.; YASSIR, I. Y BUURMAN, P. Soil carbon changes upon secondary succession in Imperata grasslands (East Kalimantan, Indonesia). En: Geoderma. 2009. vol. *149,* no. 1-2, p. 76-83. ISSN 0016-7061.

102. VANCAMPENHOUT, K.*;* WOUTERS, K.; DE VOS, B.; BUURMAN, P.; SWENNEN, R.; DECKERS, J. Differences in chemical composition of soil organic matter in natural ecosystems from different climatic regions – A pyrolysis–GC/MS study. En: Soil Biology and Biochemistry. 2009. vol. *41,* no. 3, p. 568-579. ISSN 0038-0717.
103. WANG, Q.; LI, Y. Y ALVA, A. Cropping Systems to Improve Carbon Sequestration for Mitigation of Climate Change. En: Journal of Environmental Protection. 2010 vol. *1,* p. 207-215.
104. WERSHAW, R.L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil±water or sediment± water systems. En: Journal of Contamination and Hydrology. 1986. vol. *1,* no. 1-2, p. 29-45.
105. ZAMBRANO, A.; FRANQUIS, F. Y INFANTE, A. Emisión y Captura de Carbono en los Suelos en Ecosistemas Forestales. En: Rev. For. Lat. 2004. vol. *35,* p. 11-20.
106. ZAPATA H., R. Química de los Procesos Pedogenéticos. Universidad Nacional de Colombia Medellín Colombia, 2006.

PERSPECTIVAS Y APLICACIONES

Está investigación aplicada permitió conocer el tipo de suelos presentes en esta zona, las propiedades físicas y químicas que contribuyen a definir su estado de productividad y a resolver problemas de fertilidad, pudiendo con ello orientar un manejo ecológico y económicamente sostenible de los mismos, evitando a corto plazo la tala indiscriminada de bosques y protegiendo las reservas naturales de agua, promoviendo de esta manera la seguridad alimentaria de sus moradores.

A nivel científico esta investigación aporta la aplicación, conocimiento e interpretación de técnicas de última generación especialmente de Py-GC/MS-THM que son utilizadas a nivel mundial para caracterización de las diferentes fracciones de materia orgánica y podrían ser utilizadas siempre que se cuente con las herramientas para ello. Esto es un avance importante en la experiencia del estudio de la Ciencia del suelo.

En investigación básica a largo plazo sirve como plante para el conocimiento de los diferentes reservorios de carbono que existen en los suelos altoandinos de Colombia**,** y de esta manera se contribuyó a tener datos de reserva de C en suelos exigidos por el protocolo de Kyoto en los diferentes países.

ANEXOS

ANEXO A

FOTOS ESPECIES PREDOMINANTES EN LA ZONA DE ESTUDIO

Foto 1. Motilón (*Freziera canescens*)

Foto 2. Encenillo *(Weinmannia tomentosa)*

Foto 3. Quina *(Cinchona pubescens)*

Foto 4. Bosques cubiertos por briofitas

Foto 5. Bosques cubiertos de hojarasca

ANEXO B

FOTOS DESARROLLO EXPERIMENTAL

Foto 1. Toma de muestra

Foto 2. Secado de muestras de suelo

Foto 3. Mezcla de sobrenadantes a, b, c obtenidos

Foto 4. Floculacion de arcillas

Foto 5. Diálisis AH

FOTOS CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS

Foto 6.

Prueba paramagnética ^{13}CRMN

Foto 7.

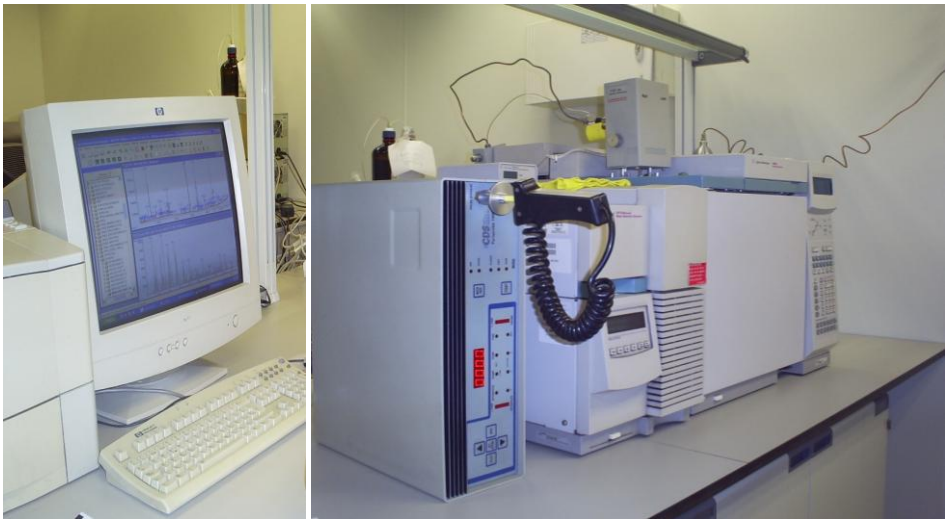
Introduccion Muestra AH en ^{13}CRMN

Foto 8. Equipo utilizado para ^{13}CRMN

Foto 9.
Introducción de muestra AH en tubo de cuarzo para pirólisis

Foto 10.
Introducción tubo de cuarzo en pirolizador

Foto 11. Equipo utilizado para Py-GC/MS-THM



ANEXO C

Tabla 1. Resultados propiedades físicas y químicas de muestras compuestas de suelo

a) PROPIEDADES FÍSICAS

Muestra	Humedad higroscópica (%)	Da ($g.cm^{-3}$)	Arenas (%)	Arcillas (%)	Limos (%)	Textura
S-cultivo	14,34^{e}	0.70^{b}	68,27^{g}	8,73^{c}	23,01^{a}	Franco Arenosa
S-bosque I	13,78^{f}	0.90^{a}	72,29^{e}	7,88^{d}	19,83^{c}	Franco Arenosa
S-bosque II	19,72^{a}	0.53^{e}	70,76^{f}	6,76^{g}	22,48^{b}	Franco Arenosa
S-bosque III	18,80^{b}	0.52^{e}	78,74^{a}	6,85^{f}	14,41^{f}	Franco Arenosa
S-pastura I	14,85^{d}	0.66^{b}	74,47^{d}	9,68^{a}	15,85^{d}	Franco Arenosa
S-pastura II	19,85 ^{a}	0.63^{cb}	77,65^{b}	7,57^{e}	14,79^{e}	Franco Arenosa
S-pastura III	18,45^{c}	0.60^{dc}	76,17^{c}	8,81^{b}	15,03^{e}	Franco Arenosa

b) PROPIEDADES QUÍMICAS

Muestra	pH	Corg %	N	C/N	Acidez Intercambiable	Al Intercambiable	P $mg.kg^{-1}$
					cmol/kg		
S-cultivo	5.05^{d}	12,50^{a}	0,91^{d}	13,78^{a}	1,26^{c}	0,99^{c}	68,71^{a}
S-bosque I	5.14^{c}	7,48^{f}	0,56^{f}	13,24^{b}	1,17^{d}	0,96^{d}	6,38^{e}
S-bosque II	4.96^{f}	11,80^{c}	0,92^{d}	12,84^{c}	2,32^{b}	2,02^{b}	9,5^{b}
S-bosque III	4.33^{g}	11,91^{b}	1,10^{a}	10,86^{e}	2,52^{a}	2,15^{a}	5,64^{f}
S-pastura I	5.02^{e}	8,52^{e}	0,71^{e}	12,37^{d}	1,14^{e}	0,94^{d}	5,69^{f}
S-pastura II	5.16^{b}	10,53^{d}	1,06^{b}	9,98^{g}	0,95^{f}	0,63^{e}	6,71^{d}
S-pastura III	5.24^{a}	10,58^{d}	1,03^{c}	10,31^{f}	0,83^{g}	0,65^{e}	7,07^{c}

c) CIC y BASES DE CAMBIO

Muestra	CIC	Ca	Mg	Na	K
	cmol/kg				
S-cultivo	47,22^{a}	3,09^{a}	1,01^{a}	0,69^{a}	0,72^{a}
S-bosque I	39,55^{g}	0,65^{d}	0,28^{e}	0,42^{d}	0,31^{e}
S-bosque II	45,68^{c}	0,27^{f}	0,27^{e}	0,53^{b}	0,38^{d}
S-bosque III	46,61^{b}	0,39^{e}	0,31^{d}	0,33^{e}	0,37^{d}
S-pastura I	40,06^{f}	1,03^{c}	0,24^{f}	0,23^{g}	0,22^{f}
S-pastura II	43,58^{e}	2,74^{b}	0,51^{c}	0,30^{f}	0,39^{c}
S-pastura III	44,56^{d}	3,06^{a}	0,69^{b}	0,44^{c}	0,41^{b}

Promedios con letras diferentes son significativamente diferentes *p=0,05.*

RESULTADOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE MUESTRAS COMPUESTAS DE SUELO

ANOVA

Prueba de homogeneidad de varianzas

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
HUMEDAD	2,131	6	14	,114
ARENAS	3,665	6	14	,021
ARCILLAS	,000	6	14	1,000
LIMOS	3,873	6	14	,017
pH	,000	6	14	1,000
Corg	1,077	6	14	,422
MO	,958	6	14	,487
N	,267	6	14	,944
C/N	1,123	6	14	,398
AcINTERC	,258	6	14	,948
Al interc	,990	6	14	,468
CIC	1,911	6	14	,149
Pdisponible	,007	6	14	1,000
Ca	1,101	6	14	,409
Mg	2,410	6	14	,082
Na	1,619	6	14	,214
K	8,000	6	14	,001

Pruebas de comparaciones múltiples de las diferentes propiedades de muestras compuestas

HUMEDAD

			Subconjunto para alfa = .05					
	USO	N	1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	S-bosque I	3	13,7833					
	S-cultivo	3		14,3400				
	S-pastura I	3			14,8467			
	S-pastura III	3				18,4500		
	S-bosque III	3					18,8033	
	S-bosque II	3						19,7167
	S-pastura II	3						19,8467
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	,388

ARENAS

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-cultivo	3	68,2700						
	S-bosque II	3		70,7600					
	S-bosque I	3			72,2900				
	S-pastura I	3				74,4733			
	S-pastura III	3					76,1667		
	S-pastura II	3						77,6467	
	S-bosque III	3							78,7367
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

ARCILLAS

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-bosque II	3	6,7567						
	S-bosque III	3		6,8533					
	S-pastura II	3			7,5667				
	S-bosque I	3				7,8767			
	S-cultivo	3					8,7267		
	S-pastura III	3						8,8067	
	S-pastura I	3							9,6767
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
									1,000

LIMOS

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-bosque III	3	14,4067						
	S-pastura II	3		14,7900					
	S-pastura III	3		15,0300					
	S-pastura I	3			15,8500				
	S-bosque I	3				19,8333			
	S-bosque II	3					22,4800		
	S-cultivo	3						23,0100	
	Sig.		1,000	,273	1,000	1,000	1,000	1,000	

pH

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-bosque III	3	4,3267						
	S-bosque II	3		4,9567					
	S-pastura I	3			5,0167				
	S-cultivo	3				5,0467			
	S-bosque I	3					5,1367		
	S-pastura II	3						5,1567	
	S-pastura III	3							5,2367
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Corg

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-bosque I	3	7,4767						
	S-pastura I	3		8,8333					
	S-pastura II	3			10,5300				
	S-pastura III	3			10,5800				
	S-bosque II	3				11,8000			
	S-bosque III	3					11,9133		
	S-cultivo	3						12,5000	
	Sig.		1,000	1,000	,380	1,000	1,000	1,000	

Ac.INTERC

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-pastura III	3	,8333						
	S-pastura II	3		,9500					
	S-pastura I	3			1,1367				
	S-bosque	3				1,1700			
	S-cultivo	3					1,2633		
	S-bosque I	3						2,3200	
	S-bosque II	3							2,5233
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Al interc

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-pastura II	3	,6333						
	S-pastura III	3	,6533						
	S-pastura I	3		,9400					
	S-bosque I	3		,9567					
	S-cultivo	3			,9867				
	S-bosque II	3				2,0200			
	S-bosque III	3					2,1467		
	Sig.		,163	,322	1,000	1,000	1,000		

P disponible

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	S-bosque III	3	5,6400					
	S-pastura I	3	5,6900					
	S-bosque I	3		6,3833				
	S-pastura II	3			6,7067			
	S-pastura III	3				7,0700		
	S-bosque II	3					9,5000	
	S-cultivo	3						68,7133
	Sig.		,984	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

CIC

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-bosque I	3	39,5500						
	S-pastura I	3		40,0567					
	S-pastura II	3			43,5833				
	S-pastura III	3				44,5633			
	S-bosque II	3					45,6800		
	S-bosque III	3						46,6067	
	S-cultivo	3							47,2167
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Ca

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	S-bosque II	3	,2733					
	S-bosque III	3		,3867				
	S-bosque I	3			,6500			
	S-pastura I	3				1,0300		
	S-pastura II	3					2,7400	
	S-pastura III	3						3,0633
	S-cultivo	3						3,0900
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	,610

Mg

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	S-pastura I	3	,2433					
	S-bosque II	3		,2667				
	S-bosque I	3		,2800				
	S-bosque III	3			,3067			
	S-pastura II	3				,5100		
	S-pastura III	3					,6867	
	S-cultivo	3						1,0067
	Sig.		1,000	,455	1,000	1,000	1,000	1,000

Na

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-pastura I	3	,2267						
	S-pastura II	3		,2967					
	S-bosque III	3			,3267				
	S-bosque I	3				,4167			
	S-pastura III	3					,4433		
	S-bosque II	3						,5300	
	S-cultivo	3							,6900
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

K

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	S-pastura I	3	,2233					
	S-bosque I	3		,3100				
	S-bosque III	3			,3700			
	S-bosque II	3			,3767			
	S-pastura II	3				,3900		
	S-pastura III	3					,4067	
	S-cultivo	3						,7167
	Sig.		1,000	1,000	,527	1,000	1,000	1,000

N

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-bosque I	3	,5633						
	S-pastura I	3		,7133					
	S-cultivo	3			,9067				
	S-bosque II	3			,9200				
	S-pastura III	3				1,0267			
	S-pastura II	3					1,0567		
	S-bosque III	3						1,0967	
	Sig.		1,000	1,000	,232	1,000	1,000	1,000	

C/N

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	S-pastura II	3	9,9767						
	S-pastura III	3		10,3067					
	S-bosque III	3			10,8567				
	S-pastura I	3				12,3667			
	S-bosque II	3					12,8400		
	S-bosque I	3						13,2400	
	S-cultivo	3							13,7800
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre las propiedades de muestras compuestas de suelo

		USO	HUMEDAD	ARENAS	ARCILLAS	LIMOS	pH	Corg	MO	N	C/N	Ac Interc	Al interc	CIC	Pdisponible	Ca	Mg	Na	K
USO	Correlación de Pearson	1	,566(**)	,772(**)	,181	-,832(**)	,170	-,112	-,112	,451(*)	-,887(**)	-,332	-,335	-,140	-,619(**)	,288	-,141	-,633(**)	-,464(*)
	Sig. (bilateral)	.	,008	,000	,433	,000	,461	,629	,630	,040	,000	,142	,137	,546	,003	,205	,542	,002	,034
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
HUMEDAD	Correlación de Pearson	,566(**)	1	,540(*)	-,615(**)	-,369	-,231	,492(*)	,492(*)	,802(**)	-,718(**)	,373	,343	,475(*)	-,433(*)	-,005	-,163	-,189	-,126
	Sig. (bilateral)	,008	.	,012	,003	,100	,313	,024	,024	,000	,000	,096	,128	,029	,050	,982	,480	,411	,588
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
ARENAS	Correlación de Pearson	,772(**)	,540(*)	1	-,178	-,959(**)	-,353	-,105	-,104	,486(*)	-,905(**)	,032	,007	-,087	-,695(**)	-,044	-,361	-,792(**)	-,523(*)
	Sig. (bilateral)	,000	,012	.	,440	,000	,117	,652	,653	,026	,000	,889	,977	,708	,000	,849	,108	,000	,015
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
ARCILLAS	Correlación de Pearson	,181	-,615(**)	-,178	1	-,107	,505(*)	-,354	-,354	-,380	,158	-,732(**)	-,701(**)	-,411	,257	,470(*)	,339	-,083	,018
	Sig. (bilateral)	,433	,003	,440	.	,644	,020	,116	,116	,089	,494	,000	,000	,064	,262	,031	,133	,720	,937
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
LIMOS	Correlación de Pearson	-,832(**)	-,369	-,959(**)	-,107	1	,212	,207	,207	-,381	,868(**)	,177	,194	,206	,629(**)	-,090	,268	,824(**)	,524(*)
	Sig. (bilateral)	,000	,100	,000	,644	.	,357	,367	,368	,088	,000	,443	,399	,370	,002	,699	,240	,000	,015
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21

Continuación Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre las propiedades de muestras compuestas de suelo

		USO	HUMEDAD	ARENAS	ARCILLAS	LIMOS	pH	Corg	MO	N	C/N	Ac Interc	Al interc	CIC	Pdisponible	Ca	Mg	Na	K
pH	Correlación de Pearson	,170	-,231	-,353	,505(*)	,212	1	-,403	-,403	-,360	,095	-,839(**)	-,821(**)	-,413	,108	,561(**)	,329	,186	,074
	Sig. (bilateral)	,461	,313	,117	,020	,357	.	,070	,070	,109	,681	,000	,000	,063	,641	,008	,146	,420	,751
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Corg	Correlación de Pearson	-,112	,492(*)	-,105	-,354	,207	-,403	1	1,000(**)	,786(**)	-,092	,487(*)	,454(*)	,979(**)	,502(*)	,249	,499(*)	,519(*)	,677(**)
	Sig. (bilateral)	,629	,024	,652	,116	,367	,070	.	,000	,000	,692	,025	,039	,000	,020	,275	,021	,016	,001
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
MO	Correlación de Pearson	-,112	,492(*)	-,104	-,354	,207	-,403	1,000(**)	1	,786(**)	-,092	,487(*)	,454(*)	,979(**)	,502(*)	,249	,498(*)	,519(*)	,677(**)
	Sig. (bilateral)	,630	,024	,653	,116	,368	,070	,000	.	,000	,692	,025	,039	,000	,020	,276	,021	,016	,001
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
N	Correlación de Pearson	,451(*)	,802(**)	,486(*)	-,380	-,381	-,360	,786(**)	,786(**)	1	-,686(**)	,282	,236	,787(**)	,027	,352	,320	,035	,325
	Sig. (bilateral)	,040	,000	,026	,089	,088	,109	,000	,000	.	,001	,215	,302	,000	,906	,117	,157	,881	,151
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
C/N	Correlación de Pearson	-,887(**)	-,718(**)	-,905(**)	,158	,868(**)	,095	-,092	-,092	-,686(**)	1	,125	,157	-,108	,555(**)	-,275	,079	,572(**)	,294
	Sig. (bilateral)	,000	,000	,000	,494	,000	,681	,692	,692	,001	.	,590	,497	,642	,009	,228	,734	,007	,196

Continuación Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre las propiedades de muestras compuestas de suelo

		USO	HUMEDAD	ARENAS	ARCILLAS	LIMOS	pH	Corg	MO	N	C/N	Ac Interc	Al interc	CIC	Pdisponible	Ca	Mg	Na	K
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Ac Interc	Correlación de Pearson	-,332	,373	,032	-,732(**)	,177	-,839(**)	,487(*)	,487(*)	,282	,125	1	,997(**)	,485(*)	-,111	-,713(**)	-,414	,085	-,048
	Sig. (bilateral)	,142	,096	,889	,000	,443	,000	,025	,025	,215	,590	.	,000	,026	,633	,000	,062	,715	,835
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Al interc	Correlación de Pearson	-,335	,343	,007	-,701(**)	,194	-,821(**)	,454(*)	,454(*)	,236	,157	,997(**)	1	,452(*)	-,127	-,741(**)	-,438(*)	,089	-,078
	Sig. (bilateral)	,137	,128	,977	,000	,399	,000	,039	,039	,302	,497	,000	.	,039	,582	,000	,047	,701	,735
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
CIC	Correlación de Pearson	-,140	,475(*)	-,087	-,411	,206	-,413	,979(**)	,979(**)	,787(**)	-,108	,485(*)	,452(*)	1	,499(*)	,262	,536(*)	,577(**)	,715(**)
	Sig. (bilateral)	,546	,029	,708	,064	,370	,063	,000	,000	,000	,642	,026	,039	.	,021	,251	,012	,006	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
P disponible	Correlación de Pearson	-,619(**)	-,433(*)	-,695(**)	,257	,629(**)	,108	,502(*)	,502(*)	,027	,555(**)	-,111	-,127	,499(*)	1	,499(*)	,824(**)	,793(**)	,921(**)
	Sig. (bilateral)	,003	,050	,000	,262	,002	,641	,020	,020	,906	,009	,633	,582	,021	.	,021	,000	,000	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
CIC	Correlación de Pearson	-,140	,475(*)	-,087	-,411	,206	-,413	,979(**)	,979(**)	,787(**)	-,108	,485(*)	,452(*)	1	,499(*)	,262	,536(*)	,577(**)	,715(**)

Continuación Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre las propiedades de muestras compuestas de suelo

		USO	HUMEDAD	ARENAS	ARCILLAS	LIMOS	pH	Corg	MO	N	C/N	Ac Interc	Al interc	CIC	Pdisponible	Ca	Mg	Na	K
	Sig. (bilateral)	,546	,029	,708	,064	,370	,063	,000	,000	,000	,642	,026	,039	.	,021	,251	,012	,006	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Pdisponible	Correlación de Pearson	-,619(**)	-,433(*)	-,695(**)	,257	,629(**)	,108	,502(*)	,502(*)	,027	,555(**)	-,111	-,127	,499(*)	1	,499(*)	,824(**)	,793(**)	,921(**)
	Sig. (bilateral)	,003	,050	,000	,262	,002	,641	,020	,020	,906	,009	,633	,582	,021	.	,021	,000	,000	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Ca	Correlación de Pearson	,288	-,005	-,044	,470(*)	-,090	,561(**)	,249	,249	,352	-,275	-,713(**)	-,741(**)	,262	,499(*)	1	,869(**)	,309	,605(**)
	Sig. (bilateral)	,205	,982	,849	,031	,699	,008	,275	,276	,117	,228	,000	,000	,251	,021	.	,000	,173	,004
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Mg	Correlación de Pearson	-,141	-,163	-,361	,339	,268	,329	,499(*)	,498(*)	,320	,079	-,414	-,438(*)	,536(*)	,824(**)	,869(**)	1	,678(**)	,901(**)
	Sig. (bilateral)	,542	,480	,108	,133	,240	,146	,021	,021	,157	,734	,062	,047	,012	,000	,000	.	,001	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Na	Correlación de Pearson	-,633(**)	-,189	-,792(**)	-,083	,824(**)	,186	,519(*)	,519(*)	,035	,572(**)	,085	,089	,577(**)	,793(**)	,309	,678(**)	1	,843(**)
	Sig. (bilateral)	,002	,411	,000	,720	,000	,420	,016	,016	,881	,007	,715	,701	,006	,000	,173	,001	.	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21

Continuación Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre las propiedades de muestras compuestas de suelo

		USO	HUMEDAD	ARENAS	ARCILLAS	LIMOS	pH	Corg	MO	N	C/N	Ac Interc	Al interc	CIC	Pdisponible	Ca	Mg	Na	K
K	Correlación de Pearson	-,464(*)	-,126	-,523(*)	,018	,524(*)	,074	,677(**)	,677(**)	,325	,294	-,048	-,078	,715(**)	,921(**)	,605(**)	,901(**)	,843(**)	1
	Sig. (bilateral)	,034	,588	,015	,937	,015	,751	,001	,001	,151	,196	,835	,735	,000	,000	,004	,000	,000	.
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).
* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).

ANEXO D

Tabla 1. Resultados de las propiedades físicas y quimicas de muestras de MOH de suelos

Muestra	Humedad higroscópica	pH	Corg	N	C/N	Acidez Intercambiable	Al Intercambiable
	%		%	%		cmol/kg	
cultivo	11,92[c]	5,86[b]	13,92[b]	0,98[c]	14,13[b]	1,17[d]	0,50[d]
Bosque I	11,26[d]	5,74[c]	8,69[g]	0,75[e]	11,64[e]	1,27[c]	0,59[c]
bosque II	13.32[b]	5,62[d]	13,73[c]	0.87[d]	15,78[a]	1,73[b]	1,21[a]
bosque III	13.78[a]	5,61[d]	14,33[a]	1,06[a]	13,56[c]	1,79[a]	1,16[b]
pastura I	8.39[g]	5,99[a]	9,09[f]	0,66[f]	13,77[c]	0,93[e]	0,44[e]
pastura II	10.33[f]	5,87[b]	11,19[e]	1,05[a]	10,68[e]	0,84[f]	0,27[g]
pastura III	10.74[e]	5,97[a]	11,75[d]	1,02[b]	11,48[d]	0,95[e]	0,36[f]

Muestra	CIC	Ca	Mg	Na	K	P
	cmol/kg					$mg.kg^{-1}$
cultivo	51,12[a]	3,85[a]	1,43[a]	1,04[d]	0,84[a]	38,66[a]
Bosque I	42,90[g]	0,77[e]	0,39[e]	1,10[c]	0,55[e]	2,68[g]
bosque II	49,32[c]	0,71[e]	0,42[d]	0,95[e]	0,58[d]	6,77[b]
bosque III	50,79[b]	1,14[d]	0,68[c]	0,92[e]	0,79[b]	5,48[c]
pastura I	43,44[f]	1,26[c]	0,31[f]	0,88[f]	0,36[f]	3,76[e]
pastura II	47,05[e]	3,16[b]	0,71[c]	2,03[a]	0,66[c]	2,82[f]
pastura III	48,11[d]	3,79[a]	1,01[b]	1,82[b]	0,65[c]	4,53[d]

Promedios con letras diferentes son significativamente diferentes *p=0,05*

D.1. RESULTADOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE MUESTRAS DE MOH DE SUELO

ANOVA

Prueba de homogeneidad de varianzas

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
HUMEDAD	1,446	6	14	,266
pH	1,895	6	14	,152
Cor	1,621	6	14	,214
N	,258	6	14	,948
C/N	,994	6	14	,466
Ac. Interc	,571	6	14	,747
Al Interc	,000	6	14	1,000
CIC	,998	6	14	,464
P disponible	,750	6	14	,620
Ca	1,327	6	14	,309
Mg	1,333	6	14	,306
Na	,657	6	14	,685
K	,258	6	14	,948

Pruebas de comparaciones múltiples de las diferentes propiedades de MOH

HUMEDAD

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	8,3933						
	pastura II	3		10,3267					
	pastura III	3			10,7400				
	Bosque I	3				11,2600			
	cultivo	3					11,9167		
	bosque II	3						13,3200	
	bosque III	3							13,7800
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

pH

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
HSD de Tukey(a)	bosque III	3	5,6067				
	bosque II	3	5,6167				
	Bosque I	3		5,7367			
	cultivo	3			5,8567		
	pastura II	3			5,8667		
	pastura III	3				5,9667	
	pastura I	3				5,9867	
	Sig.		,709	1,000	,709	,085	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Corg

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	Bosque I	3	8,6867						
	pastura I	3		9,0900					
	pastura II	3			11,1867				
	pastura III	3				11,7533			
	bosque II	3					13,7267		
	cultivo	3						13,9167	
	bosque III	3							14,3333
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000

N

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	,6600					
	Bosque I	3		,7467				
	bosque II	3			,8700			
	cultivo	3				,9833		
	pastura III	3					1,0233	
	pastura II	3						1,0500
	bosque III	3						1,0567
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	,936

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,00

C/N

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
Duncan(a)	pastura II	3	10,6800						
	pastura III	3		11,4833					
	Bosque I	3			11,6300				
	bosque III	3				13,5600			
	pastura I	3					13,7700		
	cultivo	3						14,1333	
	bosque II	3							15,7233
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Ac. Interc

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	pastura II	3	,8400					
	pastura I	3		,9333				
	pastura III	3		,9500				
	cultivo	3			1,1700			
	Bosque I	3				1,2700		
	bosque II	3					1,7267	
	bosque III	3						1,7867
	Sig.		1,000	,568	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Al Interc

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	pastura II	3	,2667						
	pastura III	3		,3567					
	pastura I	3			,4367				
	cultivo	3				,4967			
	Bosque I	3					,5867		
	bosque III	3						1,1567	
	bosque II	3							1,2133
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Capacidad de Intercambio Catiónico CIC

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	Bosque I	3	42,9000						
	pastura I	3		43,4433					
	pastura II	3			47,0467				
	pastura III	3				48,1067			
	bosque II	3					49,3200		
	bosque III	3						50,7900	
	cultivo	3							51,1200
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

P disponible

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
Duncan(a)	Bosque I	3	2,6833						
	pastura II	3		2,8233					
	pastura I	3			3,7567				
	pastura III	3				4,5333			
	bosque III	3					5,4800		
	bosque II	3						6,7667	
	cultivo	3							38,6633
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Ca

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	bosque II	3	,7067						
	Bosque I	3	,7700						
	bosque III	3		1,1367					
	pastura I	3			1,2600				
	pastura II	3				3,1633			
	pastura III	3					3,7900		
	cultivo	3					3,8500		
	Sig.		,273	1,000	1,000	1,000	,326		

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Mg

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	,3067						
	Bosque I	3		,3867					
	bosque II	3			,4233				
	bosque III	3				,6833			
	pastura II	3				,7067			
	pastura III	3					1,0100		
	cultivo	3						1,4267	
	Sig.		1,000	1,000	1,000	,053	1,000	1,000	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Na

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	,8833						
	bosque III	3		,9200					
	bosque II	3		,9533					
	cultivo	3			1,0433				
	Bosque I	3				1,1000			
	pastura III	3					1,8233		
	pastura II	3						2,0267	
	Sig.		1,000	,078	1,000	1,000	1,000	1,000	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

K

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	,3567					
	Bosque I	3		,5500				
	bosque II	3			,5800			
	pastura III	3				,6500		
	pastura II	3				,6633		
	bosque III	3					,7933	
	cultivo	3						,8433
	Sig.		1,000	1,000	1,000	,415	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

D.2. RESULTADOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE MUESTRAS DE MOH NORMALIZADOS A 100 g DE SUELO

ANOVA

Prueba de homogeneidad de varianzas

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Humedad	1,446	6	14	,266
pH	1,895	6	14	,152
Corg	1,795	6	14	,172
Nitrógeno	1,747	6	14	,183
Relación C/N	1,200	6	14	,604
Acidez Intercambiable	1,067	6	14	,427
Aluminio Intercambiable	5,333	6	14	,005
CIC	,992	6	14	,467
P	,744	6	14	,624
Ca	1,497	6	14	,250
Mg	,290	6	14	,932
Na	1,078	6	14	,421
K	,000	6	14	1,000

Pruebas de comparaciones múltiple de las diferentes propiedades de MOH normalizados a 100 g de suelo

C org

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	bosque I	3	5,3167						
	pastura I	3		6,6133					
	pastura II	3			7,4400				
	pastura III	3				8,9467			
	bosque III	3					9,7867		
	bosque II	3						10,7200	
	cultivo	3							11,1200
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Nitrógeno

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	bosque I	3	,4567					
	pastura I	3		,4800				
	bosque II	3			,6800			
	pastura II	3			,7000	,7000		
	bosque III	3				,7200		
	pastura III	3					,7800	
	cultivo	3					,7833	
	Sig.		1,000	1,000	,053	,053	,997	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Relación C/N

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	pastura II	3	10,6567					
	pastura III	3		11,4867				
	bosque I	3		11,6367				
	bosque III	3			13,5667			
	pastura I	3			13,7733			
	cultivo	3				14,1500		
	bosque II	3					15,7800	
	Sig.		1,000	,690	,357	1,000	1,000	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Acidez Intercambiable

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	pastura II	3	,5600						
	pastura I	3		,6800					
	pastura III	3			,7233				
	bosque I	3				,7767			
	cultivo	3					,9367		
	bosque III	3						1,2200	
	bosque II	3							1,3500
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Aluminio Intercambiable

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	pastura II	3	,1767						
	pastura III	3		,2700					
	pastura I	3			,3167				
	bosque I	3				,3567			
	cultivo	3					,3967		
	bosque III	3						,7900	
	bosque II	3							,9433
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Capacidad de Intercambio Catiónico CIC

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	bosque I	3	26,2533						
	pastura II	3		31,2900					
	pastura I	3			31,5933				
	bosque III	3				34,6733			
	pastura III	3					36,6167		
	bosque II	3						38,5100	
	cultivo	3							40,8567
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

P disponible

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	bosque I	3	1,6433						
	pastura II	3		1,8800					
	pastura I	3			2,7300				
	pastura III	3				3,4533			
	bosque III	3					3,7400		
	bosque II	3						5,2867	
	cultivo	3							30,9000
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Ca

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05						
			1	2	3	4	5	6	7
HSD de Tukey(a)	bosque I	3	,4700						
	bosque II	3		,5500					
	bosque III	3			,7767				
	pastura I	3				,9167			
	pastura II	3					2,1033		
	pastura III	3						2,8833	
	cultivo	3							3,0800
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Mg

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	,2267				
	bosque I	3	,2367				
	bosque II	3		,3333			
	bosque III	3			,4633		
	pastura II	3			,4700		
	pastura III	3				,7700	
	cultivo	3					1,1367
	Sig.		,631	1,000	,909	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Na

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	bosque III	3	,6267					
	pastura I	3	,6400					
	bosque I	3		,6733				
	bosque II	3			,7433			
	cultivo	3				,8333		
	pastura II	3					1,3467	
	pastura III	3						1,3900
	Sig.		,707	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

K

	Uso de suelo	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	pastura I	3	,2567					
	bosque I	3		,3367				
	pastura II	3			,4433			
	bosque II	3			,4533			
	pastura III	3				,4933		
	bosque III	3					,5433	
	cultivo	3						,6733
	Sig.		1,000	1,000	,392	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre propiedades de MOH normalizada a 100g de suelo

		Uso de suelo	Humedad	pH	Corg	Nitrógeno	Relación C/N	Acidez Intercambiable	Aluminio Intercambiable	CIC	P	Ca	Mg	Na	K
Uso de suelo	Correlación de Pearson	1	-,433(*)	,476(*)	-,226	,158	-,390	-,458(*)	-,367	-,149	-,616(**)	,209	-,173	,676(**)	-,297
	Sig. (bilateral)	.	,050	,029	,324	,493	,080	,037	,101	,520	,003	,364	,452	,001	,190
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Humedad	Correlación de Pearson	-,433(*)	1	-,883(**)	,651(**)	,465(*)	,348	,866(**)	,807(**)	,426	,195	-,192	,175	-,266	,615(**)
	Sig. (bilateral)	,050	.	,000	,001	,034	,123	,000	,000	,054	,397	,403	,448	,245	,003
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
pH	Correlación de Pearson	,476(*)	-,883(**)	1	-,323	-,048	-,217	-,829(**)	-,847(**)	-,061	,092	,599(**)	,266	,500(*)	-,225
	Sig. (bilateral)	,029	,000	.	,154	,837	,344	,000	,000	,793	,692	,004	,244	,021	,328
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Corg	Correlación de Pearson	-,226	,651(**)	-,323	1	,820(**)	,756(**)	,678(**)	,572(**)	,957(**)	,605(**)	,370	,639(**)	,020	,824(**)
	Sig. (bilateral)	,324	,001	,154	.	,000	,000	,001	,007	,000	,004	,099	,002	,932	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Nitrógeno	Correlación de Pearson	,158	,465(*)	-,048	,820(**)	1	,291	,264	,148	,797(**)	,462(*)	,701(**)	,779(**)	,526(*)	,875(**)
	Sig. (bilateral)	,493	,034	,837	,000	.	,200	,248	,521	,000	,035	,000	,000	,014	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Relación C/N	Correlación de Pearson	-,390	,348	-,217	,756(**)	,291	1	,682(**)	,634(**)	,797(**)	,517(*)	,004	,271	-,390	,341

Continuación Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre propiedades de MOH normalizada a 100g de suelo

		Uso de suelo	Humedad	pH	Corg	Nitrógeno	Relación C/N	Acidez Intercambiable	Aluminio Intercambiable	CIC	P	Ca	Mg	Na	K
	Sig. (bilateral)	,080	,123	,344	,000	,200	.	,001	,002	,000	,016	,987	,234	,081	,130
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Acidez Intercambiable	Correlación de Pearson	-,458(*)	,866(**)	-,829(**)	,678(**)	,264	,682(**)	1	,980(**)	,510(*)	,163	-,400	-,012	-,537(*)	,381
	Sig. (bilateral)	,037	,000	,000	,001	,248	,001	.	,000	,018	,480	,072	,958	,012	,088
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Aluminio Intercambiable	Correlación de Pearson	-,367	,807(**)	-,847(**)	,572(**)	,148	,634(**)	,980(**)	1	,396	-,007	-,538(*)	-,194	-,560(**)	,219
	Sig. (bilateral)	,101	,000	,000	,007	,521	,002	,000	.	,076	,976	,012	,400	,008	,340
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
CIC	Correlación de Pearson	-,149	,426	-,061	,957(**)	,797(**)	,797(**)	,510(*)	,396	1	,669(**)	,519(*)	,719(**)	,113	,761(**)
	Sig. (bilateral)	,520	,054	,793	,000	,000	,000	,018	,076	.	,001	,016	,000	,625	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
P	Correlación de Pearson	-,616(**)	,195	,092	,605(**)	,462(*)	,517(*)	,163	-,007	,669(**)	1	,585(**)	,833(**)	-,101	,736(**)
	Sig. (bilateral)	,003	,397	,692	,004	,035	,016	,480	,976	,001	.	,005	,000	,663	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Ca	Correlación de Pearson	,209	-,192	,599(**)	,370	,701(**)	,004	-,400	-,538(*)	,519(*)	,585(**)	1	,888(**)	,703(**)	,618(**)
	Sig. (bilateral)	,364	,403	,004	,099	,000	,987	,072	,012	,016	,005	.	,000	,000	,003
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Mg	Correlación de Pearson	-,173	,175	,266	,639(**)	,779(**)	,271	-,012	-,194	,719(**)	,833(**)	,888(**)	1	,372	,865(**)

Continuación Tabla 2. Correlaciones de Pearson propiedades de MOH normalizada a 100g de suelo

		Uso de suelo	Humedad	pH	Corg	Nitrógeno	Relación C/N	Acidez Intercambiable	Aluminio Intercambiable	CIC	P	Ca	Mg	Na	K
	Sig. (bilateral)	,452	,448	,244	,002	,000	,234	,958	,400	,000	,000	,000	.	,097	,000
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
Na	Correlación de Pearson	,676(**)	-,266	,500(*)	,020	,526(*)	-,390	-,537(*)	-,560(**)	,113	-,101	,703(**)	,372	1	,198
	Sig. (bilateral)	,001	,245	,021	,932	,014	,081	,012	,008	,625	,663	,000	,097	.	,389
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
K	Correlación de Pearson	-,297	,615(**)	-,225	,824(**)	,875(**)	,341	,381	,219	,761(**)	,736(**)	,618(**)	,865(**)	,198	1
	Sig. (bilateral)	,190	,003	,328	,000	,000	,130	,088	,340	,000	,000	,003	,000	,389	.
	N	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).
** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral)

ANEXO E

RESULTADOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE MUESTRAS DE AH

ANOVA

Prueba de homogeneidad de varianzas de propiedades de AH

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
C	,000	5	12	1,000
H	1,778	5	12	,192
N	,276	5	12	,918
S	,000	5	12	1,000
O	,000	5	12	1,000
C/H	12,800	5	12	,000
C/O	.	5	.	.
C/N	,352	5	12	,871
E4/E6	,000	5	12	1,000
COOH	,464	5	12	,796
OH	,276	5	12	,918
Factor de Aromaticidad	,000	5	12	1,000

Pruebas de comparaciones múltiple de las diferentes propiedades de AH

Contenido de Carbono

Duncan

		Subconjunto para alfa = .05					
USO	N	1	2	3	4	5	6
PASTURA III	3	44,8300					
BOSQUE I	3		45,5000				
BOSQUE II	3			46,6400			
PASTURA II	3				47,6700		
CULTIVO	3					48,8900	
BOSQUE III	3						50,9400
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000

Contenido de Hidrógeno

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
		1	2	3	4	5	6
CULTIVO	3	4,6200					
BOSQUE I	3		5,6100				
PASTURA III	3			5,7000			
BOSQUE II	3				5,7733		
PASTURA II	3					6,0900	
BOSQUE III	3						6,4700
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Contenido de Nitrógeno

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
		1	2	3	4	5	6
CULTIVO	3	3,5200					
BOSQUE I	3		3,8133				
PASTURA III	3			3,8700			
BOSQUE I	3				3,9300		
BOSQUE III	3					4,0900	
PASTURA II	3						4,4700
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Contenido de Azufre

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
		1	2	3	4	5
CULTIVO	3	,1367				
BOSQUE III	3	,1500				
BOSQUE II	3		,1833			
PASTURA II	3			,2067		
BOSQUE I	3				,2300	
PASTURA III	3					,2700
Sig.		,069	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Contenido de Oxígeno

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
		1	2	3	4	5	6
BOSQUE III	3	38,3200					
PASTURA II	3		41,5300				
CULTIVO	3			42,8100			
BOSQUE II	3				43,6100		
BOSQUE I	3					44,7800	
PASTURA III	3						45,2900
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Relación Carbono/Hidrógeno C/H

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05			
		1	2	3	4
PASTURA II	3	,6500			
PASTURA III	3	,6567	,6567		
BOSQUE III	3		,6600		
BOSQUE II	3			,6700	
BOSQUE I	3			,6767	
CULTIVO	3				,8833
Sig.		,069	,337	,069	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Relación Carbono/Nitrógeno C/N

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
		1	2	3	4	5
PASTURA II	3	12,4367				
BOSQUE I	3		13,5100			
PASTURA III	3		13,5100			
BOSQUE II	3			14,2700		
BOSQUE III	3				14,5300	
CULTIVO	3					16,2000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Relación E4/E6

Duncan

USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
		1	2	3	4	5
CULTIVO	3	4,0600				
PASTURA III	3		4,6000			
PASTURA II	3			4,6300		
BOSQUE II	3				5,1600	
BOSQUE I	3					5,4800
BOSQUE III	3					5,4800
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Acidez debida a grupos COOH

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
Duncan(a)	PASTURA II	3	2,3300					
	BOSQUE II	3		2,4900				
	BOSQUE III	3			2,6100			
	CULTIVO	3				2,9467		
	PASTURA III	3					4,1100	
	BOSQUE I	3						5,6300
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Acidez debida a grupos fenólicos OH

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
Duncan(a)	CULTIVO	3	2,1133				
	PASTURA II	3		2,7700			
	PASTURA III	3		2,8000			
	BOSQUE III	3			4,7400		
	BOSQUE I	3				5,2700	
	BOSQUE II	3					6,9900
	Sig.		1,000	,290	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Factor de Aromaticidad

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
Duncan(a)	BOSQUE III	3	6,0000				
	PASTURA III	3	6,0000				
	PASTURA II	3		8,0000			
	BOSQUE I	3			10,0000		
	BOSQUE II	3				14,0000	
	CULTIVO	3					34,0000
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Indice R1

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05				
			1	2	3	4	5
Duncan(a)	PASTURA III	3	,6600				
	CULTIVO	3		,6800			
	BOSQUE II	3			,7000		
	BOSQUE III	3				,7200	
	PASTURA II	3				,7200	
	BOSQUE I	3					,7500
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Indice R2

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05			
			1	2	3	4
Duncan(a)	CULTIVO	3	,7700			
	PASTURA III	3	,7700			
	BOSQUE I	3		,8100		
	BOSQUE II	3		,8200		
	BOSQUE III	3			,8400	
	PASTURA II	3				,8900
	Sig.		1,000	,244	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Tabla 1. Correlaciones entre propiedades químicas de los AH y el carbono orgánico del suelo

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	COOH	OH	Factor de Aromaticidad	Rendimiento	Corg S
USO	Correlación de Pearson	1	-,226	,652(**)	,616(**)	,595(**)	-,055	-,721(**)	-,039	-,690(**)	,044	-,167	-,179	-,766(**)	-,590(**)	-,010
	Sig. (bilateral)	.	,368	,003	,007	,009	,827	,001	,877	,002	,861	,509	,478	,000	,010	,970
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C	Correlación de Pearson	-,226	1	,183	,095	-,862(**)	-,935(**)	,289	,973(**)	,467	,033	-,629(**)	-,100	,231	,422	,613(**)
	Sig. (bilateral)	,368	.	,467	,707	,000	,000	,246	,000	,051	,897	,005	,694	,356	,081	,007
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
H	Correlación de Pearson	,652(**)	,183	1	,783(**)	,192	-,509(*)	-,887(**)	,403	-,644(**)	,691(**)	-,199	,387	-,892(**)	-,743(**)	-,132
	Sig. (bilateral)	,003	,467	.	,000	,446	,031	,000	,098	,004	,001	,428	,112	,000	,000	,602
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
N	Correlación de Pearson	,616(**)	,095	,783(**)	1	,250	-,407	-,714(**)	,278	-,832(**)	,311	-,218	-,016	-,713(**)	-,663(**)	-,269
	Sig. (bilateral)	,007	,707	,000	.	,317	,093	,001	,264	,000	,209	,386	,950	,001	,003	,281
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
S	Correlación de Pearson	,595(**)	-,862(**)	,192	,250	1	,673(**)	-,579(*)	-,747(**)	-,711(**)	,103	,590(**)	-,036	-,592(**)	-,706(**)	-,650(**)
	Sig. (bilateral)	,009	,000	,446	,317	.	,002	,012	,000	,001	,685	,010	,887	,010	,001	,004
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

Continuación Tabla 1. Correlaciones entre propiedades químicas de los AH y el carbono orgánico del suelo

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	COOH	OH	Factor de Aromaticidad	Rendimiento	CorgS
O	Correlación de Pearson	-,055	-,935(**)	-,509(*)	-,407	,673(**)	1	,057	-,990(**)	-,142	-,229	,631(**)	,010	,112	-,102	-,476(*)
	Sig. (bilateral)	,827	,000	,031	,093	,002	.	,822	,000	,573	,362	,005	,968	,657	,688	,046
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/H	Correlación de Pearson	-,721(**)	,289	-,887(**)	-,714(**)	-,579(*)	,057	1	,064	,842(**)	-,669(**)	-,091	-,452	,968(**)	,914(**)	,412
	Sig. (bilateral)	,001	,246	,000	,001	,012	,822	.	,801	,000	,002	,720	,060	,000	,000	,089
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/O	Correlación de Pearson	-,039	,973(**)	,403	,278	-,747(**)	-,990(**)	,064	1	,279	,174	-,628(**)	-,034	,002	,217	,540(*)
	Sig. (bilateral)	,877	,000	,098	,264	,000	,000	,801	.	,263	,489	,005	,894	,993	,388	,021
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/N	Correlación de Pearson	-,690(**)	,467	-,644(**)	-,832(**)	-,711(**)	-,142	,842(**)	,279	1	-,329	-,175	-,099	,811(**)	,864(**)	,589(*)
	Sig. (bilateral)	,002	,051	,004	,000	,001	,573	,000	,263	.	,182	,488	,696	,000	,000	,010
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
E4/E6	Correlación de Pearson	,044	,033	,691(**)	,311	,103	-,229	-,669(**)	,174	-,329	1	,287	,796(**)	-,647(**)	-,678(**)	-,451

Continuación Tabla 1. Correlaciones entre propiedades químicas de los AH y el carbono orgánico del suelo

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	COOH	OH	Factor de Aromaticidad	Rendimiento	CorgS
	Sig. (bilateral)	,861	,897	,001	,209	,685	,362	,002	,489	,182	.	,248	,000	,004	,002	,060
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
COOH	Correlación de Pearson	-,167	-,629(**)	-,199	-,218	,590(**)	,631(**)	-,091	-,628(**)	-,175	,287	1	,073	-,160	-,443	-,850(**)
	Sig. (bilateral)	,509	,005	,428	,386	,010	,005	,720	,005	,488	,248	.	,774	,525	,066	,000
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
OH	Correlación de Pearson	-,179	-,100	,387	-,016	-,036	,010	-,452	-,034	-,099	,796(**)	,073	1	-,312	-,328	-,184
	Sig. (bilateral)	,478	,694	,112	,950	,887	,968	,060	,894	,696	,000	,774	.	,208	,183	,466
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Factor de Aromaticidad	Correlación de Pearson	-,766(**)	,231	-,892(**)	-,713(**)	-,592(**)	,112	,968(**)	,002	,811(**)	-,647(**)	-,160	-,312	1	,932(**)	,430
	Sig. (bilateral)	,000	,356	,000	,001	,010	,657	,000	,993	,000	,004	,525	,208	.	,000	,075
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Rendimiento	Correlación de Pearson	-,590(**)	,422	-,743(**)	-,663(**)	-,706(**)	-,102	,914(**)	,217	,864(**)	-,678(**)	-,443	-,328	,932(**)	1	,721(**)
	Sig. (bilateral)	,010	,081	,000	,003	,001	,688	,000	,388	,000	,002	,066	,183	,000	.	,001
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

Continuación Tabla 1. Correlaciones entre propiedades químicas de los AH y el carbono orgánico del suelo

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	COOH	OH	Factor de Aromaticidad	Rendimiento	CorgS
CorgS	Correlación de Pearson	-,010	,613(**)	-,132	-,269	-,650(**)	-,476(*)	,412	,540(*)	,589(*)	-,451	-,850(**)	-,184	,430	,721(**)	1
	Sig. (bilateral)	,970	,007	,602	,281	,004	,046	,089	,021	,010	,060	,000	,466	,075	,001	.
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).
** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral

ANEXO F

Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	t_R	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
1	5	2,57	1-hexeno-3,5-dimetil	55,69,84	Al						0,23
2	6	2,69	Monotioglicerol	59,77,90	S						0,34
3	7	2,78	2,5-dimetilfurano	53,96	Ps	0,22					0,22
4	8	2,97	N-compuesto	57,86	N	0,47	0,21				
5	9	3,2	1-metil-pirrol	53,81	N	1,04	0,67		0,25	0,23	
6	10	3,29	N-compuesto (Triazolamina)	58,83	N						0,49
7	11	3,34	2,4-Hexadien-1-ol/2-pentenal-2-metil	69,83,98	Al	0,25			0,17		
8	12	3,45	5-hexenal-4-metileno	67	Al	1,75					0,53
9	13	3,46	Metil éster del ácido metoxi acético	74	Ps					1,74	0,89
10	14	3,48	Metil glicolato?	59,9	Otros			0,23			
11	15	3,56	Ácido graso (Ac. Butanoico, 3-metil, metil éster)	59,74,91	FA	3,57	2,39	1,36	1,08		
12	16	3,63	Metil benceno	91,92	Ar						1,15
13	17	3,96	Derivado del ácido acético	59,88	Ps	0,32	0,88	0,32	0,23	0,45	0,82
14	18	4,06	Butenoato de metilo	59,88,100	Al	1,11		0,43	0,55	0,66	
15	20	4,39	1-penten-3-ol 4-metil	58	Al						0,2
16	22	4,48	4-metil-piridina	93	N						0,16
17	23	4,59	Furano-3-metoximetil	53,81,112	Ps		0,14				
18	24	4,73	Derivado de pirrol	53,80,94	N		0,32				
19	25	4,74	Derivado de 2-furaldehído/2-ciclopentenona	53,82,96	Ps	1,2	0,6	0,54			
20	27	5,02	Derivado pirrol	80,95	N	0,34	0,3				0,16
21	29	5,33	Derivado de pirrol	53,95	N	0,51	0,52		0,23		0,48

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	t_R	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
22	30	5,39	Dimetil benceno/etil benceno?	91,106	Ar		0,24				0,24
23	31	5,45	N-compuesto(piridina/pirrol)	80	N		0,18				
24	33	5,59	N-compuesto (propanamina-N-etil-N-nitroso)/Ácido butil-pentenoico metil éster?	57,87,116	N		0,22			0,23	0,4
25	34	5,72	Derivado pirrol	80	N	0,33					
26	35	5,8	Estireno	78,104	Ar	0,33	0,7				0,22
27	36	5,88	N,N-dimetil acetamida	72,87	N	1,03					
28	37	6,06	4-metoxibutanol	58,71,87	Al	0,32					
29	39	6,17	2-metil ciclopenten-2-ona	67,96	Ps		0,11				0,22
30	40	6,17	Ácido graso	55,74	FA						0,17
31	41	6,32	Metoxibenceno	65,78,108	Ar	0,48	0,66	0,2	0,35	0,15	0,23
32	42	6,39	Derivado del ácido benzoico (Ácido 4-etilbenzoico-ciclopentiléster?)	133,151	Ar	0,41	0,11				
33	43	6,49	Ciclohexeno acetaldehído dimetil	58,79,94	Ps						0,12
34	44	6,5	Ácido pentanoico, 4-metil, metil éster/ácido hexanoico metil éster	55,87	FA		0,17	0,25			
35	45	6,77	Derivado del ácido fosfórico	79,95,110	Otros		2,41				0,64
36	48	7,00/ 7,10	Ácido fosfórico trimetiléster	79,95,110	Otros	1,85		0,52	0,48	1,85	0,36
37	49	7,07/ 7,19	Derivado de metoxi-ciclohexadieno	102,11	Al		0,65				
38	50	7,29	Acetofenona	77, 105	Ar	1,02	0,5	0,67	0,41	0,65	
39	51	7,41	5-metil-2-furaldehído	109,11	Ps	0,79		0,36	0,62		0,22
40	52	7,49	Derivado de indenona	67,96,108	Ar		0,14				

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
41	53	7,5	2,3,4-trimetil pirrol	71,94,108	N	0,49					
42	54	7,62	Derivado de la ciclopentenona/metil 2-furoato	67,95	Ps	0,22		0,22	0,25		0,13
43	55	7,63	Hidroximetiletil, 3-metilciclohexenona	68,11	Otros						0,21
44	56	7,79	Fenol	94	Ph		0,49				0,59
45	57	7,92	Acético fenil éster o derivado	66,94	Ph	0,38					0,31
46	60	7,84	Nonanol	55,70,94	Al						0,33
47	61	7,88	Metoxi-hexanodiol?	59,89,118	Al					0,3	
48	62	8,26	Derivado de pirrol	80,109	N	0,38		0,2	0,66		
49	63	8,31	Dimetil fenol	107,122	Ph		0,13				
50	64	8,43	Ácido graso insaturado?	74,11	FA		0,24				0,18
51	65	8,59	fenol (2,6-dimetilfenol)	77,105,122	Ph	0,51	1,28				0,86
52	66	8,63	Ácido butenodioico, dimetiléster	55,85,113	Al	0,74	0,41	0,36	0,24	0,51	1,13
53	67	8,71	Limoneno/Ciclohexeno, 4-etenil, 1,4-dimetil	68,93,121,136	Ps	0,63	0,53		0,36	0,33	0,29
54	68	9,05	Ácido butanodioico dimetiléster	55,87,115	Al	1,61		1,09	0,98	0,98	0,77
55	69	9,04	Ácido nonanoico-3-oxo-metil éster	58,84,116	FA						0,18
56	71	9,34	Derivado del fenol	108	Ph						0,26
57	72	9,59	Ácido metil-butanodioico metil éster	59,101,129	Al	0,16	0,3	0,25	0,2	0,24	0,23
58	74	9,69	N-compuesto (hidroxietil-3-metil-2-pirazolin-5-ona)	68,111,142	N	0,16	0,18				
59	75	9,71	Bencenoamina 2-metoxi	80,108,123	Otros				0,13		
60	76	9,78	x-metil fenol	77,107,108	Ph						0,86

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
61	77	9,81	Derivado ciclopentenona(ciclopentenona-3-etil-2-hidroxi)/2-hexenal-2-etil	55,126	Ps		0,29				
62	78	9,88	Derivado de x-metil-fenol	108	Ph		0,39				
63	79	9,96	Derivado ciclopentenona	55, 114, 126	Ps	0,75		0,34	0,45	0,25	
64	80	10,05	Undeceno	55,69	HCins		0,22				
65	81	10,09	Metoxifenol	109,124	Ar	0,92					1,44
66	83	10,14	Pirrolidinodiona-1-metil	56,113	N	0,89	0,88	0,2	0,7	0,44	
67	84	10,2	Benzoato de metilo	77, 105, 136	Ar	1,56	0,63	0,51	0,43	0,63	0,49
68	86	10,55	Derivado de fenol	93,121,134	Ar		0,8				
69	87	10,76	Ácido butanoico-2-metil-2-etil metil éster	55,101,129,144	Al			0,26			0,47
70	88	10,77	Derivado del fenol	74,108,139	Ar	0,62	0,46	0,31	0,44	0,35	0,23
71	89	10,9	Derivado de dimetilfenol	108,122	Ar	0,35					
72	90	10,96	Derivado de ciclohexanona	69,112	Ps	0,42				0,22	0,19
73	91	11,11	Bencenoacetonitrilo	90,117	N						0,28
74	94	11,33	Benceno, 1,2-dimetoxi	123,138	Ar	0,83	0,62	0,85	1,21	0,33	0,26
75	96	11,39	Benceno-1-etenil-4-metoxi	119,134	Ar	0,55	0,6				0,58
76	98	11,53	butenil metoxibenceno?	58,101	Ar		0,19	0,18	0,26	0,12	
77	99	11,56	Fragmento de pirolisis de polisacárido?	69,83,101	Ps	0,52					
78	100	11,68	x-methylguaiacol	123, 138	Lg	0,58	0,43	0,47	0,49	0,35	0,25
79	101	11,72	Derivado de fenol	125,138	Ar	0,38	0,24				
80	102	11,78	3-fenil butanol		Ar				0,13		
81	103	11,82	Acetil guaiacol?	155,166	Lg			0,21			

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
82	104	11,82	x-methylguaiacol	123,138	Lg	0,4					0,27
83	105	11,94	Ácido bencenoacético metil éster?(derivado del benceno)	91,15	Ar	0,38		0,14	0,18		
84	106	12,09	Dodecanol acetato	56,101,168	Al				0,22	0,3	
85	108	12,15	Dodeceno	55,69	HCins		0,19				0,16
86	109	12,24	Bencenodiol-2,5-dimetil	109,123,138	Ar						0,27
87	110	12,33	Dodecano	57,71	HC				0,09		0,22
88	111	12,44	Furanona dihidro…	128	Ps		0,32				0,24
89	113	12,68	N-compuesto	140	N		0,47		0,21	0,23	0,25
90	114	12,78	Derivado del imidazol	127,142	N		0,4				
91	115	12,83	Furanona	127,142	Ps		1,05	1	1,29	0,96	0,73
92	117	12,99	Derivado naftaleno?	141,156	PAr		0,37	0,34	0,39		
93	118	13,15	Etilguaiacol?	137,152	Lg		0,62				0,45
94	119	13,19	Derivado naftaleno?	141,156	PAr			0,42	0,56	0,47	
95	120	13,25	Hexanodioico, dimetil éster	59,101,114,143	FA	6,14	1,64	0,51	0,88	1,06	0,45
96	122	13,51	Benzaldehído-4-metoxi	135	Ar		0,56				0,47
97	123	13,58	Derivado de la piridona?	136,151	N			0,14		0,28	
98	124	13,65	Trimetoxi-hexano	71,99,131	Al			0,15			
99	125	13,83	Derivado del indol	130,131	Ar	0,54	0,49		0,22	0,21	0,25
100	127	14,16	Trideceno	55,69	HCins						0,28
101	128	14,19	Derivado de pentametoxiheptanoato de metilo?(derivado polialcohol)	115,129	Ps		0,72	0,16	0,17	0,19	0,27
102	129	14,3	Indeno (derivado)	117	Ar						0,22

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
103	131	14,54	Valina?	72,114	N				0,17		
104		14,55	2,4,5,6,7-pentametoxiheptanoato de metilo? (derivado polialcohol)?/Ácido butenoico,4,4-dimetoxi metil éster	75,89,101,129,161	Ps	0,42	0,43	0,46		0,48	0,3
105	132	14,8	Dodecanoico-11-hidroxi-metil éster	74,87,143,182	FA	0,82			0,23		0,29
106	133	14,82	Derivado bencenodiol	151,166	Ar		0,34				
107	134	14,83	1,2,3-trimetoxibenceno?	153,168	Ar	0,54	0,44	0,44	0,67	0,25	0,21
108	136	14,98	Derivado de naftaleno	128	PAr		0,55	0,39		0,39	0,19
109	137	15	1,2-propanodiona,1-fenil	128,149	Ar	0,53		0,23	0,69		
110	138	15,06	Derivado de naftaleno (naftaleno-1,2-dihidro,x-metil)	129,144	PAr					0,24	
111	139	15,17	Prolina?/piperidin-1-metil ciclohexanol?	98	N		1,68	1,86	2,39	2,11	1,13
112	140	15,3	Derivado siringol?	139,154,181	Lg		0,51				
113	141	15,35	Fragmento pirolisis polisacárido	129,136	Ps					0,39	
114	143	15,45	4-vinil-guayacol	135,15	Lg	0,85	0,54		0,41	0,33	0,37
115	144	15,66	4-(1-propenil)guaiacol	77,164	Lg	1,07	0,7	0,46	0,39	0,46	0,33
116	145	15,75	1,2,4-trimetoxibenceno	125, 153, 168	Ar	0,99	0,86	0,97	0,81	0,95	0,45
117	146	15,83	4-propil-guaiacol	135,166	Lg	1,67	1,35	0,9	0,62	0,85	1,13
118	147	15,87	N-compuesto	56,84	N						0,56
119	148	16,05	Ciclopentadiona-4-hidroxi-2-fenil?	110,128	Ps		0,75	0,93	0,51		0,67
120	151	16,22	Tetradeceno	55,69	HCins						0,4
121	152	16,25	2,3,4-trimetillevoglucosano	58,73,88,101,127 159	Ps	0,64	0,67			0,55	

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
122	153	16,39	HC ins	55,69	HCins					0,28	
123	154	16,49	2,4,6-trimetoxibenzoico/dibenzofurano	139, 168	Lg	0,67	0,82	0,68		0,59	0,61
124	155	16,51	Ácido graso insaturado	55,74	FA		0,47				0,28
125	157	16,68	Ciclohexanona,2,3-dimetil-3-oxobutil?/ derivado ciclopentanodiona	126,128	Ps		0,83			0,47	0,4
126	158	16,83	Naftaleno	128	PAr		0,5		0,43		
127	159		1,2,3-trimetoxibenceno-5-metil?	128,139,149,167, 182	Ar		0,42	0,4		0,29	
128	160	16,88	Ácido bencenoacético-3-metoxi-metil éster	121,18	Ar		0,46				0,39
129	161	16,97	N-compuesto (Derivado de urea?)	118,147,205	N		0,32				
130	162	17,1	Trimetoxibencil alcohol/ Derivado del ácido siríngico	183,198	Lg	0,69		0,76	0,46	0,57	
131	163	17,25	Pirimidinodiona, trimetil	68,154	N		1,84		0,43		0,77
132	164	17,36	Dimetil éster del ácido bencenodicarboxílico	77,163,194	Ar	1,63		1,33	0,84	0,89	0,5
133	165	17,39	Derivado dimetil naftaleno?	141,156	PAr		0,31				
134	166	17,55	HC		HC				0,16		
135	167	17,63	Derivado del fenol (bencenometanol,3-hidroxi-5-metoxi)	125, 154	Ar						0,19
136	169	17,72	Fragmento de pirolisis de polisacarido	129	Ps	0,5		0,41		0,4	
137	170	17,76	3,4-dimetoxi-benzaldehído	77,96,166	Ar	0,64	0,6	0,5	0,37	0,47	0,57
138	171	17,86	2,4,6-trimetoxitolueno	121,151,167,182	Ar	0,74	0,52	0,57			0,4
139	174	18	Pentadeceno	57,71	HC						0,47
140	175	18,01	Fragmento de pirolisis de polisacarido	129	Ps			0,27			

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
141	176	18,07	Bencenodicarboxílico	163,194	Ar						0,94
142	177	18,18	N-compuesto (indolona)/acetil guaiacol	123,151,166	N		0,61		0,44		0,24
143	178	18,19	Fragmento de pirolisis de polisacárido	129	Ps	0,69		0,83		0,72	0,24
144	179	18,31	Probable derivado guaiacol/siringol (pico poco intenso y solapado)	163,194	Lg	0,36		0,43			
145	180	18,42	Derivado guaiacol/siringol	151,182	Lg						1
146	181	18,43	Dodecanoato de metilo	74,87,129,171	FA	0,8	0,73	0,51	0,64	0,44	
147	184	18,7	Tetrametoxibenceno/trimetoxi-bencil alcohol	183,198	Lg			0,23		0,26	
148	186	18,87	Nonanodioato de dimetilo	74,83,111,143,152, 185	FA	0,26	0,63	0,69	0,35	0,34	0,54
149	187	19,21	Vinil-siringol	165,180	Lg	0,57	0,87	0,6	0,43	0,41	0,81
150	188	19,43	Dimetoxi-metil éster del ácido benzoico	165,196	Ar	0,2	0,27	0,33	0,23	0,2	0,4
151	190	19,67	3,4-dimetoxi-metil éster del ácido benzoico	122,165,196	Ar	3,65	4,35	4,6	3,3	3,43	3,07
152	194	19,85	Benzaldehído trimetoxi?	135,196	Ar	0,44					0,32
153	195	20,1	Ácido graso insaturado?	57,69,74,87	FA						0,27
154	196	20,23	Ácido bencenoacetico, dimetoxi metil éster	151,210	Ar	0,46	0,32	0,39	0,2	0,3	0,29
155	198	20,54	Compuesto aromático	152	Ar	0,25					
156	199	20,52	Decanodioico dimetil éster	55,74,98,152	FA		0,23	0,27	0,19	0,17	0,2
157	200	20,6	Trimetoxibenceno-2-propenil	193,208	Ar	0,39	0,25	0,27	0,27	0,16	0,24
158	201	21,02	Ácido 2-propenoico 3-(4-metoxifenil) metil éster	133,161,192	Ar	0,93	0,4	0,34	0,24	0,32	0,42
159	202	21,09	2,3,4-trimetoxiacetofenona	195,21	Ar	0,82	0,29	0,4	0,53	0,33	0,28

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
160	203	21,19	Heptadeceno	55,69	HCins		0,24				
161	206	21,31	Derivado del ácido benzoico/isobenzofuranona	108,193,209,224	Ar			0,28		0,32	
162	207	21,55	Dicetodipirrol	93,186	N						0,41
163	208	21,58	N-compuesto?	98	N		0,64			0,48	
164	209	21,64	N-compuesto (derivado de 9H-purin-6-amina,N,N,9-trimetil)	148,162	N		1,2			0,57	0,56
165	211	21,74	3,4,5-trimetoxi-metil éster del ácido benzoico	74,125,155,195,211, 226	Ar	4,28	2,17	2,9	2,8	2,18	1,8
166	213	22	Derivado de dimetoxifenil	177,208	Lg		0,21				
167	214		Derivado del indeno (indeno, 2, 3-dihidro-metoxifenil)/bencenofuranona 3-metoxi/benceno-1-metoxi-2-(3-fenil-2-propenil)	165,193,224	Ar		0,22	0,3	0,23	0,37	0,15
168	215	22,48	Ácido graso insaturado	55,87	FA				0,35		0,2
169	216	22,59	1,2,3-Tetrahidronaftalen-1,2-diol-dimetoxi?	181,209,224	PAr			0,24		0,26	0,34
170	218	22,69	Isómero de Éster metílico del ácido 12-metil-tetradecanoico	74,87,143,195,213, 256	FA	1,2	0,91		1,56	0,97	0,66
171	219	22,73	Nonadeceno	55,69	HCins			0,73			0,21
172	220	22,79	Éster metílico del ácido 12-metil-tetradecanoico	74,87,143,195,213, 256	FA	0,71	0,47	0,3	1,09	0,61	0,33
173	222	22,84	Derivado trimetoxifenil	179,208,209	Ar		0,27				
174	224	23,03	Derivado benzotiofeno	91,127,165	S		0,27				0,27
175	225	23,11	Derivado naftalenona	70,139,181	PAr		0,36				

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosqlue II
						(%)					
176	227		Pentadecanoato de metilo	74,87,143,181,213, 256	FA	0,48	0,55	0,44	0,42	0,48	0,64
177	228	23,62	Derivado del ácido decanodioico	55, 98,143,185	FA						0,97
178	229	23,9	Dibutilftalato	57,149,223	Otros	0,26		0,21	0,35		0,19
179	230	24,02	HCins	55,69	HCins		0,42	0,38	0,26		0,36
180	231	24,14	Ácido 2-propenoico-dimetoxifenil, metil éster	191,222	Otros	2,62	1,1	1,37	1,01	1,53	0,87
181	232	24,18	Dimetoxiglicerol docosil éter?	55,83,156,327,405		Otros					0,25
182	233	24,28	HC	57,71	HC				0,25		
183	234	24,34	Metil éster del ácido 9-hexadecenoico	74,87,96,110,152, 194,222,236	FA	0,51	0,25	0,42	0,46	0,36	1,1
184	235	24,36	HC	57,71	HC				0,47		
185	236	24,51	Isómero del hexadecenoico	74,87,96,110,152, 194,222,236	FA				0,24		
186	237	24,66	Metil éster del ácido hexadecanoico	74,87,129, 143,185,227, 270	FA	3,74	2,76	2,68	4,56	2,88	3,37
187	238	25,27	Isómero de 25,54		FA	0,21	0,26		0,36	0,22	
188	239	25,37	Isómero de 25,66		FA				0,44		
189	240	25,54	Metil éster del ácido 14-metil-hexadecanoico	74,87,129, 143,185,241,284	FA	0,32	0,29	0,2	0,53	0,26	0,15
190	241	25,66	Metil éster del ácido x-metil-hexadecanoico	74,87,129, 43,185,241, 284	FA	0,25	0,21	0,15	0,38	0,22	
191	242	25,6	Alqueno	55,69	HCins						0,24

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosqlue II
						(%)					
192	243	25,67	Alcano	57,71	HC						0,21
193	244	26,06	Metil éster del ácido 15-metil-hexadecanoico	74,87,129, 143,185,207,241, 284	FA	0,2	0,62	0,28	0,34	0,35	0,59
194	245	26,59	Compuesto diterpénico?(Pimarano)	121,254	Tr		0,11				0,43
195	246	26,85	Alqueno	55,69	HCins		0,4		0,63	0,25	0,58
196	247	26,93	Alqueno	56,69	HCins			0,44	0,28		0,64
197	250	27,04	Metil éster del ácido x-octadecenoico	55,69,83,97,110,1 80, 222,264,296	FA	0,96	0,99	0,91	1,79	1,03	2,3
198	251	27,11	Metil éster del ácido x-octadecenoico	55,69,83,97,110, 180,222,264,296	FA	0,23	0,3	0,25	0,52	0,26	0,46
199	252	27,37	Metil éster del ácido octadecanoico	55,74,87,97,143, 199,255,298	FA	2,39	1,94	2,2	3,16	2,17	1,77
200	253	27,6	Isómero de metil éster del ácido 9,12-octadecadienoico	55,67,81,95,109, 262,294	FA				0,18		0,34
201	254	27,75	Metil éster del ácido 15-acetoxi hexadecanoico	55,67,87,98,143, 167,236	FA	0,77	0,71	0,66	0,5	0,58	0,63
202	255	28,05	Metil éster del ácido 2,3-dimetil 2-hexadecenoico/octadecanoico 18-metoxi metil éster	55,87,195,233,282	FA			0,19	0,3	0,16	
203	256	28,16	Metil éster del ácido 6,9-octadecadienoico	55,67,81,95, 109,262,294	FA		0,18	0,19	0,47	0,24	0,24
204	258	28,34	Alqueno	55,69	HCins						0,18
205	259		Derivado del ácido benzoico	165	Ar	0,19	0,26		0,3		0,23
206	260	28,47	Ácido nonadecenoico	55,69	FA		0,25	0,51	0,55	0,26	0,14

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
207	261	28,68	Ácido graso (nonadecanoico?)	55,74,83,97,111,312	FA	0,22	0,37	0,27	0,32	0,34	0,35
208	262	28,98	Ácido graso	55,74,84,98,112,241,283	FA	0,57	0,96	1,06	1,24	1,04	0,43
209	263	29,36	HC inst	55,69	HCins						0,3
210	264	29,41	Esterol?	215	St		0,84				0,45
211	265	29,44	Docoseno	55,69	Al			1,24	0,51		0,08
212	267	29,76	HC ins		Hcins		0,27				0,16
213	268	29,86	Metil éster del ácido 10-metil nonadecanoico/eicosanoico	55,74,87,143,283,326	HC	1,36	0,94	1,13	1,27		0,72
214	269	30,03	Compuesto poliaromático	240	PAr	0,61	0,29				
215	270	30,18	Ácido graso	55,74,98	FA		0,86			1,02	
216	271	30,2	HC inst	55,69	HCins			0,96			0,28
217	272	30,22	9,10-antracenediona, 1,8-dihidroxi-3-metil	254	PAr	0,61					
218	273	30,57	Esterol	55,81,215	St		0,31	0,56		0,58	0,28
219	274	30,59	HC	57,71	HC						0,27
220	275	30,68	HC	57,71	HC						0,22
221	276	31,03	Metil éster del ácido heneiosanoico	55,74	FA	0,51	0,84	1,12	0,96	1,17	0,85
222	278	31,35	Dimetil éster del ácido octadecanodioico	55,74	FA	0,48	1,07	1,08	1,22	1,49	0,91
223	279	31,73	HCins/ALCOHOL	71	HC		0,47	0,61	0,91	1,21	0,66
224	281	31,81	HC	57,71	HC			0,83	0,53	0,54	0,42

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosqlue II
						(%)					
225	283	32,09	Metil éster del ácido docosenoico	55,69,87	FA		0,26				0,31
226	284	32,14	Metil éster del ácido docosanoico	55,74,87,143,159, 311,354	FA	2	2,08	3,07	3.89	5,33	2,24
227	285	32,41	Derivado del ácido bencenodicarboxílico	57,149	Ar					0,27	0,23
228	286	32,49	Ácido graso	55,74,87,111,143	FA	0,49	0,81	0,95	1,21		0,96
229	287	32,73	Derivado de naftaleno?	71,201	PAr		0,34		0,57		0,47
230	289	32,85	Alqueno	55,69	HCins		0,21		0,27		0,26
231	291	33,23	Metil éster del ácido tricosanoico	55,74,8,325,368	FA	1,07	1,56	1,87	2,47	2,8	1,75
232	293	33,57	Ácido eicosanodioico	55,69	FA	0,6	1,47	1,45	1,86	1,98	1,63
233	294	33,94	HC	57,71	HC	0,35	0,66	0,84	1,12	1,37	0,94
234	295	34,12	HCins/sat?	71	HC					0,24	
235	296	34,28	Metil éster del ácido tetracosanoico	55,74,87,111,143, 339,382	FA	3,59	3,43	5,59	5,77	7,18	3,87
236	297	34,6	Metil éster del ácido 13-docosenoico	55,74,87,97,111,1 43,320,352	FA	1,65	2,24	3,85	3,55	3,82	3,23
237	298	34,9	Alqueno	55,69	HCins						0,19
238	299	34,96	Alcano	57,71	HC		0,13	0,45	0,23	0,51	
239	300	35,29	Metil éster del ácido pentacosanoico	55,74,87,353,396	FA	1,18	1,39	3,19	2,86	3,26	3,81
240	301	35,51	Dimetil éster del ácido docosenodioico	55,74,87,365	FA	0,31					
241	302	35,61	Dimetil éster del ácido docosanodioico	55,74,87,98,112,2 93,325,367	FA	0,99	1,75	3,56	2,93	3,54	3,08
242	303	35,95	HC	57,71	HC	0,39	0,48	1,45	1	1,29	0,82
243	304	36,27	Metil éster del ácido hexacosanoico	55,74,87,97,143,1 99, 311,367,410	FA	1,19	1,56	4,41	3,16	4,13	2,28

Continuación Tabla 1. Productos de pirolisis identificados por Py-GC/MS-THM en AH de Suelos Altoandinos

Código	Pico	tR	Compuesto	m/z	Tipo	AH cultivo	AH bosque I	AH bosque III	AH pastura II	AH pastura III	AH bosque II
						(%)					
244	305	36,57	Metil éster del ácido 15-tetracosenoico	55,74,87,98,143,253,348,380	FA	0,99	1,27	2,35	1,7	2,19	1,32
245	306	36,89	HC	57,71	HC					0,2	
246	307	37,2	HC	57,71	HC	0,5					
247	308	37,22	Metil éster del ácido heptacosanoico	55,74,87,143,339,395,424	FA		0,53	1,94	1,1	1,48	0,77
248	309	37,54	Ácido graso	55,74,98	FA		0,32	1,18	0,75	0,87	0,51
249	310	37,81	HC?	57,71	HC			0,57	0,28	0,3	
250	311	38,14	Metil éster del ácido octacosanoico	55,74,87,143,339,395,438	FA	0,32	0,4	1,89	1,07	1,38	0,66
251	312	38,44	HCins?	55,69	HCins		0,16	0,75	0,37	0,45	0,24
252	313	39,1	Metil éster del ácido nonacosanoico	55,74,87,143,339,395,452	FA			0,56	0,21	0,3	

Ar y Par: compuestos aromáticos y poliaromáticos; **FA**: ácidos grasos; **Tr**: terpenos; **St**: esteroles; **HC**: hidrocarburos; **HCins**: hidrocarburos insaturados; **Al**: otros hidrocarburos; **Ph**: fenoles; Ps: compuestos derivados de polisacáridos; **Lg**: ligninas; **N**: compuestos de nitrógeno; **S**: compuestos de azufre

ANEXO G

RESULTADOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO ALMACENAMIENTO DE CARBONO

Prueba de homogeneidad de varianzas de C almacenado

	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
Corg Suelos	1,050	5	12	,433
Almacenamiento C suelo	3,855	5	12	,026
Almacenamiento C MOH	,000	5	12	1,000
Almacenamiento C AH	4,000	5	12	,023
Almacenamiento C MOF	,000	5	12	1,000

Pruebas de comparaciones múltiples de C almacenado

Almacenamiento C en el suelo

			Subconjunto para alfa = .05					
	USO	N	1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	PASTURA III	3	63,3333					
	PASTURA II	3		66,3333				
	BOSQUE III	3			124,0000			
	BOSQUE II	3			125,0000			
	BOSQUE I	3				135,0000		
	CULTIVO	3					175,0000	
	Sig.		1,000	1,000	,257	1,000	1,000	

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Almacenamiento C en MOH

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	PASTURA II	3	46,8900					
	PASTURA III	3		53,6600				
	BOSQUE I	3			95,7400			
	BOSQUE III	3				101,7400		
	BOSQUE II	3					113,6500	
	CULTIVO	3						155,7500
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Almacenamiento de C en MOF

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	PASTURA III	3	9,8200					
	BOSQUE II	3		11,4300				
	CULTIVO	3			19,2500			
	PASTURA II	3				19,4500		
	BOSQUE III	3					22,1200	
	BOSQUE I	3						38,9100
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Almacenamiento C en AH

	USO	N	Subconjunto para alfa = .05					
			1	2	3	4	5	6
HSD de Tukey(a)	PASTURA III	3	6,0000					
	PASTURA II	3		7,0000				
	BOSQUE I	3			10,0000			
	BOSQUE III	3				14,0000		
	BOSQUE II	3					18,0000	
	CULTIVO	3						48,6600
	Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 3,000.

Tabla 1. Correlaciones entre las propiedades de los AH y el almacenamiento de C en el suelo y las diferentes fracciones

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	Aromaticidad	Rendimiento	Almac C suelo	Almac C MOH	Almac C AH	Almac C MOF
USO	Correlación de Pearson	1	-,224	,656(**)	,616(**)	,635(**)	-,055	-,722(**)	-,039	-,688(**)	,044	-,784(**)	-,590(**)	-,953(**)	-,888(**)	-,755(**)	-,488(*)
	Sig. (bilateral)	.	,372	,003	,007	,005	,830	,001	,877	,002	,861	,000	,010	,000	,000	,000	,040
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C	Correlación de Pearson	-,224	1	,186	,095	-,848(**)	-,935(**)	,289	,973(**)	,467	,031	,209	,422	,402	,422	,412	,024
	Sig. (bilateral)	,372	.	,460	,706	,000	,000	,246	,000	,051	,902	,406	,081	,098	,081	,089	,924
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
H	Correlación de Pearson	,656(**)	,186	1	,785(**)	,205	-,513(*)	-,886(**)	,406	-,643(**)	,686(**)	-,896(**)	-,741(**)	-,592(**)	-,630(**)	-,803(**)	-,006
	Sig. (bilateral)	,003	,460	.	,000	,414	,030	,000	,095	,004	,002	,000	,000	,010	,005	,000	,981
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
N	Correlación de Pearson	,616(**)	,095	,785(**)	1	,245	-,408	-,715(**)	,278	-,831(**)	,311	-,668(**)	-,663(**)	-,699(**)	-,776(**)	-,724(**)	,118
	Sig. (bilateral)	,007	,706	,000	.	,327	,093	,001	,264	,000	,209	,002	,003	,001	,000	,001	,641
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
S	Correlación de Pearson	,635(**)	-,848(**)	,205	,245	1	,656(**)	-,582(*)	-,729(**)	-,701(**)	,087	-,588(*)	-,700(**)	-,738(**)	-,769(**)	-,723(**)	-,070
	Sig. (bilateral)	,005	,000	,414	,327	.	,003	,011	,001	,001	,732	,010	,001	,000	,000	,001	,784
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
O	Correlación de Pearson	-,055	-,935(**)	-,513(*)	-,408	,656(**)	1	,059	-,990(**)	-,143	-,230	,128	-,101	-,108	-,108	-,067	-,028

Continuación Tabla 1. Correlaciones entre las propiedades de los AH y el almacenamiento de C en el suelo y las diferentes fracciones

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	Aromaticidad	Rendimiento	Almac C suelo	Almac C MOH	Almac C AH	Almac C MOF
	Sig. (bilateral)	,830	,000	,030	,093	,003	.	,817	,000	,572	,358	,612	,690	,669	,671	,791	,912
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/H	Correlación de Pearson	-,722(**)	,289	-,886(**)	-,715(**)	-,582(*)	,059	1	,063	,842(**)	-,668(**)	,961(**)	,914(**)	,748(**)	,795(**)	,970(**)	,014
	Sig. (bilateral)	,001	,246	,000	,001	,011	,817	.	,803	,000	,002	,000	,000	,000	,000	,000	,955
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/O	Correlación de Pearson	-,039	,973(**)	,406	,278	-,729(**)	-,990(**)	,063	1	,280	,174	-,019	,217	,221	,231	,192	,018
	Sig. (bilateral)	,877	,000	,095	,264	,001	,000	,803	.	,261	,489	,939	,388	,377	,356	,446	,944
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/N	Correlación de Pearson	-,688(**)	,467	-,643(**)	-,831(**)	-,701(**)	-,143	,842(**)	,280	1	-,330	,763(**)	,865(**)	,845(**)	,927(**)	,910(**)	-,097
	Sig. (bilateral)	,002	,051	,004	,000	,001	,572	,000	,261	.	,181	,000	,000	,000	,000	,000	,701
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
E4/E6	Correlación de Pearson	,044	,031	,686(**)	,311	,087	-,230	-,668(**)	,174	-,330	1	-,641(**)	-,678(**)	-,019	-,144	-,575(*)	,468
	Sig. (bilateral)	,861	,902	,002	,209	,732	,358	,002	,489	,181	.	,004	,002	,940	,569	,012	,050
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Aromaticidad	Correlación de Pearson	-,784(**)	,209	-,896(**)	-,668(**)	-,588(*)	,128	,961(**)	-,019	,763(**)	-,641(**)	1	,903(**)	,752(**)	,796(**)	,951(**)	,026
	Sig. (bilateral)	,000	,406	,000	,002	,010	,612	,000	,939	,000	,004	.	,000	,000	,000	,000	,918
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Rendimiento	Correlación de Pearson	-,590(**)	,422	-,741(**)	-,663(**)	-,700(**)	-,101	,914(**)	,217	,865(**)	-,678(**)	,903(**)	1	,667(**)	,793(**)	,966(**)	-,308

Continuación Tabla 1. Correlaciones entre las propiedades de los AH y el almacenamiento de C en el suelo y las diferentes fracciones

		USO	C	H	N	S	O	C/H	C/O	C/N	E4/E6	Aromaticidad	Rendimiento	Almac C suelo	Almac C MOH	Almac C AH	Almac C MOF
	Sig. (bilateral)	,010	,081	,000	,003	,001	,690	,000	,388	,000	,002	,000	.	,002	,000	,000	,213
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac Csuelo	Correlación de Pearson	-,953(**)	,402	-,592(**)	-,699(**)	-,738(**)	-,108	,748(**)	,221	,845(**)	-,019	,752(**)	,667(**)	1	,970(**)	,814(**)	,367
	Sig. (bilateral)	,000	,098	,010	,001	,000	,669	,000	,377	,000	,940	,000	,002	.	,000	,000	,134
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac C MOH	Correlación de Pearson	-,888(**)	,422	-,630(**)	-,776(**)	-,769(**)	-,108	,795(**)	,231	,927(**)	-,144	,796(**)	,793(**)	,970(**)	1	,885(**)	,129
	Sig. (bilateral)	,000	,081	,005	,000	,000	,671	,000	,356	,000	,569	,000	,000	,000	.	,000	,609
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac C AH	Correlación de Pearson	-,755(**)	,412	-,803(**)	-,724(**)	-,723(**)	-,067	,970(**)	,192	,910(**)	-,575(*)	,951(**)	,966(**)	,814(**)	,885(**)	1	-,065
	Sig. (bilateral)	,000	,089	,000	,001	,001	,791	,000	,446	,000	,012	,000	,000	,000	,000	.	,799
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac C MOF	Correlación de Pearson	-,488(*)	,024	-,006	,118	-,070	-,028	,014	,018	-,097	,468	,026	-,308	,367	,129	-,065	1
	Sig. (bilateral)	,040	,924	,981	,641	,784	,912	,955	,944	,701	,050	,918	,213	,134	,609	,799	.
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).
* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral)

Tabla 2. Correlaciones propiedades del suelo con el almacenamiento de C

		Uso	Corg	C/N	Ac interc	Al interc	CIC	P disponible	Ca	Mg	Na	K	Almac C suelo	Almac C MOH	Almac C AH	Almac C MOF
USO	Correlación de Pearson	1	-,031	-,942(**)	-,302	-,311	-,032	-,604(**)	,342	-,076	-,634(**)	-,428	-,970(**)	-,907(**)	-,726(**)	-,486(*)
	Sig. (bilateral)	.	,902	,000	,223	,210	,899	,008	,165	,766	,005	,077	,000	,000	,001	,041
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Corg	Correlación de Pearson	-,031	1	-,041	,450	,425	,990(**)	,475(*)	,189	,415	,387	,597(**)	,207	,410	,553(*)	-,724(**)
	Sig. (bilateral)	,902	.	,871	,061	,079	,000	,047	,452	,087	,113	,009	,411	,091	,017	,001
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
C/N	Correlación de Pearson	-,942(**)	-,041	1	,157	,185	-,041	,596(**)	-,256	,135	,773(**)	,422	,893(**)	,857(**)	,692(**)	,363
	Sig. (bilateral)	,000	,871	.	,533	,462	,872	,009	,305	,592	,000	,081	,000	,000	,001	,139
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Ac Interc	Correlación de Pearson	-,302	,450	,157	1	,997(**)	,454	-,156	-,786(**)	-,532(*)	-,034	-,182	,371	,422	,093	-,102
	Sig. (bilateral)	,223	,061	,533	.	,000	,058	,537	,000	,023	,894	,470	,129	,081	,714	,687
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Al interc	Correlación de Pearson	-,311	,425	,185	,997(**)	1	,433	-,166	-,803(**)	-,542(*)	-,008	-,197	,378	,429	,084	-,103
	Sig. (bilateral)	,210	,079	,462	,000	.	,073	,510	,000	,020	,976	,433	,122	,075	,740	,684
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
CIC	Correlación de Pearson	-,032	,990(**)	,735(**)	-,041	,454	,433	1	,483(*)	,189	,437	,395	,605(**)	,228	,428	,557(*)
	Sig. (bilateral)	,899	,000	,001	,872	,058	,073	.	,042	,453	,070	,104	,008	,362	,077	,016
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

Continuación Tabla 2. Correlaciones propiedades del suelo con el almacenamiento de C

		Uso	Corg	C/N	Ac interc	Al interc	CIC	P disponible	Ca	Mg	Na	K	Almac C suelo	Almac C MOH	Almac C AH	Almac C MOF
Pdisponible	Correlación de Pearson	-,604(**)	,475(*)	-,057	,596(**)	-,156	-,166	,483(*)	1	,480(*)	,824(**)	,837(**)	,975(**)	,689(**)	,754(**)	,966(**)
	Sig. (bilateral)	,008	,047	,822	,009	,537	,510	,042	.	,044	,000	,000	,000	,002	,000	,000
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Ca	Correlación de Pearson	,342	,189	,304	-,256	-,786(**)	-,803(**)	,189	,480(*)	1	,872(**)	,246	,599(**)	-,283	-,207	,255
	Sig. (bilateral)	,165	,452	,220	,305	,000	,000	,453	,044	.	,000	,324	,009	,256	,410	,307
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Mg	Correlación de Pearson	-,076	,415	,205	,135	-,532(*)	-,542(*)	,437	,824(**)	,872(**)	1	,620(**)	,896(**)	,187	,284	,670(**)
	Sig. (bilateral)	,766	,087	,416	,592	,023	,020	,070	,000	,000	.	,006	,000	,457	,254	,002
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Na	Correlación de Pearson	-,634(**)	,387	-,249	,773(**)	-,034	-,008	,395	,837(**)	,246	,620(**)	1	,785(**)	,686(**)	,788(**)	,856(**)
	Sig. (bilateral)	,005	,113	,319	,000	,894	,976	,104	,000	,324	,006	.	,000	,002	,000	,000
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
K	Correlación de Pearson	-,428	,597(**)	,146	,422	-,182	-,197	,605(**)	,975(**)	,599(**)	,896(**)	,785(**)	1	,542(*)	,644(**)	,921(**)
	Sig. (bilateral)	,077	,009	,564	,081	,470	,433	,008	,000	,009	,000	,000	.	,020	,004	,000
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac C suelo	Correlación de Pearson	-,970(**)	,207	-,444	,893(**)	,371	,378	,228	,689(**)	-,283	,187	,686(**)	,542(*)	1	,970(**)	,814(**)
	Sig. (bilateral)	,000	,411	,065	,000	,129	,122	,362	,002	,256	,457	,002	,020	.	,000	,000
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

Continuación Tabla 2. Correlaciones propiedades del suelo con el almacenamiento de C

		Uso	Corg	C/N	Ac interc	Al interc	CIC	P disponible	Ca	Mg	Na	K	Almac C suelo	Almac C MOH	Almac C AH	Almac C MOF
Almac C MOH	Correlación de Pearson	-,907(**)	,410	,857(**)	,422	,429	,428	,754(**)	-,207	,284	,788(**)	,644(**)	,970(**)	1	,885(**)	,129
	Sig. (bilateral)	,000	,091	,000	,081	,075	,077	,000	,410	,254	,000	,004	,000	.	,000	,609
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac C AH	Correlación de Pearson	-,726(**)	,553(*)	,692(**)	,093	,084	,557(*)	,966(**)	,255	,670(**)	,856(**)	,921(**)	,814(**)	,885(**)	1	-,065
	Sig. (bilateral)	,001	,017	,001	,714	,740	,016	,000	,307	,002	,000	,000	,000	,000	.	,799
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Almac C MOF	Correlación de Pearson	-,486(*)	-,724(**)	,363	-,102	-,103	-,703(**)	-,071	-,357	-,319	-,214	-,251	,367	,129	-,065	1
	Sig. (bilateral)	,041	,001	,139	,687	,684	,001	,780	,145	,197	,393	,315	,134	,609	,799	.
	N	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).
* La correlación es significante al nivel 0,05 (bilateral).