

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOLOGÍA

CAMBIOS EN LA CALIDAD DE LA MATERIA ORGÁNICA
DISUELTA EN SUELOS REGADOS CON AGUA RESIDUAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS
(GEOLOGÍA AMBIENTAL)

PRESENTA:

ARTURO SÁNCHEZ GONZÁLEZ

DIRECTORA DE TESIS: DRA. CHRISTINA SIEBE GRABACH

MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi mamá, mi hermana y mi papá; las personas más importantes en mi vida. A ellos les debo todo cuanto soy.

Agradecimientos

Este trabajo se pudo realizar gracias a la participación de muchas personas. Agradezco a la Dra. Christina Siebe por guiarme en este viaje llamado maestría y confiar en mí para emprender nuevas travesías. Al Dr. Federico del Rio y al M. en C. Marco Antonio Vera por el apoyo proporcionado en la adquisición los espectros de resonancia magnética nuclear e infrarrojo. A la M. en C. Kumiko Shimada por el apoyo en la realización de los análisis de las muestras de suelo. A la M. en C. Mónica Rangel Villafranco por todas las facilidades al usar las instalaciones del invernadero del Instituto de Geología. Al M. en C Manuel Hernández por el apoyo en la condensación de las muestras y al Dr. Armando Gómez Pouyu por proporcionarnos sus instalaciones para liofilizar dichas muestras.

También quiero agradecer a todos y cada uno de los miembros del Laboratorio de Edafología Ambiental (LEA), mis amigos, que me ayudaron a la buena realización de este trabajo. Por último agradezco a todos aquellos amigos que no pertenecen al LEA que también contribuyeron a concluir esta etapa de mi vida acompañándome con su amistad, apoyo, distracción y sobre todo buenos con buenos consejos.

1. Introducción
2. Objetivos e hipótesis
 - 2.1. Objetivo
 - 2.2. Hipótesis
3. Marco teórico
 - 3.1. Concepto de materia orgánica del suelo
 - 3.2. Composición de la materia orgánica del suelo
 - 3.3. Calidad de materia orgánica del suelo
4. Materiales y métodos
 - 4.1. Zona de estudio y sitios de muestro.
 - 4.2. Muestreo y manejo de las muestras.
 - 4.3. Análisis de Laboratorio.
 - 4.4. Métodos
 - 4.4.1 Determinación del pH
 - 4.4.2 Conductividad Eléctrica
 - 4.4.3 Determinación de la concentración de cationes solubles
 - 4.4.4 Determinación de la concentración de aniones solubles
 - 4.4.5 Carbono orgánico disuelto
 - 4.4.6 Espectroscopía de ultravioleta
 - 4.4.7 Resina de intercambio catiónico
 - 4.4.8 Condensación y liofilización
 - 4.4.9 Carbono y nitrógeno
 - 4.4.10 Espectrometría de infrarrojo
 - 4.4.11 Resonancia magnética nuclear de sólidos ^{13}C
 - 4.5 Análisis estadísticos
- 5 Resultados
 - 5.1 pH y conductividad eléctrica
 - 5.2 Cationes y aniones
 - 5.3 Carbono orgánico disuelto (COD)
 - 5.4 Espectroscopía de ultravioleta
 - 5.5 Descripción de los espectros de IR
 - 5.5.1 Agua residual

- 5.5.2 Leptosoles
- 5.5.3 Vertisoles
- 5.5.4 Estimación de la concentración de grupos carboxílicos.
- 5.6 Espectros de RMN
 - 5.6.1 Agua Residual
 - 5.6.2 Leptosoles
 - 5.6.3 Vertisoles
- 6 Discusión
 - 6.1 Espectroscopía de ultravioleta
 - 6.2 Análisis de grupos carboxílicos a partir de los espectros de infrarrojo.
 - 6.3 RNM de sólidos ^{13}C
 - 6.4 Perspectivas
 - 6.4.1 Contaminantes orgánicos.
 - 6.4.2 Interacción MOD y minerales del suelo
- 7 Conclusiones
- 8 Bibliografía
- 9 Anexos

Figura 1. Esquema de análisis de laboratorio realizados a los percolados de las columnas de suelo y al filtrado de aguas residuales.

Figura 2 Valor de pH (a) y CE (a) en alícuotas de solución del suelo en Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

Figura 3. Concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} en percolados de suelo en Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

Figura 4. Concentración de COD en percolados del suelo en Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

Figura 5. Valor de la relación E_4/E_6 en los percolados provenientes de Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

Figura 6. Espectros de infrarrojo de Materia Orgánica Disuelta en Leptosoles y agua residual. AR: agua residual; Lep 0, Lep 20, Lep 40, Lep 100: Leptosoles regados con 0, 20, 40 y 100 años bajo riego.

Figura 7. Espectros de infrarrojo de Materia Orgánica Disuelta obtenidos de percolados de Vertisoles. AR: agua residual; Ver0, Ver 20; ver 40; Ver 100: Vertisoles regados por 0, 20, 40 y 100 años.

Figura 8. Concentración de COOH en $\mu\text{mol}(+)\text{mgC}^{-1}$ de la MOD proveniente de suelos con diferente número de años bajo riego con aguas residuales.

Figura 9. Segunda derivada de los espectros de IR en la región correspondiente a la vibración de estiramiento simetría de la MOD de Leptosoles.

Figura 10. Segunda derivada de los espectros de IR en la región correspondiente a la vibración de estiramiento simetría de la MOD de Vertisoles.

Figura 11. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD en el agua residual.

Figura 12. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol de temporal.

Figura 13. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol regado durante 20 años con aguas residuales.

Figura 14. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol regado durante 40 años con aguas residuales.

Figura 15. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol regado durante 100 años con aguas residuales.

Figura 16. Resumen de las integrales de los espectros de CPMAS ^{13}C de los diferentes tratamientos en Leptosoles.

Figura 17. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol de temporal.

Figura 18. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol regado durante 20 años con aguas residuales.

Figura 19. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol regado durante 40 años con aguas residuales.

Figura 20. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol regado durante 100 años con aguas residuales.

Figura 21. Resumen de las integrales de los espectros de CPMAS ^{13}C de los diferentes tratamientos en Vertisoles.

1. Introducción

En el Valle del Mezquital, en Hidalgo, se ha hecho uso agrícola del agua residual proveniente de la Ciudad de México desde 1912. El uso de estas aguas residuales ha incrementado la producción agrícola de la zona. También ha incrementado la concentración de materia orgánica total y la cantidad de nutrimentos disponibles en el suelo. Por otro lado ha favorecido la acumulación de metales pesados totales en los primeros 30 cm del suelo (Siebe, 1994), al igual que la concentración de metales disponibles para las plantas, y además ha favorecido la lixiviación de nitratos hacia los acuíferos. En el Valle del Mezquital se han realizado diversas investigaciones enfocadas en la materia orgánica del suelo (Herre *et al.*, 2004; Lopera, 2005; Sánchez, 2006), la concentración de metales pesados (Herre *et al.*, 2004; Siebe, 1994; Vázquez, 2001) y la dinámica del nitrógeno (Ramírez *et al.*, 2002).

La disponibilidad de diversos contaminantes, como metales pesados y contaminantes orgánicos, dependen en gran parte de la concentración y la calidad de la materia orgánica del suelo. Existen características intrínsecas de la materia orgánica que favorecen la adsorción de contaminantes. Entre ellos están el contenido de grupos funcionales (Pandey, 2000), la acidez total (Otto *et al.*, 2001), el tamaño de los compuestos (Kaschl *et al.*, 2002), su carácter hidrofóbico e hidrofílico (Kaschl *et al.*, 2002). Cada uno de los contaminantes tiene una afinidad específica por alguna fracción de la materia orgánica (Kaschl *et al.*, 2002; Plaza *et al.*, 2005; Milne *et al.*, 2003). La materia orgánica disuelta puede modificar sensiblemente la concentración de los metales pesados en la solución del suelo y con ello favorecer su movilidad (Haitzer *et al.*, 2002).

La materia orgánica total y disuelta ha sido el objeto de diversas investigaciones en el Valle del Mezquital. Siebe (1994) encontró que los metales pesados en los suelos del Valle del Mezquital están adsorbidos mayoritariamente a la materia orgánica. La concentración de Cu y Cd extraíbles con agua se incrementa con el tiempo bajo riego con aguas residuales y tiene una correlación positiva con la concentración de carbono orgánico disuelto (COD). La concentración del carbono potencialmente mineralizable y la velocidad con la cual se mineraliza es diferente en las dos unidades de suelo característicos del Valle, Leptosoles y Vertisoles (Siebe, 1994; Herre *et al.*, 2004; Lopera, 2006). Además, al modificar las condiciones actuales de manejo, como cambiar la calidad del agua de riego o la temperatura ambiental, puede modificarse la tasa de mineralización de la materia orgánica, lo cual movilizaría a los metales pesados adsorbidos en ella (Herre *et al.*, 2004; Lopera, 2005). Herre *et al.* (2004) encontraron que la concentración de Cu lixiviado en columnas inalteradas de suelo, se correlaciona positivamente con la concentración de COD. La concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Herre *et al.*, 2004) y distribución (%) (Sánchez, 2006) de la especie Cu-COD en el suelo aumenta con el tiempo bajo riego con aguas residuales. Herre *et al.* (2006) encontraron que los Vertisoles lixivian más Cu que los Leptosoles. Las investigaciones anteriores atribuyen estas diferencias a la calidad de la materia orgánica (Siebe, 1994; Herre *et al.*, 2004; Lopera, 2006). Sin embargo, poco es conocido sobre la calidad de la materia orgánica acumulada en el suelo.

En mi tesis de licenciatura, la primera investigación realizada en el área para conocer las características de la materia orgánica, encontré que el riego con aguas residuales incrementa el contenido de grupos carboxílicos en la materia orgánica extraíble con agua (Sánchez, 2006). Además en esta primera investigación se encontró que existen diferencias significativas entre muestras en función del tiempo transcurrido desde el último riego. Las diferencias son en la concentración de materia orgánica disuelta (MOD) y posiblemente también en el contenido de

grupos carboxílicos. El efecto sobre la acidez total de la materia orgánica disuelta del suelo aun es desconocido debido a problemas metodológicos, por la presencia de arcillas tipo 2:1 en la fracción coloidal. A medida que el tiempo transcurrido después del último riego es menor dominan las características de la materia orgánica disuelta presente en las aguas residuales. Como parte final de aquel trabajo realicé una especiación geoquímica para conocer a que fracción se encuentran asociados los metales pesados. Los cálculos de especiación se realizaron con la concentración de metales pesados, iones mayores, carbono orgánico disuelta de la solución del suelo. Los valores de pK , que indican la afinidad de los diferentes metales por la materia orgánica disuelta, utilizados en la especiación se tomaron de la base de datos del programa visualMinteq (versión 2.32); y encontré que el riego con aguas residuales incrementa la fracción de metal asociada a la materia orgánica disuelta. Sin embargo, los cálculos de la especiación realizados para el cobre no explican de manera satisfactoria su comportamiento en esos suelos. Según la especiación la concentración de Cu^{2+} es mayor en los suelos regados con aguas residuales en comparación con los suelos de temporal; sin embargo en alfalfa cultivada en suelos regados con aguas residuales se reporta que este elemento se encuentra en concentraciones deficientes en el tejido vegetal. Esto contradice al “modelo de la actividad del ión libre en solución” el cual se puede utilizar para evaluar la biodisponibilidad de los diferentes metales para las plantas. Dicho modelo propone que la absorción del metal (M) es directamente proporcional a la concentración de su especie M^{z+} dentro de la solución (Lund, 1990). De cumplirse este modelo el tejido de alfalfa no presentaría bajos contenidos Cu; esto hace necesario conocer el valor de la constante de equilibrio (K) para la reacción entre la $[\text{MOD}]_{\text{Valle del Mezquital}}$ y Cu^{2+} .

Aun falta conocer características como el valor de la acidez total, el tamaño de los compuestos presentes en la materia orgánica disuelta, la afinidad de éstos por los metales pesados, la concentración y distribución de diferentes fracciones como la hidrofóbica e hidrofílica. El presente trabajo tuvo como objetivo encontrar los cambios producidos por el uso agrícola de las aguas residuales por diferentes periodos de tiempo, en la calidad de la materia orgánica disuelta en diferentes tipos de suelo del Valle del Mezquital.

2. Objetivos e hipótesis

2.1. *Objetivo*

- Analizar la cantidad y calidad de la materia orgánica disuelta en dos unidades de suelo, Leptosoles y Vertisoles, regados con aguas residuales durante diferentes periodos de tiempo.

2.2. *Hipótesis*

- El riego con aguas residuales modifica la calidad de la materia orgánica disuelta, su concentración, la concentración de grupos carboxílicos, y la distribución relativa de los núcleos de carbono de los suelos en el Valle del Mezquital.
- Los cambios en la calidad de la materia orgánica disuelta, concentración, concentración de grupos carboxílicos, distribución relativa de los núcleos de carbono, son diferentes en Leptosoles y Vertisoles.

3. Marco teórico

3.1 Concepto de materia orgánica del suelo

La construcción de un concepto como el de la “materia orgánica del suelo” (MOS) es el resultado de una compleja interacción entre elementos de la producción cognitiva y el contexto social, incluyendo factores económicos, políticos e ideológicos, los avances y el desarrollo de la química analítica y la percepción cultural dominante del ambiente (Latour, 1998; Boulaire, 1989; Manlay, 2007). Manlay (2007) propone que la construcción de un concepto de la MOS no sólo se ha desarrollado dentro de la comunidad de científicos de la ciencia del suelo, sino que también hay contribuciones de tipo social y que las grandes modificaciones en el entendimiento de la MOS han sido mediante el desarrollo y evolución de las teorías de la nutrición vegetal, el entendimiento de la fertilidad del suelo y debido al descubrimiento de las funciones de la MOS dentro del ecosistema y el bienestar humano.

La palabra “humus” puede considerarse el precursor del término MOS. Sin embargo en un comienzo esta la palabra tenía un amplio rango de significados, pero todos relacionados con lo que actualmente entendemos como MOS. Para algunos escritores romanos (*Virgilio, Plinio el Viejo y Columella*) la palabra “humus” significaba suelo y tierra, y hacían uso de las palabras “humus”, “solum” y “terra” de manera indistinta. La palabra “humus” deja de ser sinónimo de suelo y es reemplazada por “terra” hasta principios del primer siglo después de Cícero (106-43 a.c.) (Manlay, 2007). Es hasta el siglo XVII que la palabra “humus” entra en el vocabulario científico europeo al aparecer en la Enciclopedia Diderot y d’Alembert con el significado “mantillo, tierra de jardín, tierra formada por la descomposición de las plantas” (1765, vol. 8). La palabra humus se utilizaba para designar el componente orgánico del suelo y también para referirse a un horizonte orgánico superficial. Esta confusión ha acompañado al concepto de humus a través de su historia, incluso hoy día esos usos son vigentes (Feller, *et al.* 2003). En general humus se utilizaba para referirse a la sustancia oscura en la cual las plantas se encontraban embebidas a partir de las cuales las plantas se abastecían de carbono (Manlay, 2007).

Al final del siglo XVIII se descubre la importancia del carbono gaseoso y la luz en la fotosíntesis. Es aquí donde comienza un fuerte debate entre los que defienden la teoría de las plantas carbono-heterotróficas, la cual propone que las plantas se abastecen de carbono por medio del humus del suelo; y aquellos que proponen el uso del carbono presente en la atmósfera para la fotosíntesis de las plantas. Dentro de esta controversia en 1809 Thaër en “Los principios de agricultura racional” es el primero en definir al humus como un constituyente del suelo y lo define como “el residuo de la putrefacción de los animales y plantas y que es un cuerpo negro” (Feller, *et al.*, 2003). Manlay (2007) muestra que la definición de humus como constituyente propuesta por Thaër es muy similar a la definición actual de MOS. Thaër consideró que el humus, o MOS, y su manejo eran el factor limitante en la nutrición y/o abastecimiento de carbono para las plantas. Además consideró que la mayor parte de la materia vegetal seca, proviene del “jugo nutritivo del suelo” que está contenido en la fracción soluble en agua caliente de la MOS.

En 1830 Hundeshagen en su libro “Die Bodenkunde in land-und forstwirtschaftlicher Beziehung” presenta por primera vez una clasificación morfológica del humus forestal (Wilde, 1971). Entre 1879 y 1889 Müller en su libro “Las formas naturales del humus” pone los fundamentos para estudios científicos de las diferentes formas de humus caracterizándolos y dividiéndolos en horizontes forestales (Feller *et al.* 2005; Feller *et al.* 2006). Esta división estaba

basada en la existencia de dos estadios en el proceso de humificación: “la división mecánica de los residuos orgánicos y la mezcla de los residuos orgánicos con el suelo mineral” (Swift, *et al.* 1979).

En 1840 Liebig en su “Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie” demuestra que la materia vegetal seca proviene de compuestos minerales, que el carbono empleado en la fotosíntesis proviene del dióxido de carbono atmosférico, el hidrógeno del agua y otros nutrientes de sales solubles en el suelo y el agua. Esto provocó que se intensificara el uso de fertilizantes en forma de sal, lo cual era más conveniente para los agricultores. Es hasta 1878 que Grandeau sugiere que la MOS es vital para el crecimiento de las plantas, dado que incrementa la solubilidad de nutrientes minerales y la biodisponibilidad para las plantas, creando un nuevo concepto.

Además de la influencia de la MOS en la nutrición de las plantas se han encontrado otras funciones de la MOS en el ambiente. La aplicación de las nociones de los coloides a la MOS promueve los primeros estudios sobre las propiedades de superficie e intercambio y surge el concepto de “organo-clay complex”, complejo arcillo-orgánico, a finales del siglo XIX y principios del XX (Manlay, 2007). El primer trabajo formal sobre la asociación entre las partículas minerales de suelo y la MOS fue desarrollado por Schloesing en 1874 (Feller, 1998). Schloesing encuentra que la floculación de las arcillas es directamente proporcional al contenido de MOS y que la mayor parte de la MOS está asociada a las arcillas y que su comportamiento depende de la calidad de la materia orgánica asociada con esta fracción mineral (Manlay, 2007).

Alrededor de 1950 y 1960 con el desarrollo del concepto de ecosistema se toma en cuenta a la MOS como un compartimiento de él. En el modelo de ecosistema la MOS es un almacén temporal pero de larga duración de energía, carbono y nutrientes y su tamaño depende del balance entre la síntesis y la descomposición de ella (Swift, *et al.*, 1979). Esta idea pone énfasis en la diferenciación de los almacenes orgánicos del suelo y su función dentro del ecosistema; como los residuos de plantas y animales (las entradas), los organismos vivos (the drivers, los transformadores), y la MOS (los productos) (Manlay, 2007). Al mismo tiempo en que la importancia macroscópica de la MOS estaba siendo confirmada, la estructura, dinámica molecular y la importancia microscópica de la MOS comenzaba a ser elucidada. Es aquí donde se hace necesario un criterio mediante el cual se pueda diferenciar a estos dos tipos de MOS, con lo cual se propone el término “materia orgánica disuelta” (MOD). La MOD se define a partir de un límite de tamaño de partícula, de 0.45 μm , haciendo la diferencia entre los compuestos solubles y los que se encuentran en la fase sólida. El estudio de esta fracción de la MOS se ha beneficiado de las diferentes técnicas analíticas de química orgánica, y el avance en ellas, mostrando que la MOD es uno de los materiales naturales más complejos. Se trata de una mezcla de moléculas con diferente contenido de compuestos aromáticos y alifáticos (Skjemstad, *et al.*, 1997; Stevenson y Cole, 1999). La heterogeneidad de estas sustancias constituyen un problema para determinar con precisión su estructura química y hace necesario conocer mejor los procesos que intervienen en la formación de la MOS (Jouaiphly *et al.*, 2007). En este ámbito la propuesta hecha por Sutton y Sposito (2005) muestra a la MOS “soluble” como una colección de compuestos orgánicos, productos del metabolismo microbiano, de bajo peso molecular que forman asociaciones dinámicas estabilizadas por interacciones hidrofóbicas y por puentes de hidrógeno. El término “materia orgánica del suelo” es entendido hoy como sustancias no vivas producto de la descomposición de plantas y animales (Manlay, *et al.* 2007).

3.2 Composición de la materia orgánica del suelo

La materia orgánica del suelo (MOS) representa el mayor componente de la reserva de carbono sobre la superficie del planeta. Ella ejerce una profunda influencia sobre muchos aspectos de la naturaleza del suelo y sobre muchos procesos ambientales como la fertilidad del suelo, la capacidad de intercambio iónico, la capacidad de retención de humedad así como la capacidad de adsorción y retención de metales y/o compuestos orgánicos. Un ejemplo es que la MOS juega un papel importante en la retención de compuestos hidrofóbicos no iónicos (Mao *et al.*, 2002). La estructura o fracciones individuales regulan su reactividad, propiedades y sus funciones dentro del suelo pero tenemos un pobre entendimiento de estos mecanismos (Hu *et al.*, 2000; Mao *et al.*, 2000). De ahí que sea necesaria la información estructural de la materia orgánica del suelo para el entendimiento de dichas interacciones (Conte *et al.*, 1997a).

Los estudios de materia orgánica del suelo deben de considerar la composición química dado que es muy variable y depende principalmente del material precursor utilizado como fuente (plantas, microorganismos) (Kögel-Knabner, 2002) y el grado de su modificación o alteración (Lanckes *et al.*, 2008). Kelleher & Simpson (2006) exponen que si se considera que las sustancias húmicas, y haciendo un símil con la MOD, sean un extracto definido operacionalmente, es lógico que la mayoría de las sustancias húmicas, o que los compuestos de la MOD, sean una compleja mezcla constituidas de los compuestos estructurales más abundantes encontrados en las plantas, en los microorganismos y en sus derivados. Además estos compuestos, sustancias húmicas y MOD, pueden ser descritos en términos de los biopolímeros parentales, como las ligninas, carbohidratos, proteínas y compuestos alifáticos, presentes al momento de la extracción.

Piccolo (2001) sugiere que la materia orgánica del suelo puede ser considerada como un montaje supramolecular de moléculas relativamente pequeñas. Mientras que LeBoeuf & Weber (1997) consideran a la materia orgánica del suelo como una matriz amorfa macromolecular constituida de microrregiones de cadenas poliméricas de diferente movilidad. La estructura supramolecular puede expresarse en complejos bien definidos, hélices, laminas, o en asociaciones aleatorias con orden limitado o ausente (Steed & Atwood, 2000), unidas o estabilizadas mediante puentes generados por grupos amino y carboxílicos (Jansen *et al.*, 1996). Debido a la variación en edad y origen de los compuestos individuales en la MOD se pueden generar microrregiones con diferente composición química (Haider, 1999). Sin dejar a un lado que la respuesta potencial de la química del carbono de la materia orgánica del suelo y la relativa degradación de diferentes grupos funcionales depende de la actividad de los microorganismos del suelo (Sjögersten *et al.*, 2003). Estas microrregiones pueden consistir de tejido vegetal y animal débilmente degradado, fragmentos de celulosa cristalina o amorfa, regiones de cutin, u otras en las cuales todavía presentan las estructuras fibrosas del material precursor (Schaumann, 2006).

La complejidad de estos compuestos puede ser atribuida a la estructura tipo micela la cual está formada por subunidades pequeñas que se mantienen unidas por interacciones débiles como las uniones de van der Waals (Conte *et al.* 1997a). Es de esperarse que los componentes alifáticos de los compuestos húmicos estén preferencialmente ordenados en la fase hidrofóbica de la pseudo-micela, y que su movilidad sea substancialmente inhibida. Se sugiere que la MOS tiene asociaciones supramoleculares de auto ensamblaje y moléculas heterogéneas relativamente pequeñas sostenidas por fuerzas dispersas, por ejemplo π - π , CH- π y van der Waals, a pH neutro y por puentes de hidrógeno al pH bajos (Sutton & Sposito, 2005; Conte *et al.*, 2006). En la estructura de la MOS se deben considerar la conformación física de la interfase suelo-agua debido a que los métodos químicos proveen información estructural de la muestra en su conjunto; pero no

proporciona detalles sobre su estructura física dentro del suelo (Simpson, 2006). Por último la relación exacta de las diferentes clases de compuestos, y de las estructuras individuales dentro de estas clases, reflejará la composición química dentro de un micro ambiente específico del suelo (Kelleher & Simpson, 2006). Un mejor entendimiento de la estructura de la MOS ayudaría a determinar su origen, reactividad, y su papel dentro de los procesos ambientales.

3.3 Calidad de materia orgánica del suelo

La “calidad de la materia orgánica” es un concepto aun en desarrollo; de ahí que algunos autores la definan mediante su reactividad (Rivero *et al.*, 2004), características estructurales (Mendham *et al.* 2002) o a través de la facilidad con la cual los microorganismos la degradan (Bosatta y Ågren, 1999). Se sabe que el contenido y calidad de la MOS es el factor más importante para mantener la calidad y fertilidad del suelo (Stevenson, 1994; Reeves, 1997). La evaluación de la calidad de la MOS es una tarea complicada que se basa en la determinación de indicadores de diferente naturaleza. Algunos indicadores se basan en análisis elementales en los compuestos de la MOS; otros en determinar la concentración de alguna fracción en la MOD, y otros más en el uso de técnicas espectroscópicas como la espectroscopía de infrarrojo y ultravioleta o la resonancia magnética nuclear para conocer sus componentes estructurales.

Una definición formal de calidad de la materia orgánica es aquella propuesta por Bosatta y Ågren (1999). Ellos definen calidad como *el número de pasos enzimáticos requeridos para liberar en forma de dióxido de carbono átomos de carbono a partir de compuestos orgánicos*. Con esta definición el mayor número de pasos enzimáticos indica la menor calidad en los átomos de carbono. De manera numérica calidad es el inverso del número de pasos enzimáticos requeridos para romper una molécula de un sustrato hasta CO₂; con esto el indicador calidad (*q*) tiene un dominio de $0 < q < 1$. Esto implica que el valor máximo de calidad es 1, debido a que no puede haber un sustrato que sea capaz de ser degradado en menos de un paso. Cabe mencionar que no sólo la actividad microbiana juega un papel importante en la determinación de calidad. La interacción de partículas minerales del suelo con la MOS modifica la calidad de los compuestos orgánicos mediante la adsorción de algunos productos sobre la superficie de los minerales, modificando así las rutas de mineralización de los compuestos orgánicos. Sin embargo, para una molécula compleja un átomo de carbono en una posición dada probablemente puede ser liberado mediante un gran número de rutas diferentes. Además la MOS es una mezcla de compuestos de diferente naturaleza química, lo cual incrementa el número de rutas enzimáticas posibles para la degradación de un sustrato. En este caso la calidad será el promedio de las diferentes rutas. Una consecuencia de esta propuesta de calidad de la MOS por Bosatta y Ågren (1999) es que los compuestos de alta energía requieren más pasos enzimáticos para su descomposición.

Rivero *et al.* (2004) definen la calidad de la MOS en términos de la reactividad de los componentes de la materia orgánica. Se sabe que existen fracciones más reactivas dentro de la MOS y que sus componentes estructurales pueden incrementar o no su reactividad. La calidad de la MOS puede ser evaluada mediante su fraccionamiento en huminas, ácidos húmicos y fúlvicos y la relación C-AH/C-AF (Stevenson, 1994). La relación C-AH/C-AF se define como la relación en el contenido de carbono dentro de los compuestos de los ácidos húmicos y fúlvicos. Esta relación ha sido utilizada para describir la intensidad del proceso de humificación. El conocer la concentración y proporción de los ácidos húmicos y fúlvicos puede ayudar a predecir posibles reacciones de las diferentes fracciones de la MOS con algún componente del suelo, ya que se sabe que los ácidos fúlvicos (más alifáticos y ricos en grupos carboxílicos, fenólicos y quinonas) son más solubles y reactivos que los ácidos húmicos (más aromáticos e insolubles cuando sus grupos carboxílicos

están protonados a bajos valores de pH) (Rivero, 2004). La determinación de la fracción “activa” de la MOS es otro indicador de calidad. Se basa en identificar la “materia orgánica del suelo joven”, recién descompuesta, y la relación del carbono presente en la biomasa microbiana y el carbono orgánico ($C_{\text{min}}/C_{\text{org}}$) presente en el suelo. Se sugiere que estos indicadores son más sensibles a los cambios en la MOS (von Lützwow *et al.*, 2002). Los cambios en la relación $C_{\text{min}}/C_{\text{org}}$ reflejan las entradas de MOS, la eficiencia en su conversión a biomasa microbiana, las pérdidas de carbono del suelo y la estabilización de carbono orgánico por los minerales del suelo (Sparling, 1992).

La relación E_4/E_6 , es otro indicador de calidad de la MOS (Chen, 1997; Rivero, 2004; Stevenson, 1994; Thomsen *et al.*, 2002). Esta relación se obtiene al dividir la absorbancia a 465 nm entre la absorbancia a 665 nm (Chen *et al.*, 1977; Malcolm, 1989). De forma general la relación E_4/E_6 decrece con un incremento en el peso molecular y la condensación de anillos aromáticos de los compuestos presentes en la MOS (Malcolm, 1989). Además el valor de esta relación aumenta al incrementarse el contenido de oxígeno dentro de los compuestos de la MOS (Chen *et al.*, 1977). Los valores más altos de la relación E_4/E_6 están asociados con la presencia de compuestos orgánicos de bajo tamaño o con compuestos en los que predominan las cadenas alifáticas y que generalmente tienen un mayor contenido de grupos funcionales (Stevenson, 1994). Las mezclas de compuestos con valores altos de la relación E_4/E_6 indicarán que son más reactivos y más solubles en amplios rangos de pH. Una forma adicional de utilizar la espectroscopía de ultravioleta es determinar la absorbancia a los 254 nm. Weishaar *et al.* (2003) proponen el indicador $SUVA_{254}$, y lo definen como la absorbancia a 254nm dividido por la concentración de carbono orgánico disuelto en $\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$. Este indicador muestra la aromaticidad de los compuestos orgánicos presentes en la MOS.

La espectroscopía de infrarrojo permite detectar la presencia de grupos funcionales en los compuestos de la MOS. La información proporcionada por la espectroscopía de infrarrojo se puede utilizar para cuantificar grupos funcionales que absorben la radiación infrarroja en la misma región del espectro (Ellerbrock *et al.*, 1999) o buscar grupos funcionales específicos como los carboxílicos y fenólicos (Celi *et al.*, 1997). La cuantificación de grupos funcionales se logra analizando la absorbancia en la región de $1720\text{-}1710\text{cm}^{-1}$ (COOH), $1620\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ (COO⁻) para grupos carboxílicos y $1240\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (C-OH) para los grupos fenólicos (Celi, *et al.*, 1997). Estos grupos proveen a la MOS de sitios de intercambio los cuales son importantes por su interacción con los cationes metálicos, en especial con los metales potencialmente tóxicos. Debido a que los metales no absorben la radiación de infrarrojo se puede caracterizar su interacción con la MOS. Jouraiphy *et al.* (2007) utilizan la espectrofotometría de infrarrojo para cuantificar las estructuras de los carbohidratos y péptidos en los compuestos presentes en la MOS. Estos grupos funcionales absorben energía en la región de los 1072cm^{-1} y alrededor de los 1650 y 1560 cm^{-1} respectivamente (Jouraiphy *et al.*, 2007). Estos autores también proponen que la absorbancia en la región de 1140 cm^{-1} , correspondiente a los éter/ésteres, como un indicador estructural y de humificación de los compuestos de la MOS.

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas analíticas utilizadas para estudios estructurales y de agregación de la MOS. Los estudios de RMN con secuencias de pulsos simples y convencionales han producido el conocimiento básico sobre la distribución de diferentes tipos de núcleos y protones en la composición estructural de la MOS (Peuravouri, 2005). La información proporcionada por la RMN puede ser analizada de diferentes formas. Una de ellas es dividir en grupos a los diferentes núcleos de carbono y protones con diferentes rangos de resonancia. Peuravouri (2005) divide el espectro de ^{13}C -RMN en 12 grupos asignando para cada

uno de ellos una región de él en específico. Los grupos incluyen a los núcleos de carbonos alifáticos, alifáticos base de oxígeno, aromáticos, grupos carbonilos, etc. La distribución de los protones no intercambiables la realizó mediante la creación de 4 grupos: protones unidos a carbonos aromáticos, alifáticos (estos divididos en grupos) y los unidos a carbonos base de oxígeno. Otra forma de conocer la proporción de núcleos de carbono formando anillos aromáticos y aquellos que forman cadenas alifáticas es mediante la relación $sp^2\text{-C}/sp^3\text{-C}$. Ésta se define como el área bajo el espectro de las 108-220 ppm sobre el área 0-108 ppm (Mao, 2000). También se puede utilizar la RMN para cuantificar grupos funcionales en específico, tal como lo hicieron Celi *et al.* (1997) para cuantificar grupos carboxílicos. Los grupos carbonilos provenientes de ácidos carboxílicos pueden cuantificarse mediante la integración del área en la región de las 175-185 ppm (Celi *et al.*, 1997). Cabe mencionar que esta determinación puede sobrestimar la concentración de grupos carboxílicos, debido a la inclusión de algunos grupos carbonilos provenientes de ésteres (Celi *et al.*, 1997).

4. Materiales y métodos

4.1 Zona de estudio y sitios de muestro.

El total de la zona irrigable en el Valle del Mezquital, en el Estado de Hidalgo, suma 99,536 ha en las cuales se ha introducido el riego paulatinamente a partir de 1886 y hasta la actualidad. Para estudiar los cambios en la calidad de la MOD con el tiempo bajo riego, se seleccionaron sitios de muestreo regados con aguas residuales por lapsos de tiempo diferentes. Estos sitios se enlistan en la Tabla 1.

Tabla 1. Localidad, localización y tipo de suelo de los sitios de muestro en el Valle del Mezquital, Hidalgo.
^a Siebe (1994).

Localidad	Tipo de suelo	Tiempo bajo riego	UTM	
		Años	x	Y
Ulapa	Leptosol	0	484199	2228990
El Salto- Tlamaco	Leptosol	20	474090	2218919
Ulapa-Tetepango	Leptosol	40	483387	2225790
Juandhó	Leptosol móllico ^a	100	479800	2228300
Ulapa-Tezontlale	Vertisol éutrico ^a	0	483300	2227500
La Licuadora	Vertisol éutrico ^a	20	473789	2220128
Ulapa-Tetepango	Vertisol éutrico ^a	40	483459	2225979
Juandhó	Vertisol éutrico ^a	100	479900	2229100

4.2 Muestreo y manejo de las muestras.

En cada sitio se extrajeron columnas inalteradas de suelo. Las columnas fueron de acero con un diámetro de 20 cm y una longitud de 30 cm. Se enterraron dentro de las parcelas hasta una profundidad de 25 cm. El número de columnas extraídas en cada sitio fueron 3, en total 24 columnas. Posteriormente las columnas se trasladaron a un invernadero, donde se mantuvieron a 22 °C y 58% humedad relativa. Las columnas se montaron en una base que tiene una placa porosa y una salida en forma de embudo. Por medio del tubo se puede aplicar vacío para succionar el volumen de agua que percole a través del dispositivo. Entre la base de plástico perforada y la columna de suelo se coloca un círculo de tela tipo nylon sobre la cual se pone un filtro de nitro-celulosa con un diámetro de poro de 5 µm. Adicionalmente se colocó una cama de arena silícica sobre el filtro de nitro celulosa. Esto para favorecer el contacto entre el suelo dentro de la columna con el dispositivo sobre el cual se colocó. Las conexiones de la columna se sellaron con silicón para hacer más eficiente el vacío que se aplica después de cada riego.

Una vez instaladas las columnas de suelo en el invernadero se conectaron mediante mangueras de plástico, forradas con papel aluminio, a matraces Kitazatos en los cuales se colectó la solución del suelo. La solución del suelo se colectó al aplicar un volumen de agua destilada a la columna, que garantice humedecer por completo el suelo dentro de ella, y llevar al suelo dentro

de la columna a capacidad de campo. Cuando el suelo se encuentra con un contenido de humedad cercano a la capacidad de campo se conecta una bomba de vacío, haciendo posible la extracción de la solución del suelo. Dado que el volumen obtenido mediante este método es limitado, fue necesario juntar los percolados de las 3 columnas de cada tratamiento y en tres diferentes eventos de riego para obtener una muestra compuesta de un litro. Por último la solución de suelo se hizo pasar por un filtro con un diámetro de 0.45 μm , haciendo posible obtener alícuotas con Materia Orgánica Disuelta. También se colectaron muestras de agua residual del canal Tlamaco-Juandhó. Estas muestras de agua residual se filtraron con un filtro de un diámetro de 0.45 μm .

4.3 *Análisis de Laboratorio.*

Los percolados de las columnas de suelo y el filtrado de agua residual (MOD) fueron divididos en dos alícuotas. Las alícuotas de materia orgánica disuelta (MOD) provenientes de suelo y agua residual fueron divididas en dos alícuotas. En la primera se midió pH, conductividad eléctrica (CE), cuantificación de iones mediante absorción atómica, flamometría y cromatografía de iones, la concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD). Por último se determinó la relación E_4/E_6 mediante espectroscopía de ultravioleta. Las segundas alícuotas de cada muestra, a partir de las cuales se hizo la muestra compuesta, se hizo reaccionar con una resina de intercambio catiónico extremadamente ácida para intercambiar los cationes adsorbidos a la MOD. Después de este paso se condensó y liofilizó para poder realizar los análisis de espectrometría de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de sólidos ^{13}C . Un paso intermedio entre la liofilización y los análisis de infrarrojo y resonancia magnética nuclear fue la determinación de la concentración de carbono y nitrógeno de la MOD. En la figura 1 se muestra un diagrama de flujo que resume todo el procedimiento realizado.

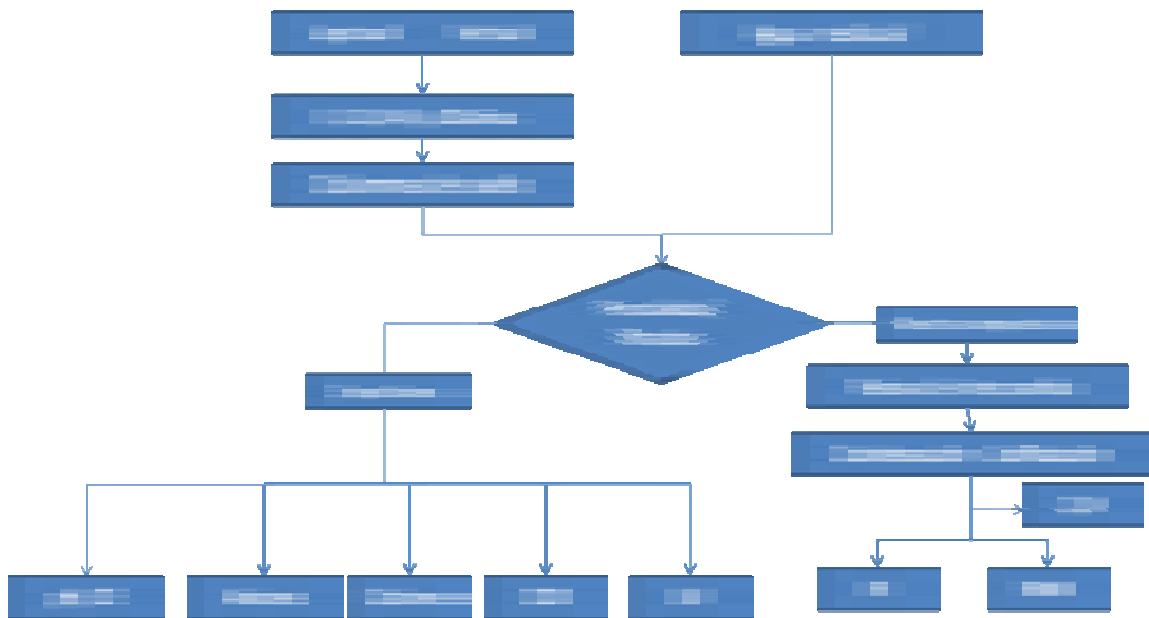


Figura 1. Esquema de análisis de laboratorio realizados a los percolados de las columnas de suelo y al filtrado de aguas residuales.

4.4 Métodos

4.4.1 Determinación del pH

La actividad del ión H^+ se cuantificó en alícuotas de MOD mediante un potenciómetro con un electrodo de referencia (modelo del electrodo) calibrado con soluciones Buffer de pH 7 y pH 10.

4.4.2 Conductividad Eléctrica

En alícuotas de 15 ml se determinó la conductividad eléctrica (CE) usando un puente de conductividad (WTW LF90). El valor obtenido de CE se corrigió en función de la temperatura de la muestra.

4.4.3 Determinación de la concentración de cationes solubles

La concentración de Ca y Mg se determinó mediante espectrometría de absorción atómica, con un espectrofotómetro Perkin Elmer 3110. Adicionalmente se agregó cloruro de lantano, a una concentración final del 1% de Lantano, para eliminar la interferencia por ionización dentro en la cuantificación. La concentración de Na y K se determinó mediante flamometría, con un flamómetro Corning 400. Las interferencias en esta determinación se eliminaron al agregar Cloruro de Cesio a una concentración final de 0.2% Cesio.

4.4.4 Determinación de la concentración de aniones solubles

La concentración de aniones, Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} , se cuantificó en un cromatógrafo de iones Waters 1525 con un detector de conductividad Waters 432 y una fase móvil de ácido hidroxibenzoico 4 mM, utilizando hidróxido de litio (LiOH) para modificar el pH de la fase móvil hasta un valor de 7.5.

4.4.5 Carbono orgánico disuelto

La cuantificación del COD se realizó mediante una oxidación húmeda con dicromato de potasio 0.4M. La cuantificación se realizó colorimétricamente con un espectrómetro de luz visible modelo Genesys 20, utilizando la absorbancia a los 578 nm de una curva de calibración generada a partir de oxalato de sodio.

4.4.6 Espectroscopía de ultravioleta

Las mediciones de la absorbancia se realizaron en un espectrómetro de UV-visible modelo Cary 3E entre los 200 y 800 nm con agua destilada como blanco. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1cm de ancho. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. La determinación de la relación E4/E6 se hizo cuantificando la absorbancia a 465 nm y 665 nm de la alícuota dentro de la celda de cuarzo.

4.4.7 Resina de intercambio catiónico

La resina de intercambio catiónico se utilizó para intercambiar los cationes adsorbidos a la MOD por ión H^+ . La resina utilizada es fuertemente ácida (Amberlite IR-120) con una capacidad de intercambio de 1.5 meq g^{-1} . La cantidad de resina utilizada fue equivalente a 50 veces la fuerza iónica de la alícuota de MOD; esto para garantizar que todos los cationes adsorbidos se

intercambien por el ión H⁺. La cantidad de resina requerida por litro de solución se calcula mediante la fórmula empírica para calcular la fuerza iónica (Lindsay, 1979) (Ec.1):

$$R(g) = \frac{50 * 0.013 * CE \left(\frac{mS}{cm} \right) * 100}{CIC_R \left(\frac{meq}{g} \right)} \quad \text{Ec. 1}$$

donde R(g) es la cantidad de resina en gramos necesaria para un litro de solución, CE es la conductividad eléctrica de la solución y CIC_R es la capacidad de intercambio de la resina.

4.4.8 Condensación y liofilización

Las alícuotas de MOD se condensaron utilizando un rotoevaporador Heidolph/Laboroto 4011. El matraz de evaporación giró a 50 rpm y la temperatura del reservorio de agua fue de 40°C. La condensación del agua evaporada de la muestra se realizó dentro de un tubo de enfriamiento de serpentín a través del cual pasaba agua a 4°C. La temperatura utilizada como refrigerante se controló con refrigerantes Killer Forma Scientific/2325. Después de condensar las alícuotas de MOD 10 veces a un volumen aproximado a 100 ml, éstas fueron congeladas en un congelador a -80° por tres horas. Las alícuotas congeladas de MOD se colocaron en una liofilizadora modelo Freeze Dryer 5 marca Labconco hasta eliminar el agua, aproximadamente por 24 horas.

4.4.9 Carbono y nitrógeno

El contenido de carbono y nitrógeno dentro de las muestras liofilizadas se determinó mediante un analizador elemental modelo CHNS/O Analyzer 2004 serie II, marca Perkin Elmer, con un detector de conductividad térmica utilizando gas Helio como gas acarreador y utilizando acetanilina como estándar en la calibración. La cantidad de muestra utilizada en la medición fue aproximadamente de 15 mg. La temperatura de combustión utilizada fue 975 °C y la temperatura de reducción fue 640 °C.

4.4.10 Espectrometría de infrarrojo

La adquisición de los espectros de infrarrojo se realizó en un espectrómetro de infrarrojo IRFT Bruker Tensor 27. Se utilizó un equivalente de 0.5-1.0 mg de carbono de las muestras de MOD condensadas y liofilizadas. Esta cantidad de muestra se mezcló con 300 mg de KBr y se realizó la pastilla. El espectro se adquirió de 500-4000 cm⁻¹ con una resolución de 2 cm⁻¹. La cuantificación de la concentración de los grupos carboxílicos se realizó según Celi *et al.*, (1997) y la diversidad y el ambiente estructural de los carboxilatos modificando el método de Hay *et al.* (2007).

4.4.11 Resonancia magnética nuclear de sólidos ¹³C

Los espectros de resonancia magnética nuclear de sólidos de ¹³C se adquirieron mediante transferencia de polarización y el giro del ángulo mágico (CPMAS por sus siglas en inglés, cross polarization magic angle spinning) en un espectrómetro Bruker Avance II 300 a 75 MHz. La muestra de MOD liofilizada se confinó en un rotor cilíndrico de 4 mm con una velocidad de giro de 5 kHz. La obtención de espectros por transferencia de polarización se realizó mediante el uso de secuencia de pulso estándar, con un pulso de contacto de 1 ms y un tiempo de espera de 11 s y un pulso de excitación de ¹H de 4µs.

4.5 *Análisis estadísticos*

El diseño experimental empleado fue un diseño en bloques, un bloque por cada unidad de suelo, donde la fuente de variación entre cada bloque fue el tiempo bajo riego con aguas residuales, teniendo tres réplicas por cada tratamiento. El análisis estadístico de los datos se realizó mediante un análisis de varianza. El software utilizado para el análisis fue el programa Systat 11 (2004).

5 Resultados

5.1 pH y conductividad eléctrica

El valor del pH en percolados de los Leptosoles presentan una tendencia a disminuir por efecto del riego con aguas residuales ($p=0.021$), mientras que en los percolados de los Vertisoles aumenta ($p < 0.001$). El valor de la CE en ambas unidades de suelo presenta la tendencia a disminuir conforma avanza el tiempo bajo riego con aguas residuales (Fig. 2).

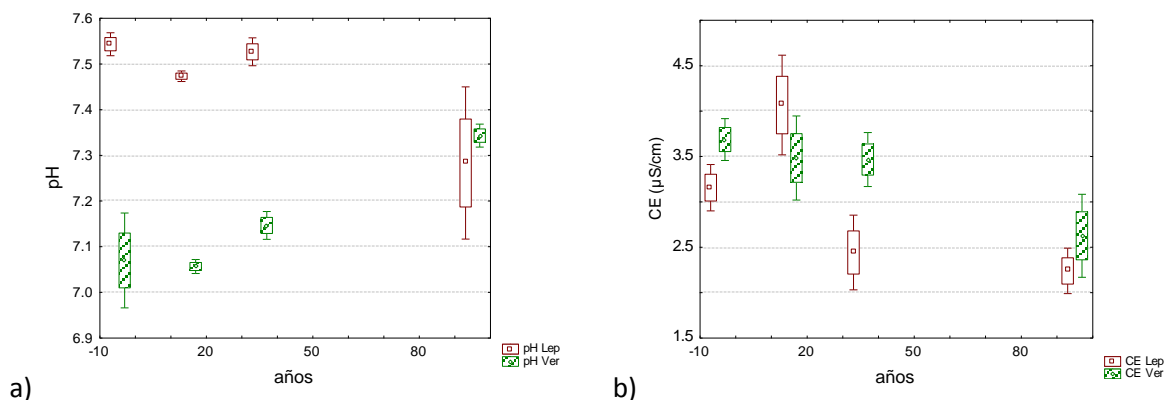


Figura 1 Valor de pH (a) y CE (a) en alícuotas de solución del suelo en Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

5.2 Cationes y aniones

La concentración de Ca en los percolados de Leptosoles disminuye por efecto del riego con aguas residuales ($p < 0.001$) (Fig. 3). Las concentraciones de Mg, K, y Na aumentan al incrementarse el número de años bajo riego con aguas residuales ($p < 0.001$). La concentración de Ca, Mg y Na percolados provenientes de Vertisoles presenta una tendencia a disminuir ($p < 0.001$). La concentración de Ca y Mg presentan un máximo después de ser regados por 20 años con aguas residuales. Sólo la concentración de K percolados de Vertisoles aumenta ($p < 0.001$). Las concentraciones de los diferentes aniones (Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) en los percolados presentan una tendencia a disminuir al aumentar el número de años bajo riego con aguas residuales en ambas unidades de suelo. La concentración de sulfatos en los percolados de suelo que han sido regados con aguas residuales es similar en ambas unidades de suelo. En el caso de los Vertisoles muestra la tendencia a disminuir, mientras que en los Leptosoles la concentración permanece constante.

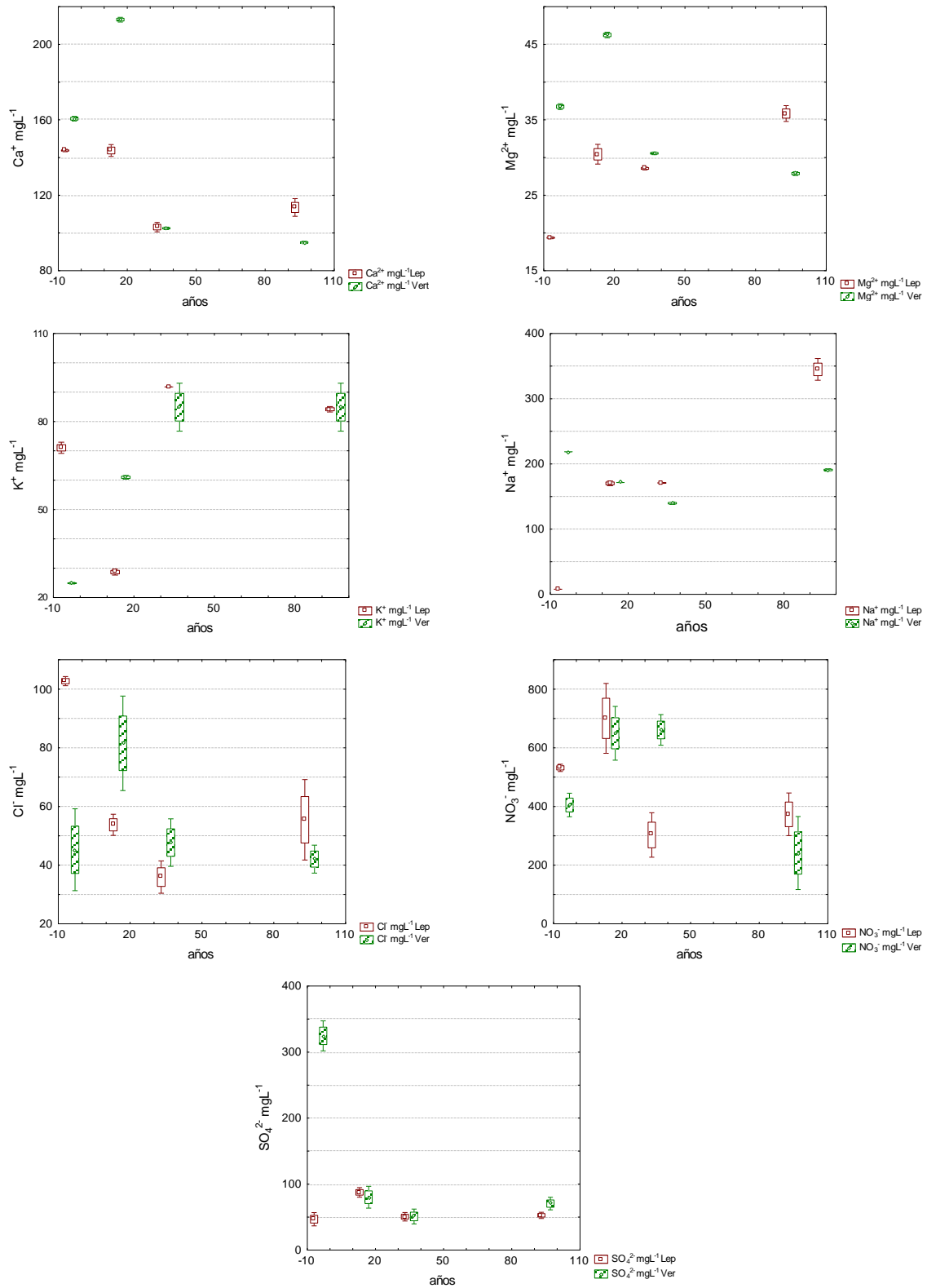


Figura 2. Concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} en percolados de suelo en Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

5.3 *Carbono orgánico disuelto (COD)*

La concentración de COD en los percolados del suelo aumenta con el tiempo bajo riego en los Leptosoles ($r^2= 0.7399$) y en los Vertisoles ($r^2=0.8761$) y la concentración entre los tratamientos es diferente con una $p<0.001$ (Fig. 4). La concentración de COD en la solución aumenta conforme aumentan el número de años bajo riego con aguas residuales a razón de $0.27 \text{ mgC año}^{-1}$ en los Leptosoles y $0.41 \text{ mgC año}^{-1}$ en los Vertisoles y la razón de incremento en la concentración COD es casi del doble en los Vertisoles, al compararlo con los Leptosoles.

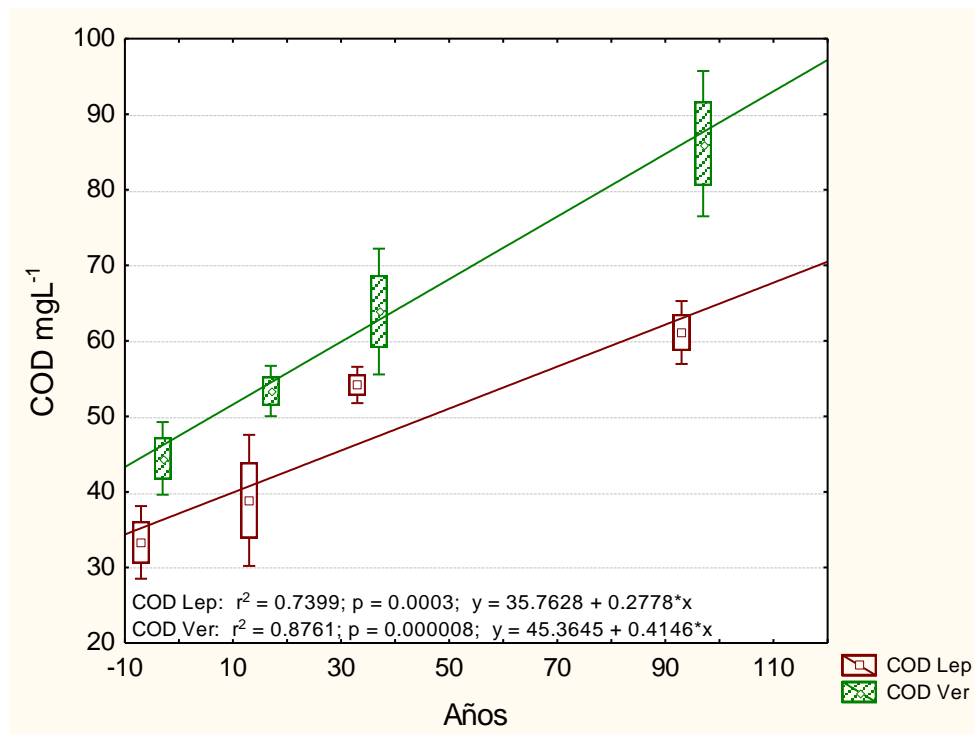


Figura 3. Concentración de COD en percolados del suelo en Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

5.4 *Espectroscopía de ultravioleta*

El valor de la relación E_4/E_6 de los percolados presenta una alta variabilidad, sobre todo en suelos regados por poco tiempo. La cronosecuencia no presenta diferencia significativa para los Leptosoles ($p=0.20$) y si para Vertisoles ($p=0.049$) (Fig.5). Sin embargo el valor de esta relación en los percolados de Leptosoles presenta una tendencia a disminuir. En la MOD proveniente de los Leptosoles que no han sido regados con aguas residuales la relación E_4/E_6 tiene un valor promedio de 12 y en suelos regados por 100 años tiene un valor de 5. El valor de esta relación en los percolados de Vertisoles tiene un valor inicial cercano a uno, en suelos de temporal, y aumenta en los primeros 20 años y se estabiliza en un valor cercano a 12 después de 100 años bajo riego.

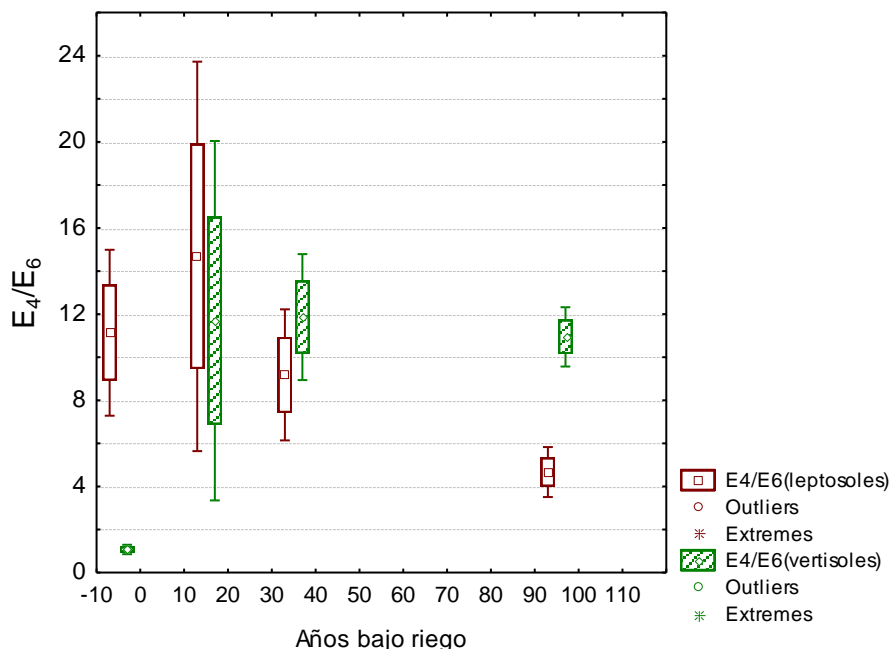


Figura 4. Valor de la relación E_4/E_6 en los percolados provenientes de Leptosoles y Vertisoles. Valor promedio, caja de media \pm error estándar; barra valor medio \pm desviación estándar.

5.5 Descripción de los espectros de IR

5.5.1 Agua residual

La asignación precisa de las bandas de absorción de energía a grupos funcionales específicos en espectros de materia orgánica es complicada, debido a la superposición de las bandas ocasionada por la complejidad de los ambientes estructurales dentro de las moléculas. En la MOD del agua residual se puede observar una banda de absorción de energía en 3391.11 cm^{-1} correspondiente los OH. La presencia de grupos COOH y COO⁻ en los compuestos de la MOD generan las bandas de absorción de energía en 1714.1 y 1405.6 cm^{-1} . En la MOD del agua residual también podemos encontrar grupos amino (NH) de aminas secundarias, 1637.8 y 1172.8 cm^{-1} . La presencia de silicatos y organosilanos se detectan por las bandas de absorción de energía en 1007.5 y 1069.8 cm^{-1} , respectivamente (Fig. 6).

5.5.2 Leptosoles

La posición de las bandas de absorción de energía de la MOD de los Leptosoles no presenta variaciones. En los espectros de IR de la MOD de Leptosoles regados por 0, 20, 40 y 100 años se presentan las bandas de absorción de energía en la misma posición. Estas bandas de absorción de energía (Fig 6) son: $3416.48\text{-}3409.21 \text{ cm}^{-1}$ que es atribuible a grupos OH o puentes de hidrógeno ya que éstos absorben energía entre $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. La banda de absorción presente entre los $2611.82\text{-}2606.61 \text{ cm}^{-1}$ continúa siendo respuesta de los grupos OH pero que posiblemente provengan de los ácidos carboxílicos. La región de $1720.92\text{-}1719.34 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a los grupos carboxílicos (COOH) presentes en las diferentes muestras. La banda de

absorción de energía en $1066.75-1069.87\text{ cm}^{-1}$ puede asignarse a la presencia de carbohidratos (vibración de estiramiento del C-O $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$), presencia de polisacáridos (la vibración del estiramiento de C-C, C-O-C y $-\text{CH}_2-\text{OH}$), silicón ($1095-1075/1055-1020\text{ cm}^{-1}$). La respuesta presente en la región de $1635.09-1632.56\text{ cm}^{-1}$ podría ser una combinación de la respuesta de los grupos amino, dado que estos grupos funcionales absorben energía entre los $1680-1630\text{ cm}^{-1}$, o podría ser la respuesta de los carboxilatos (COO^-) los cuales absorben energía entre los $1620-1600\text{ cm}^{-1}$. Otra posibilidad de la presencia de esta banda de absorción es a la flexión correspondiente a Si-H₂O que se presenta a los 1635 cm^{-1} . La absorción de energía en los $1406.44-1399.61\text{ cm}^{-1}$ puede asignarse al estiramiento simétrico los carboxilatos unidos a carbohidratos; los carboxilatos se presentan en general entre los $1420-1300\text{ cm}^{-1}$; o esta señal podría corresponder a la respuesta de los OH de los alcoholes terciarios, los cuales absorben energía entre los $1410-1310\text{ cm}^{-1}$. La banda de absorción entre los $1323.02-1320.19\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de estiramiento del C-N en aminas aromáticas, las cuales presentan una absorción de energía en la región de los $1360-1310\text{ cm}^{-1}$ y $1340-1250\text{ cm}^{-1}$ de aminas terciarias y primarias respectivamente. La banda de absorción entre los $1285.31-1287.57\text{ cm}^{-1}$ puede corresponder a la originada por la vibración de estiramiento del enlace C-N de aminas secundarias aromáticas $1350-1280\text{ cm}^{-1}$, a la presencia de nitratos en compuestos orgánicos $1285-1270\text{ cm}^{-1}$; o al enlace entre el Si-CH₃ el cual se encuentra a los 1278 cm^{-1} . La señal a los $1176.28-1174.15\text{ cm}^{-1}$ podría deberse a la presencia de aminas secundarias, la vibración de estiramiento del C-N $1190-1130\text{ cm}^{-1}$. La absorción en $1066.75-1069.87\text{ cm}^{-1}$ puede deberse a la presencia de siloxane orgánico (Si-O-C), a la presencia de sílica (Si-O-Si) $1095-1075\text{ cm}^{-1}/1055-1020\text{ cm}^{-1}$ o a la vibración de estiramiento del C-O de un alcohol primario 1050 cm^{-1} . La absorción de energía entre los $1009.32-1008.32\text{ cm}^{-1}$ vibración de estiramiento del Si-O la cual se puede presentar entre los $1120-1000\text{ cm}^{-1}$ también puede ser relacionada con la banda de absorción de energía de la unión P-O-P que puede estar asociada a nucleótidos (Mao *et al.*, 2003). La banda de absorción entre los $883.95-883.25\text{ cm}^{-1}$ puede asignarse a la presencia de fosfatos en compuestos orgánicos $995-850\text{ cm}^{-1}$, o al OH presente en minerales dioctaédricos, $950-800\text{ cm}^{-1}$, mientras que la banda entre $613.00-612.56\text{ cm}^{-1}$ puede deberse al OH presente en minerales trioctaédricos, $700-600\text{ cm}^{-1}$. $580.85-579.04\text{ cm}^{-1}$. La absorción entre los $456.46-455.73\text{ cm}^{-1}$ puede asignarse a la presencia del enlace O-Si-O que absorbe energía alrededor de los 561 cm^{-1} y 455 cm^{-1} .

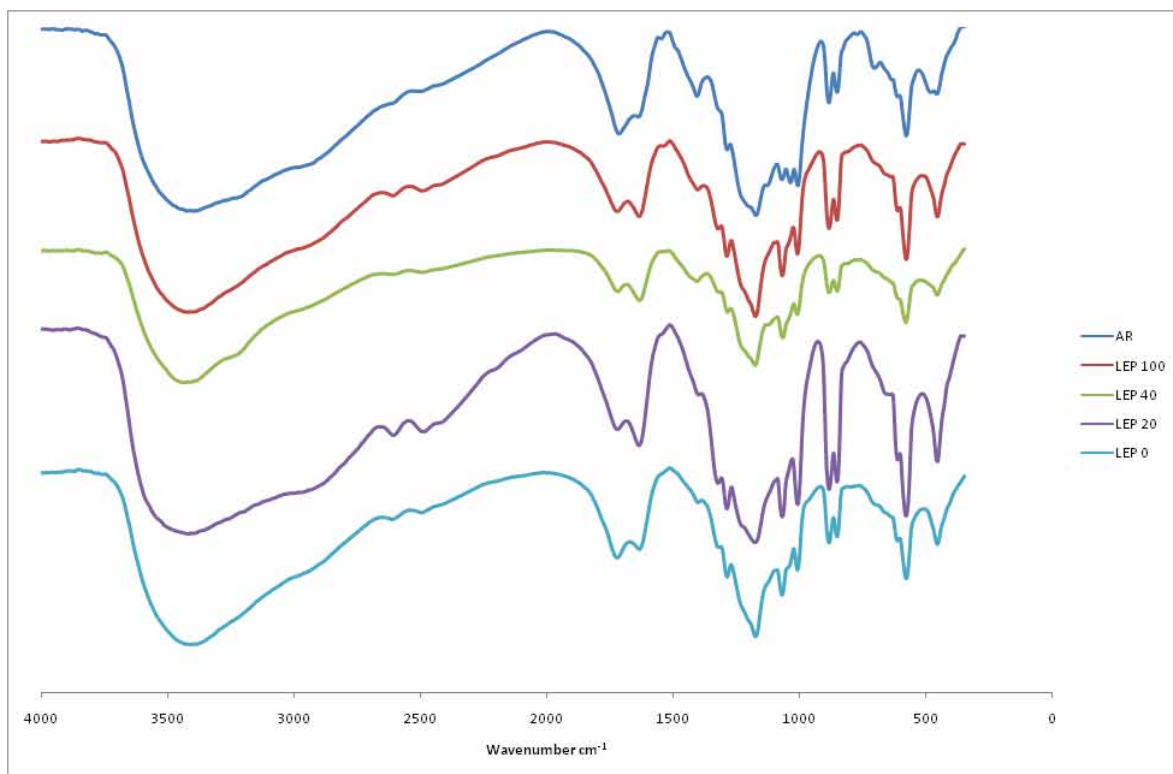


Figura 5. Espectros de infrarrojo de Materia Orgánica Disuelta en Leptosoles y agua residual. AR: agua residual; Lep 0, Lep 20, Lep 40, Lep 100: Leptosoles regados con 0, 20, 40 y 100 años bajo riego.

5.5.3 Vertisoles

Las bandas de absorción de energía en los espectros de IR en los Vertisoles son variadas (Fig. 7) y no todos los espectros tienen las mismas bandas de absorción de energía, como en los Leptosoles. En los espectros de IR de los Vertisoles en general encontramos una banda de absorción de energía entre los 3500-3200 cm^{-1} . La banda de absorción localizada en los 2610.53-2604.64 cm^{-1} corresponde a los grupos OH, pero posiblemente estos grupos hidroxilos provengan de los ácidos carboxílicos. 1729.3-1714.6 cm^{-1} puede asignarse a la presencia de grupos carboxílicos dentro de la muestra. La presencia de la banda de absorción de energía en 1634.60-1636.57 cm^{-1} puede asignarse a diferentes grupos tales como las aminas primarias (vibración de torsión del NH 1650-1590 cm^{-1}), aminas secundarias (vibración de torsión del NH 1650-1550 cm^{-1}), grupos imino en cadenas abiertas (-C=N- 1690-1590 cm^{-1}); otra posibilidad es la presencia de carboxilatos (COO- 1620-1600 cm^{-1}) y la presencia de agua puede detectarse en la banda de absorción de energía en 1634 cm^{-1} . En estas muestras la presencia de COO- y agua podrían explicar de manera satisfactoria la absorción de energía en esta región del espectro. En el espectro de IR de percolados de un Vertisol que no ha sido regado con aguas residuales se encontró una banda de absorción de energía en 1621.29 cm^{-1} . En esta región del espectro se encuentran las bandas de absorción de energía de los nitratos orgánicos (1640-1620 cm^{-1}), la vibración de estiramiento de las dobles ligaduras (1680-1620 cm^{-1} alquenal C=C), los Aryl sustituidos (1625 cm^{-1}). En el espectro del Vertisol de temporal encontramos una banda de absorción de energía en 1448.69 cm^{-1} . Esta banda de absorción de energía puede deberse a la presencia de metileno (la vibración de torsión del C-H 1485-1445 cm^{-1}), a la presencia de anillos aromáticos (la vibración de estiramiento 1510-1450 cm^{-1}). En el espectro del Vertisol regado por 100 años con aguas residuales

encontramos una banda de absorción de energía en 1402.34 cm^{-1} . La presencia de esta banda de absorción de energía indica la posible presencia de fenoles o alcoholes terciarios (vibración de torsión del OH $1410\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$), sulfatos orgánicos ($1420\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$) y la presencia de iones de aluminio ($1430\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$). La banda de absorción en 1399.74 cm^{-1} del Ver 20 y la banda en 1381.21 cm^{-1} del Ver 40 pueden deberse a fenoles o alcoholes terciarios, sulfatos orgánicos e iones de aluminio. La banda de absorción de energía en $1324.02\text{-}1322.21$ puede deberse a la presencia de compuestos aromáticos nitrogenados ($1355\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$), fenoles y alcoholes terciarios ($1410\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$), alcoholes secundarios y primarios ($1350\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ la vibración de torsión del OH), aminas terciarias aromáticas ($1360\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ la vibración de estiramiento del CN). Además en 1335 cm^{-1} se encuentra la banda de absorción de energía del complejo entre el salicilato y un octaedro de Al^{3+} unido mediante un puente bi-dentado. En $1180.06\text{-}1175.15\text{ cm}^{-1}$ podemos encontrar la presencia de aminas secundarias y terciarias ($1190\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ y $1210\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ respectivamente). La presencia de la banda de absorción en $1069.56\text{-}1065.15\text{ cm}^{-1}$ indica la presencia de carbohidratos simples (vibración de estiramiento del C-O $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$), polisacáridos (la vibración del estiramiento de C-C, C-O-C y $-\text{CH}_2\text{- OH}$), silicón ($1095\text{-}1075/1055\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$). La banda de absorción de energía en $1010.86\text{-}1008.36\text{ cm}^{-1}$ puede deberse a la presencia de silicatos ($1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) o iones fosfatos ($1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). La banda de absorción de energía en $883.76\text{-}882.59$ denota la posible presencia de fosfatos en anillos aromáticos ($995\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) o peróxidos (vibración de estiramiento del C-O-O-C $890\text{-}820\text{ cm}^{-1}$).

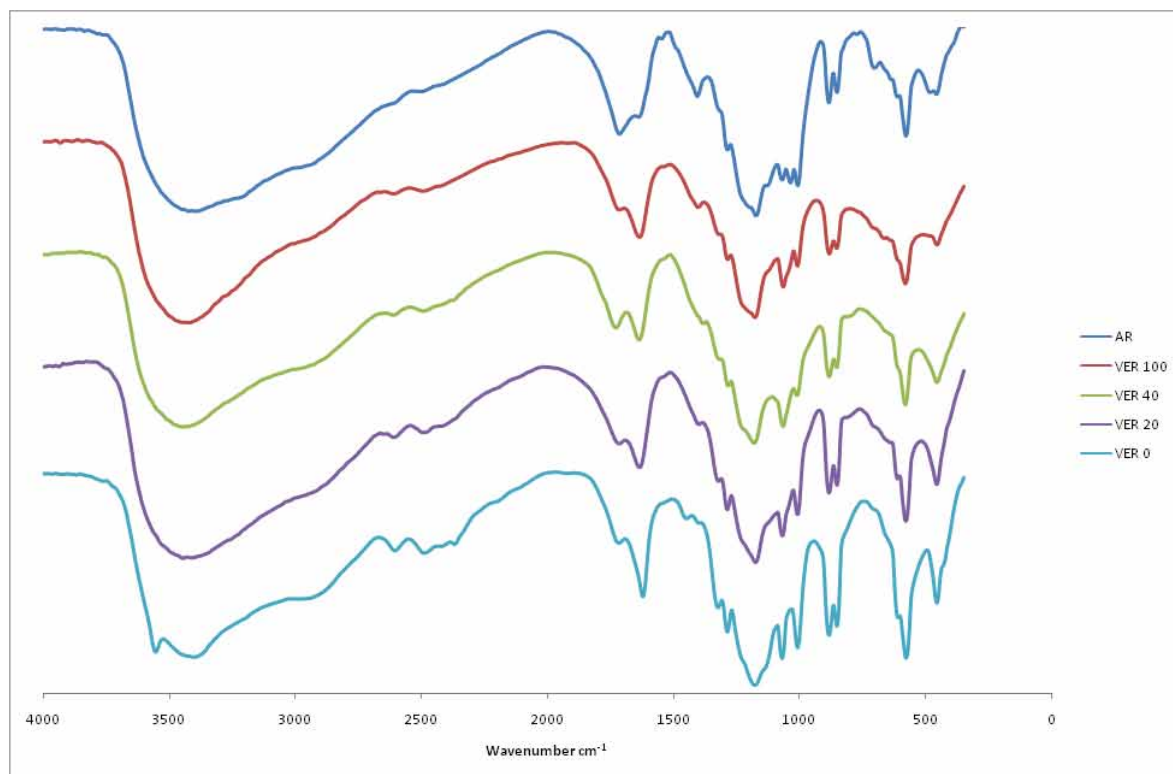


Figura 6. Espectros de infrarrojo de Materia Orgánica Disuelta obtenidos de percolados de Vertisoles. AR: agua residual; Ver0, Ver 20; ver 40; Ver 100: Vertisoles regados por 0, 20, 40 y 100 años.

5.5.4 Estimación de la concentración de grupos carboxílicos.

La absorbancia en la región de los $1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ y $1700\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$, puede utilizarse para conocer la concentración de los grupos carboxílicos dentro de un compuesto, ya que

corresponden al COO^- y COOH respectivamente. Celi *et al.* (1997) encontraron que la suma de la absorbancia en estas regiones, normalizada por la cantidad de carbono utilizada en pastilla, es directamente proporcional a la concentración de grupos carboxílicos dentro de un compuesto. Con esto encontramos que por efecto del riego con aguas residuales la concentración de COOH en $\mu\text{mol}(+)\text{mgC}^{-1}$ aumenta en la MOD (Fig. 8). El incremento en la concentración de COOH en la MOD de ambas unidades de suelos (Leptosoles $r^2=0.4264$ y Vertisoles $r^2=0.8524$) es gradual conforme aumenta el número de años bajo riego. Las concentraciones en los diferentes tratamientos de los Vertisoles son diferentes con una $p < 0.001$; mientras que en la MOD de los Leptosoles las diferencias no son significativas ($p=0.138$); aunque sugiere la tendencia a aumentar. Por otro lado también se encontraron diferencias en la concentración de COOH dentro de la MOD de las diferentes unidades de suelo. La razón de cambio en la concentración de COOH en Leptosoles es de $0.009 \mu\text{mol}(+)\text{mgC}^{-1}\text{año}^{-1}$ esto hace necesario tener un gran número de años bajo riego con aguas residuales para ser capaces de medir estos incrementos. En el caso de la MOD de los Vertisoles la razón de cambio es 5 veces mayor ($0.052 \mu\text{mol}(+)\text{mgC}^{-1}\text{año}^{-1}$).

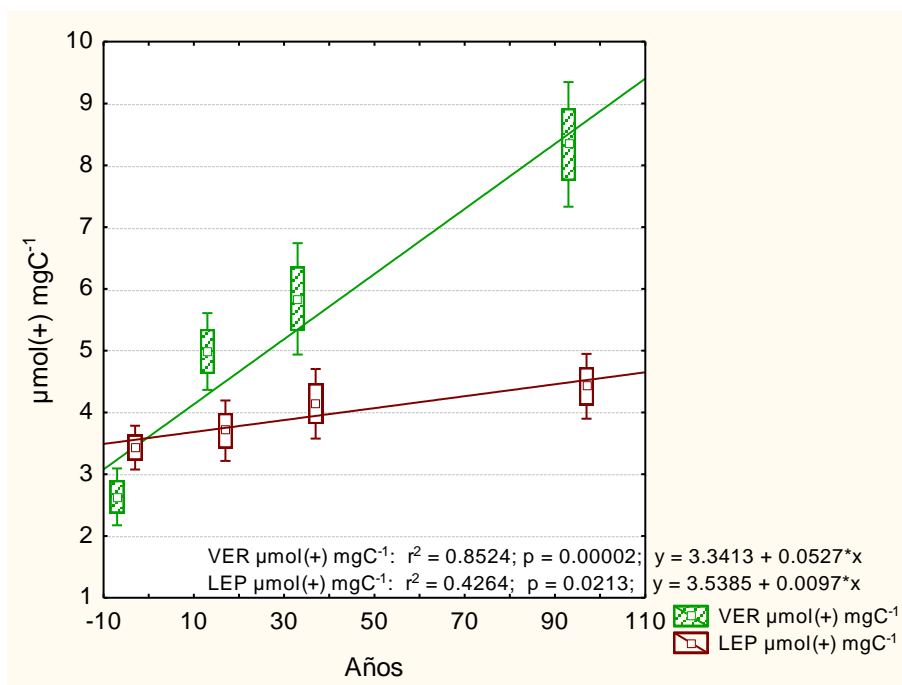


Figura 7. Concentración de COOH en $\mu\text{mol}(+)\text{mgC}^{-1}$ de la MOD proveniente de suelos con diferente número de años bajo riego con aguas residuales.

El uso de la espectrometría de infrarrojo no sólo es útil para conocer la presencia y concentración de los grupos funcionales de los compuestos de la MOD. También puede ser utilizada para conocer el ambiente estructural de los diferentes grupos funcionales. En este trabajo sólo se menciona el caso de los grupos carboxílicos. La gran polaridad de la unión C-O resulta en una gran actividad en la espectrometría de infrarrojo, debido a la cual se obtienen unas bandas de vibración intensas y características. La posición de la vibración de estiramiento asimétrica (asymmetric stretch vibration) del carboxilato, la cual se encuentra entre los 1540 y 1650 cm^{-1} , es un indicador del ambiente químico del grupo carboxílico (Hay & Myneni, 2007). Hay

& Myneni (2007) enumeran los factores de los cuales puede depender la energía de las bandas de absorción del carboxilato, entre los cuales están: (1) la densidad electrónica del carbón carboxílico resultante de la estructura molecular local, (2) los puentes de hidrógeno inter o intramoleculares que involucran a los oxígenos carboxílicos y/o al protón en el ácido carboxílico, (3) interacción con cationes metálicos y (4) el acoplamiento con otros modos vibracionales en la molécula.

La señal generada por el carboxilato está directamente relacionada con su estructura local, el ambiente químico y a su comportamiento químico haciendo necesario conocer el valor real de la frecuencia de la banda con la máxima absorción de energía. Para esto se usa de la segunda derivada, cuarta e incluso sexta derivada, de la intensidad de la señal respecto a la frecuencia. Con este procedimiento la frecuencia retiene el valor máximo de la banda original no importando qué derivada utilice (Grdadolnik, 2003). Después de sacar la segunda derivada en el rango de 1540-1650 cm^{-1} encontramos la posición de las diferentes bandas de absorción de energía; ésta nos permite conocer el ambiente estructural de los carboxilatos en la MOD de Leptosoles (Fig. 9) y Vertisoles (Fig. 10).

En la Figura 9 se puede observar que las diferentes bandas de absorción de energía para la MOD de Leptosoles tienen la misma posición y sólo varía un poco la intensidad de estas bandas. Esto muestra la similitud de los ambientes estructurales para los carboxilatos de la MOD de Leptosoles. La Figura 10 muestra una gran variedad de ambientes estructurales para el carboxilato en Vertisoles, al no coincidir la posición de las diferentes bandas de absorción de energía.



Figura 8. Segunda derivada de los espectros de IR en la región correspondiente a la vibración de estiramiento simetria de la MOD de Leptosoles.

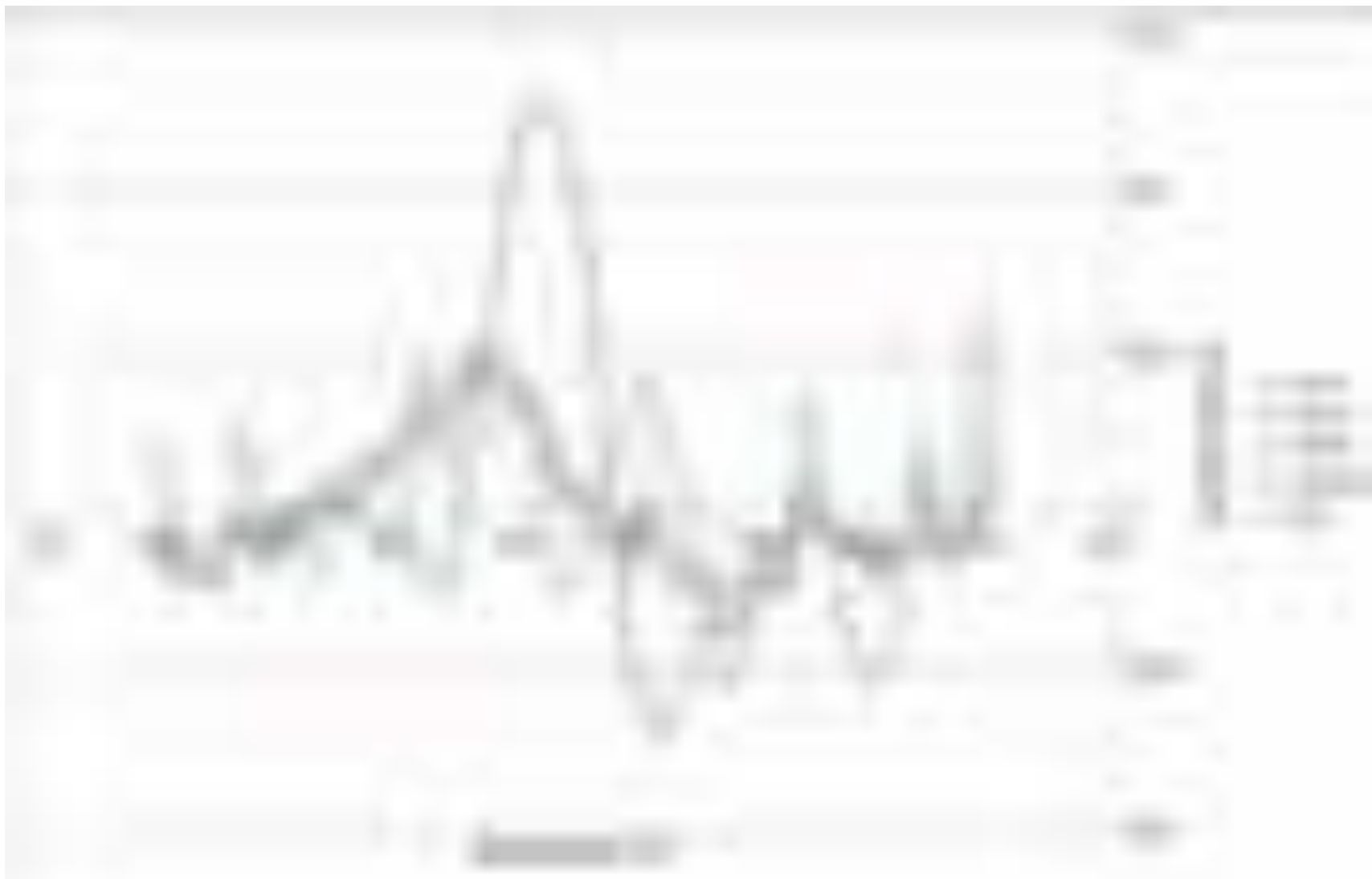


Figura 9. Segunda derivada de los espectros de IR en la región correspondiente a la vibración de estiramiento simetría de la MOD de Vertisoles.

5.6 Espectros de RMN

Los espectros de CPMAS de ^{13}C se dividieron en 9 regiones, las cuales corresponden al desplazamiento químico de núcleos de carbono con diferentes ambientes químicos. La descripción e integración del espectro se hará utilizando estas regiones. Las diferentes regiones corresponden a carbonos unidos a sílice (-15 – 5 ppm), carbonos alifáticos (5-53 ppm), metoxilos (53-63 ppm), alifáticos base de oxígeno (63-95 ppm), anoméricos (95-110 ppm), aromáticos (110-140 ppm), aromáticos base de oxígeno (140-160 ppm), carbonilos (160-185 ppm), aldehidos, cetonas (185-215 ppm).

5.6.1 Agua Residual

El espectro de CPMAS ^{13}C de los compuestos que conforman la MOD del agua residual se muestra en la figura 11. En este espectro se puede observar que en -0.5 ppm se encuentra la señal más intensa de los núcleos de carbono unidos a sílice. En la región del espectro donde resuenan los carbonos alifáticos la señal más intensa se localiza en 20.6 ppm. Este desplazamiento químico puede asignarse a metilos unidos a carbonos alifáticos terciarios. La señal más intensa en la región de los metoxilos se encuentra en 62.6 ppm, es decir, casi en el límite con la región de los alifáticos base. Éstos presentan la señal con mayor intensidad 70.6 ppm. La señal intensa de la región de los anoméricos se localiza en el desplazamiento químico de 105.8 ppm. Este desplazamiento químico se podría asignar a los carbonos aromáticos presentes en la lignina. La señal en 129.3 ppm es la señal más intensa en la región de los carbonos aromáticos; mientras que en la región de los aromáticos base de oxígeno está en 145.0 ppm. En la región de los carbonilos y cetonas presentan las señales más intensas en 171.0 y 194.1 ppm, respectivamente.

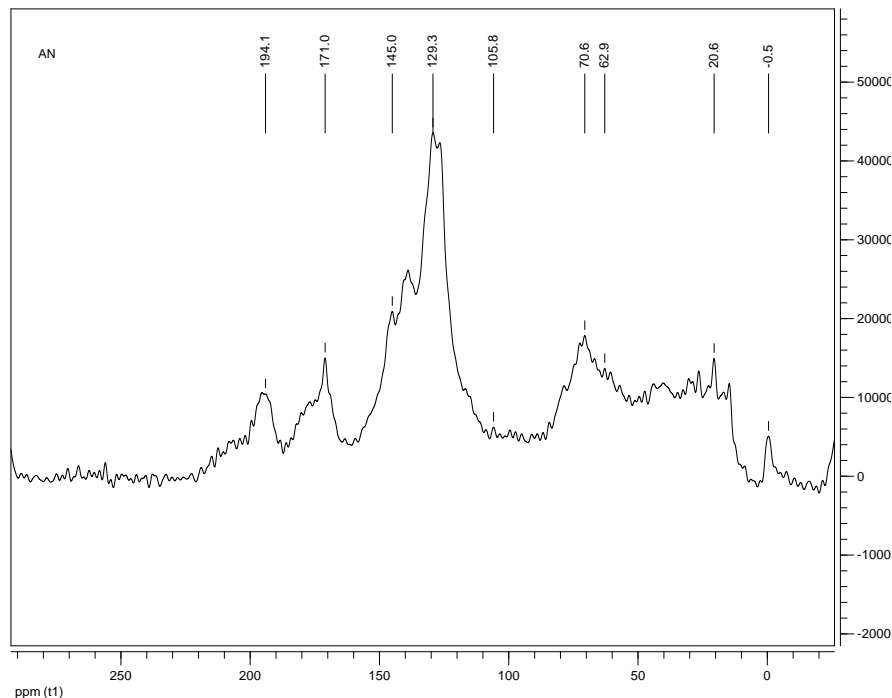


Figura 10. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD en el agua residual.

5.6.2 Leptosoles

El espectro CPMAS de ^{13}C de los compuestos que constituyen la materia orgánica del suelo en un Leptosol que no ha sido regado con aguas residuales se muestra en la Figura 12. En este espectro podemos encontrar una señal intensa en -0.1 ppm en la región de los carbonos unidos a sílice. En la región de los alifáticos encontramos dos señales intensas en desplazamientos químicos diferentes. Estos son 13.8 ppm correspondiente a metilos en cadenas alifáticas lineales y 39.9 ppm que pueden corresponder a CH_2 . En la región de los metoxilos encontramos la señal más intensa en 56.7 ppm, la cual podría asignarse a un carbono- α dentro de un polipéptido. La señal más intensa en la región en la que resuenan los carbonos alifáticos base de oxígeno se encuentra en 72.2 ppm; ésta podría corresponder a C_2 , C_3 y C_5 dentro de hexosas como la celulosa y hemicelulosa. En la región de los carbonos anoméricos encontramos la señal más intensa en 99.3 y 107.5 ppm. La señal en 107.5 ppm puede ser similar a la reportada para el C^1 de la celulosa II que es de 107.7 ppm. En la región del espectro correspondiente a los carbonos aromáticos hay tres señales muy intensas y se encuentran en 126.1, 128.6 y 130.1 ppm. Estas tres señales presentan la mayor intensidad en el espectro. El desplazamiento químico con la señal más intensa en la región de los aromáticos base de oxígeno es 143.2 ppm. En 170.7 y 174.8 ppm se encuentran las señales más intensas en la región de los aromáticos base de oxígeno. Este último podría ser el carbono de un grupo acetal de la hemicelulosa, ya que ese carbono tiene un desplazamiento de 175 ppm. Por último se encuentran dos señales intensas en la región de los carbonilos, 188.5 y 194.7 ppm.

El espectro de CPMAS ^{13}C de la MOD de Leptosol que ha sido regado por 20 años con aguas residuales se muestra en la Figura 13. En la región de los carbonos unidos a sílice encontramos que la señal en -0.1 es la más intensa en esa región. El desplazamiento químico en 13.6 ppm corresponde a metilos en cadenas lineales. En los límites de la región de metoxilos encontramos que la señal en 61.2 es la más intensa. En los carbonos base de oxígeno encontramos que la señal en 64 ppm es la más intensa. Este desplazamiento químico podría explicarse por la presencia de hexosas o pentosas dentro de la MOD del suelo. En los carbonos anoméricos encontramos que las señales más intensas en esta región están en 103.8 y 107.9 ppm. En el desplazamiento químico de 127.0 ppm se encuentra la señal más intensa de la región de los aromáticos; siendo esta señal la más intensa en todo el espectro. En 140.8 ppm se encuentra la señal más intensa de los aromáticos base de oxígeno. La señal que sobresale de la región de los carbonilos está en 170.8, mientras que en la región de las cetonas está en 191.9 ppm.

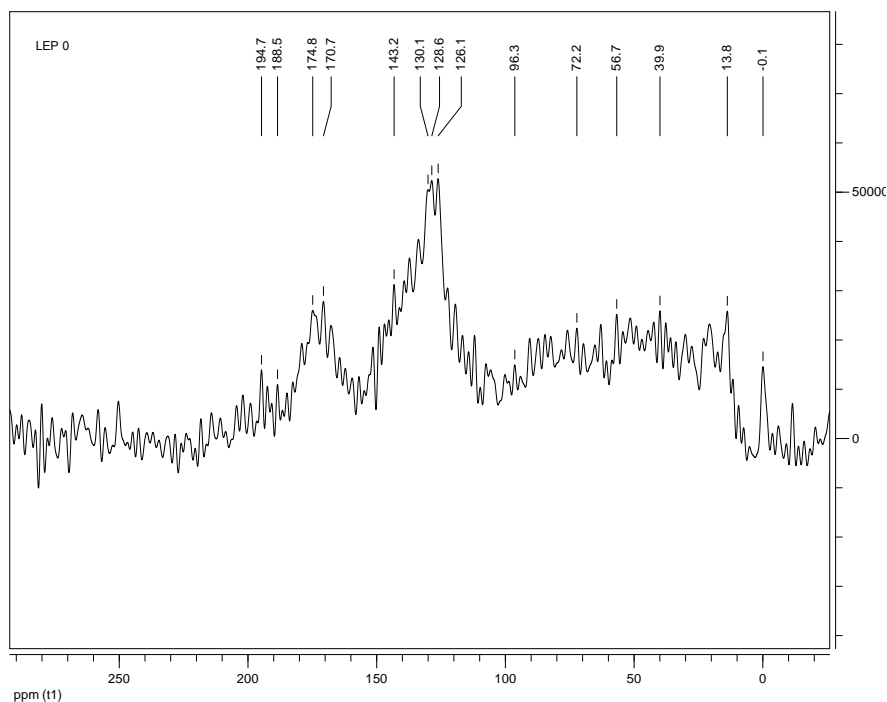


Figura 11. Espectro de CP-MAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol de temporal.

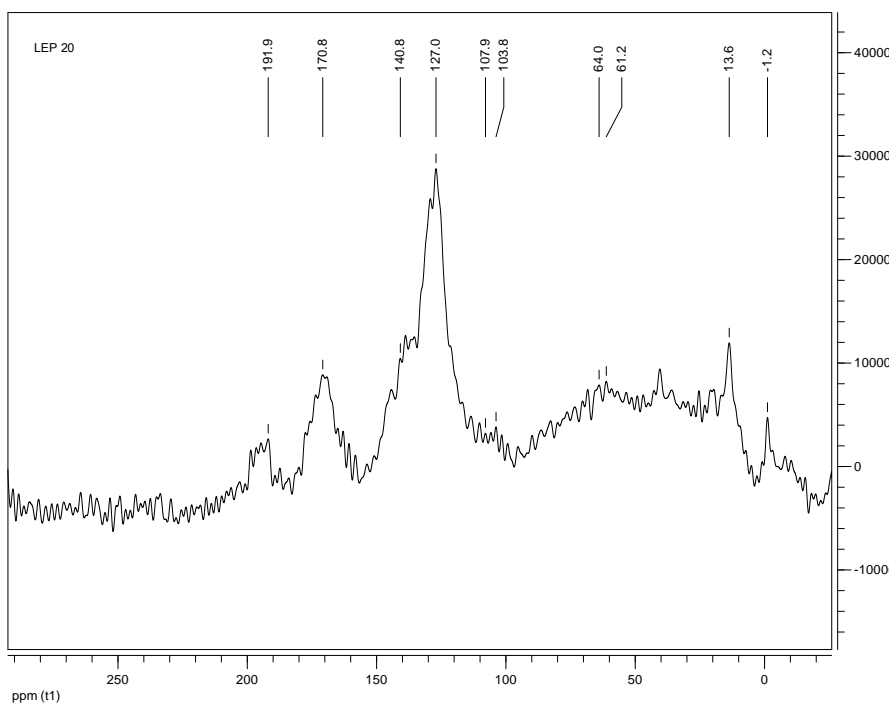


Figura 12. Espectro de CP-MAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol regado durante 20 años con aguas residuales.

En la MOD del Leptosol que ha sido regado durante 40 años con aguas residuales encontramos que la señal en -0.3 ppm es la más intensa de todo el espectro y se encuentra en la región de los carbonos unidos a sílice (Fig. 14). En los carbonos alifáticos encontramos que los

desplazamientos químicos con las mayores intensidades se encuentran localizados en 16.5 (metilos de cadenas alifáticas lineales) y 45.2 ppm. En los alifáticos base de oxígeno se encuentra una señal intensa en 64.9, que puede ser asignada a los grupos -CH(OH)- o CH₂-O-C generalmente dentro de carbohidratos. En los carbonos anoméricos sobresalen las señales en 99.5 y 103.9 ppm. Esta última puede corresponder al carbono O-C-O dentro de carbohidratos. En los carbonos aromáticos encontramos que la señal más sobresaliente está en 126.3 ppm y en los aromáticos base de oxígeno se encuentra en 141.1 ppm. En la región de los carbonilos encontramos que la señal en 169.2 es la más intensa. Al final del espectro encontramos la señal en 197.4 ppm.

Los compuestos que constituyen la MOD de un Leptosol regado por 100 años con aguas residuales se muestra en la Figura 15. La señal en -0.5 ppm corresponde a la mayor intensidad en la región de los carbonos unidos a sílice. En la región de los carbonos alifáticos se observan dos señales muy intensas en 20.7 y 39.8 ppm. En la región de los metoxilos encontramos que la señal más intensa se encuentra en 60.3 ppm. En 71.5 ppm se puede observar la señal más intensa de la región de los alifáticos base de oxígeno, la cual podría corresponder a carbonos CH en posición 2-5 en carbohidratos. En la región de los anoméricos encontramos que la señal más intensa está en 106.0 ppm y podría ser el C₁ de un polisacárido. En 127.0 ppm se puede observar la señal más intensa de los carbonos aromáticos y en 140.8 ppm de los aromáticos base de oxígeno. En los carbonilos encontramos dos señales intensas en 168.9 y 171.0 ppm. En la región de las cetonas encontramos la señal más intensa en 196.7 ppm.

Al integrar el área bajo el espectro en las diferentes regiones antes mencionadas (Fig. 16) encontramos que en los Leptosoles la proporción de los carbonos alifáticos y aromáticos tienen una distribución similar, entre 40 y 50%. Es importante señalar que en el caso del Leptosol regado por 40 años con aguas residuales los carbonos unidos a sílice representan alrededor del 10%. La integral de la región del espectro donde se pueden observar los núcleos de carbono unidos a sílice presenta un valor cercano a 10% para el Leptosol regado por 40 años con aguas residuales; mientras que en el Leptosol regado por 100 años el valor de esta integral es cercano a 5%. El grupo de núcleos de carbono que sugiere una tendencia son los aromáticos base de oxígeno. El valor de la integral en esta región incrementa al aumentar el número de años bajo riego con aguas residuales. En la región de los aromáticos se pueden observar desplazamientos químicos similares a los presentes en el agua residual, pero no son los de señales más intensas. Esto podría explicar que el incremento en esta sección del espectro es por la simple adición del agua residual. Pasa lo mismo con el desplazamiento químico en la región de los aromáticos. En las regiones restantes del espectro no se puede observar un comportamiento de enriquecimiento o disminución de algún núcleo de carbono.

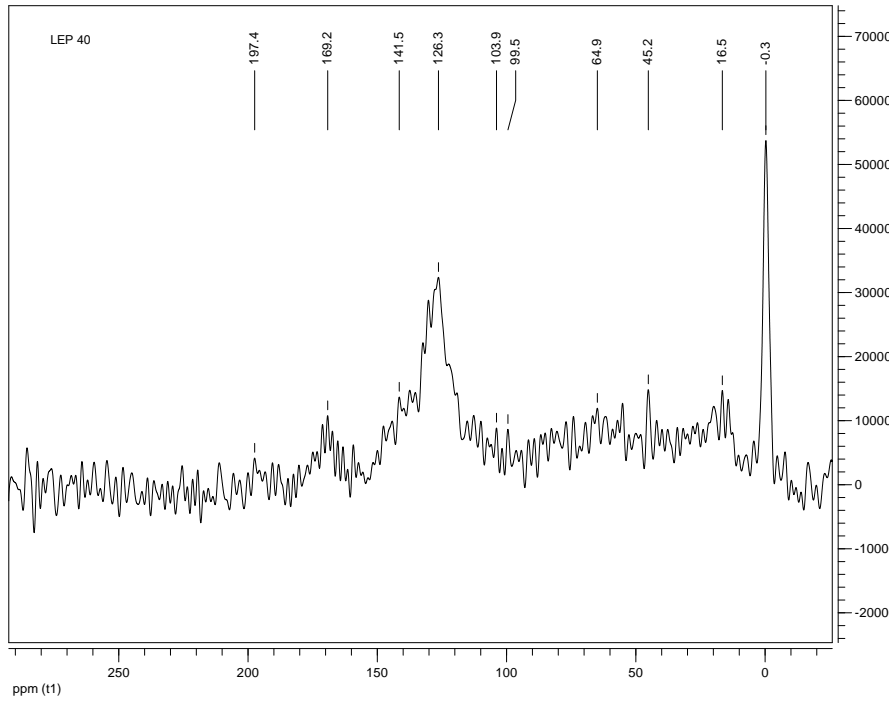


Figura 13. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol regado durante 40 años con aguas residuales.

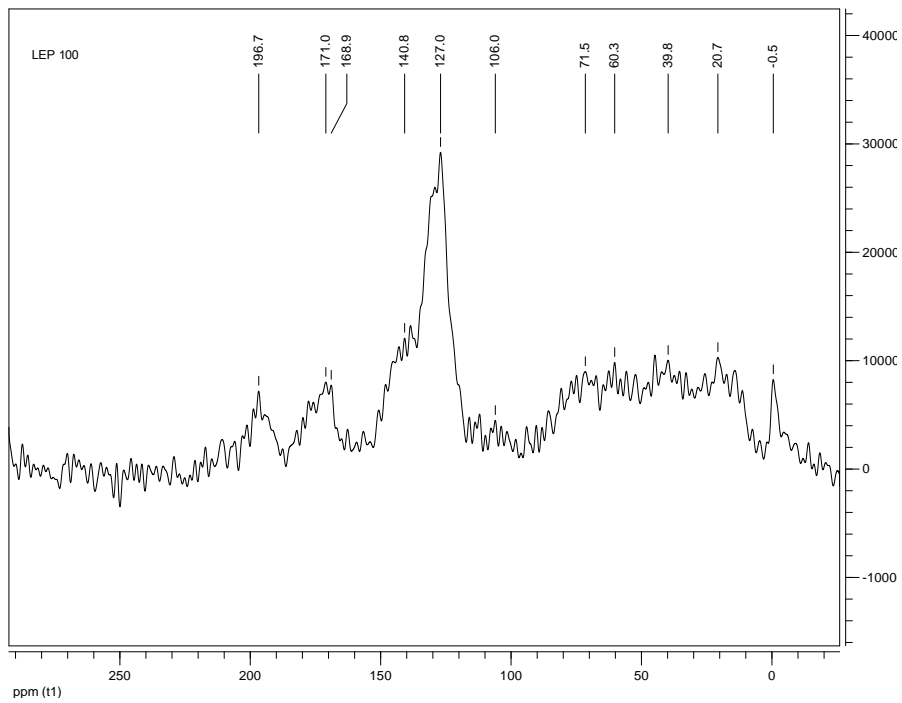


Figura 14. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Leptosol regado durante 100 años con aguas residuales.

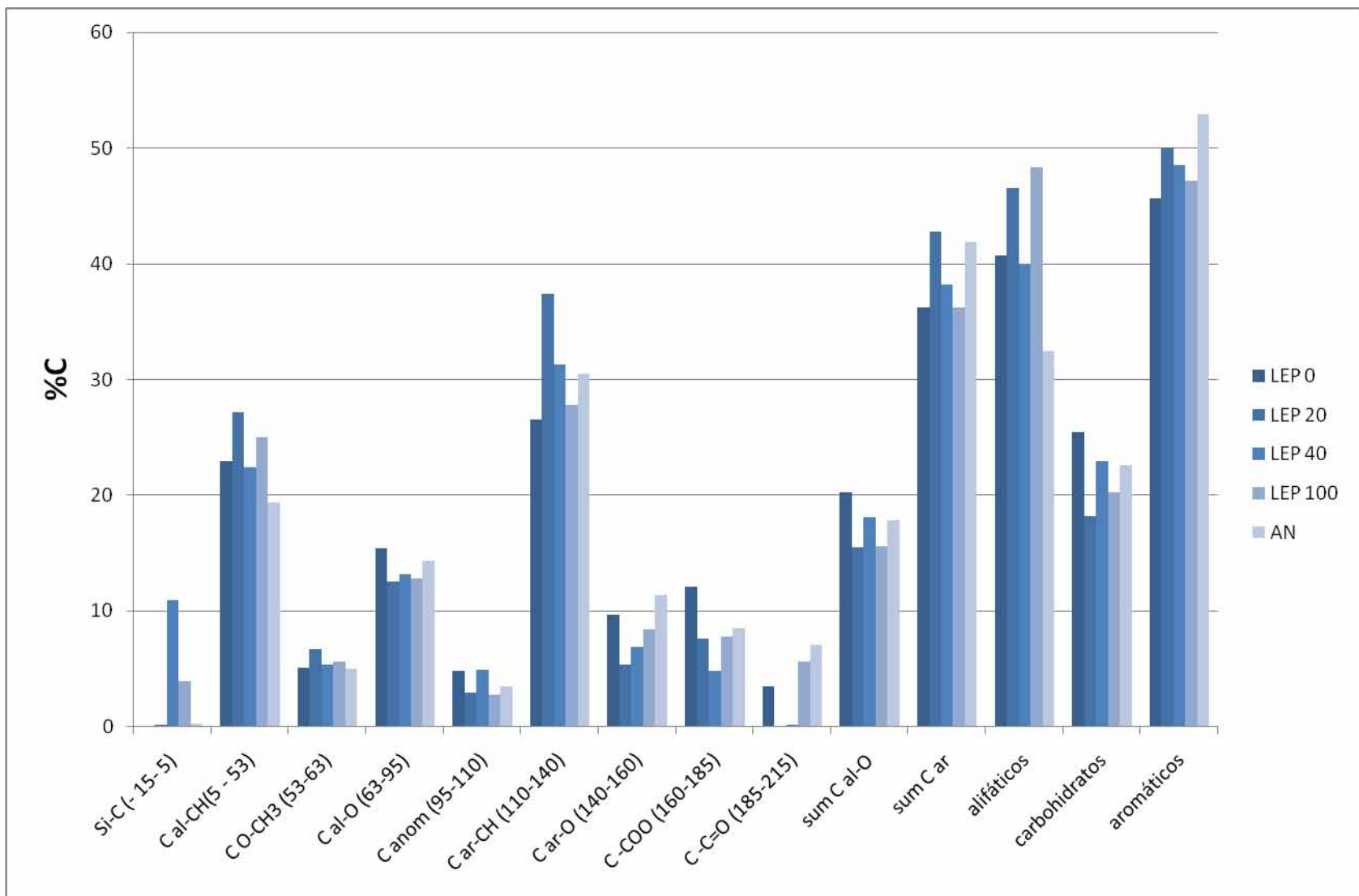


Figura 15. Resumen de las integrales de los espectros de CPMAS ^{13}C de los diferentes tratamientos en Leptosoles.

5.6.3 Vertisoles

En el espectro CPMAS ^{13}C de la MOD de un Vertisol que no ha sido regado con agua residual, sólo se pueden observar dos señales intensas en 127.2 y 130.0 ppm. Estas señales se encuentran en la región de los carbonos aromáticos base de oxígeno (Fig. 17). En el espectro de CPMAS de ^{13}C de los compuestos de MOD de un Vertisol que ha sido regado por 20 años con aguas residuales podemos observar que en el desplazamiento químico de -0.8 ppm (Fig. 18) se encuentra la señal más intensa de la región de carbonos unidos a sílice. En la región donde se observan los carbonos alifáticos se encuentran las señales 14.4 y 18.8 ppm como las más intensas en esta región. La señal en 14.4 corresponde a metilos en cadenas alifáticas lineales, mientras que la señal en 18.8 ppm podría asignarse a metilos unidos a carbonos alifáticos terciarios. El desplazamiento químico en 61.2 muestra la señal más intensa de la región de los metoxilos. Los carbonos alifáticos base de oxígeno con las señales más intensas se encuentran en 64.6 y 67.0 ppm. Ambos podrían asignarse a carbonos $\text{CH}_2(\text{OH})$ o al C_6 y C_5 de carbohidrato. En los carbonos anoméricos sobresale la señal en 108.0 ppm; este desplazamiento químico es similar al del C_1 en la celulosa II. Los desplazamientos químicos con la señal más intensa de carbonos aromáticos se encuentran en 127.2 y 130.7 ppm; mientras que en los aromáticos base de oxígeno está en 140.6 ppm. En los carbonilos se puede observar que en 167.9 y 172.8 ppm están las señales más intensas. Al final del espectro sobresalen las señales en 192.9 y 196.5 ppm correspondientes a las cetonas.

En la Figura 19 se muestra el espectro de CPMAS de ^{13}C de los compuestos que conforman la MOD del Vertisol regado por 40 años con aguas residuales. En la región de los carbonos unidos a sílice encontramos que el desplazamiento químico con la mayor intensidad se encuentra en -1.2 ppm. Las señales que sobresalen en la región de los carbonos alifáticos están en 20.6 y 26.4 ppm. Ambos podrían asignarse a carbonos alifáticos unidos a carbonos alifáticos terciarios; ya que éstos tienen un desplazamiento de 17-26 ppm. En la región de los metoxilos encontramos dos señales intensas localizadas en 53.5 y 55.4 ppm. Estos desplazamientos químicos pueden asignarse a $-\text{OCH}_3$ conectados directamente a estructuras similares a las ligninas y también podrían asignarse a grupos NCH. El carbono alifático base de oxígeno que presenta la mayor intensidad se encuentra en 76.8 ppm. En la región de los anoméricos se observa que las señales en 101.6 y 105.5 ppm son las más intensas. El desplazamiento de 105.5 ppm podría asignarse a unidades que constituyen a la lignina, al C_5 y C_6 de las unidades de guaiacyl y syringyl, respectivamente. El desplazamiento químico con la señal más intensa en los carbonos aromáticos se encuentra en 127.0 ppm y en los aromáticos base de oxígeno en 142.1 ppm. En la región de los carbonilos encontramos que las señales más intensas están en 170.4 y 173.3 ppm, mientras que en la región de los cetonas están en 193.2 y 196.1 ppm.

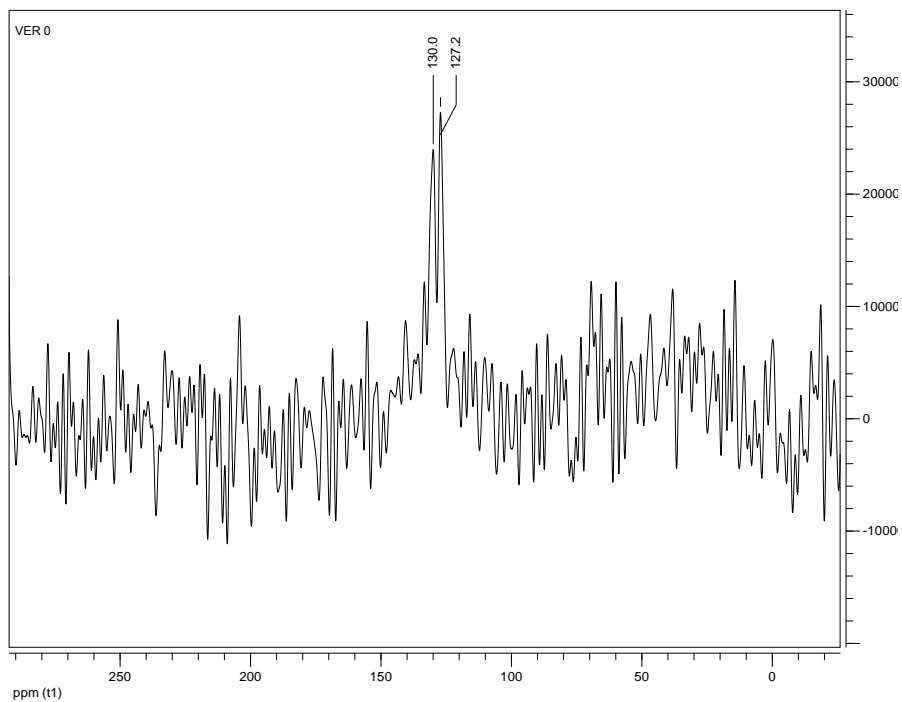


Figura 16. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol de temporal.

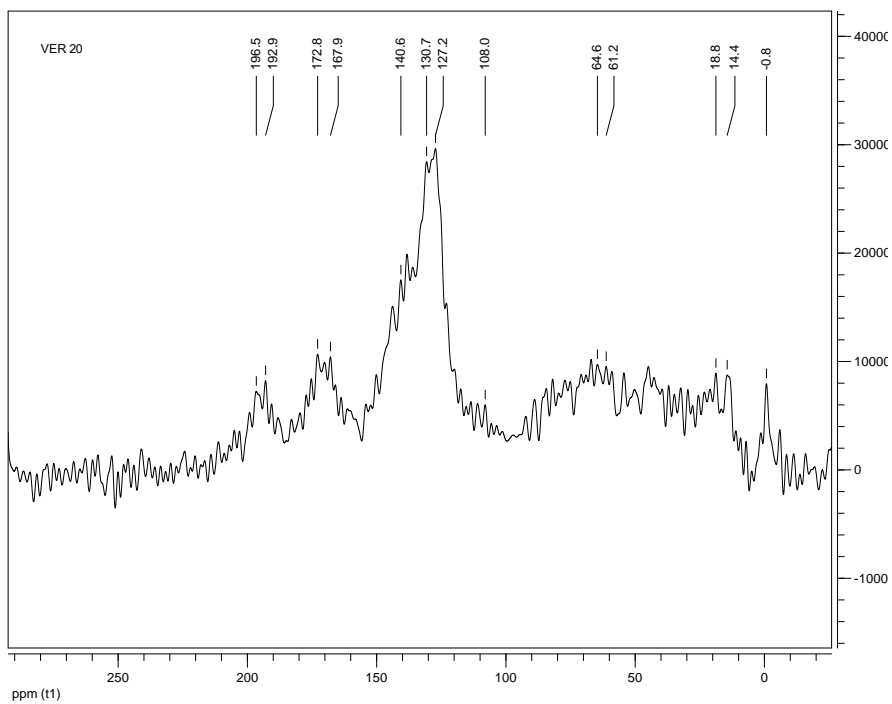


Figura 17. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol regado durante 20 años con aguas residuales.

En el espectro CPMAS ^{13}C de la MOD de un Vertisol regado por 100 años con aguas residuales (Fig. 20) encontramos una señal en el desplazamiento químico de -0.2 ppm. En la región de los alifáticos encontramos que las señales más intensas se encuentran en 40.9 y 43.3 ppm. El desplazamiento con la mayor intensidad en la región de los metoxilos se encuentra en 60.0 ppm, indicando la presencia de este grupo funcional unido a anillos aromáticos. El carbono alifático base de oxígeno que presenta la señal más intensa se encuentra en 76.8 ppm, que puede ser asignado a los grupos $-\text{CH}(\text{OH})-$ o $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}$ dentro de carbohidratos. Los carbonos anoméricos con las señales más intensas se encuentran en 103.8 y 105.7 ppm. En la región de los aromáticos se puede observar la señal más intensa del espectro localizada en 126.2 ppm, mientras que en los aromáticos base de oxígeno se observa en 146.4 ppm la señal más intensa en esta región. En el desplazamiento químico de 169.9 se localiza la señal más intensa de los carbonilos y en 192.1 y 194.4 ppm la correspondiente a las cetonas.

La Figura 21 muestra el resumen de las integrales de los diferentes núcleos de carbono de la MOD de los Vertisoles. La distribución relativa de los núcleos alifáticos ($\approx 25\%$) es menor a la distribución de los núcleos aromáticos ($\approx 30\%$). La distribución relativa de los núcleos de carbono unidos a sílice muestra una tendencia a disminuir al incrementar el número de años bajo riego con aguas residuales. Además se puede observar un aumento en la distribución relativa de los núcleos metoxilos, alifáticos base de oxígeno, anoméricos, aromáticos base de oxígeno y carbonilos al aumentar el número de años bajo riego con aguas residuales. También se observa un aumento en la distribución relativa de los núcleos de carbono provenientes de carbohidratos.

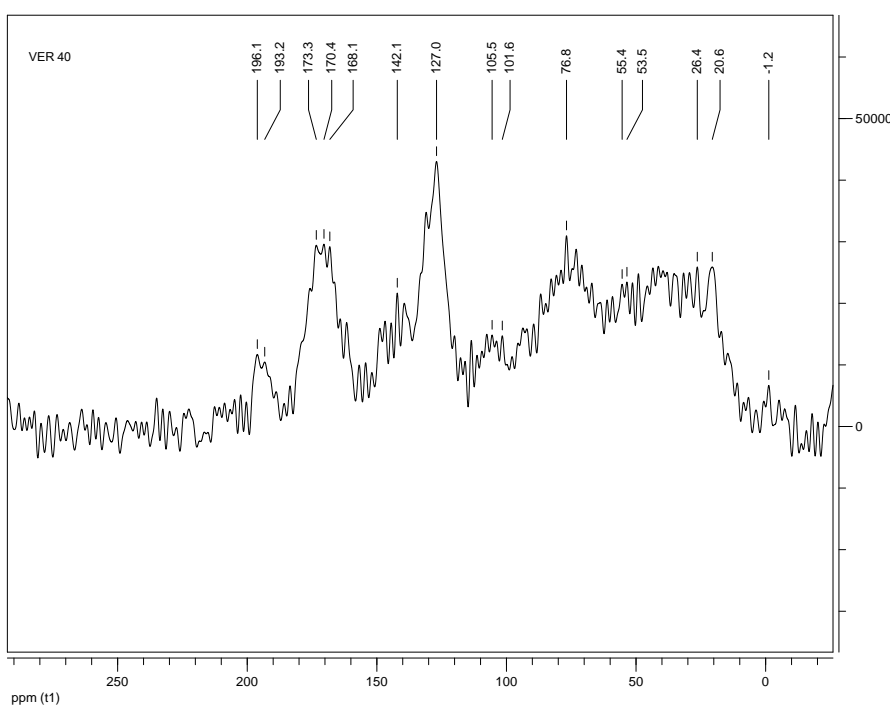


Figura 18. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol regado durante 40 años con aguas residuales.

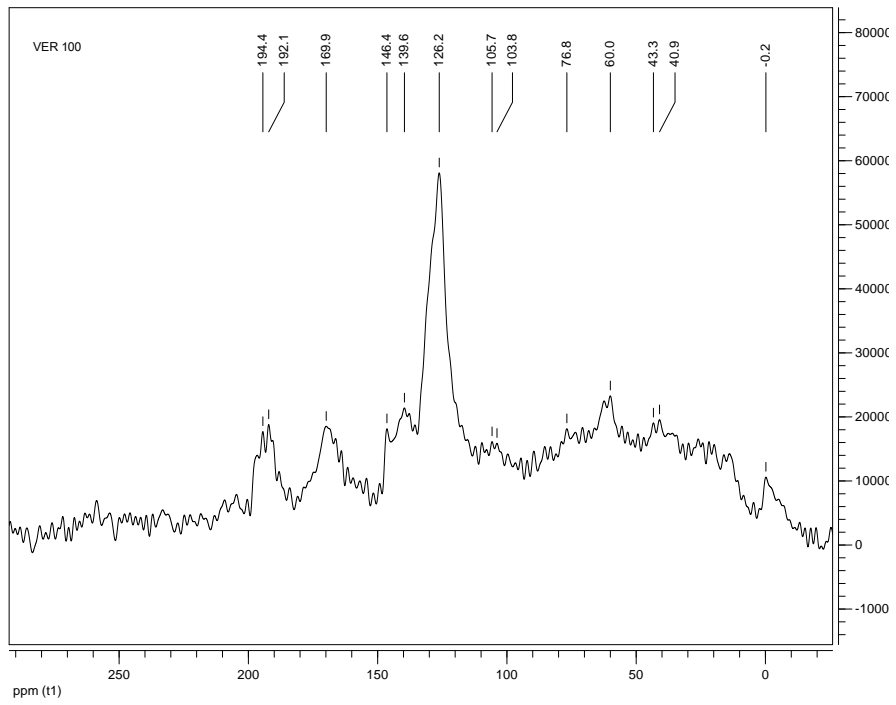


Figura 19. Espectro de CPMAS de ^{13}C de MOD de un Vertisol regado durante 100 años con aguas residuales.

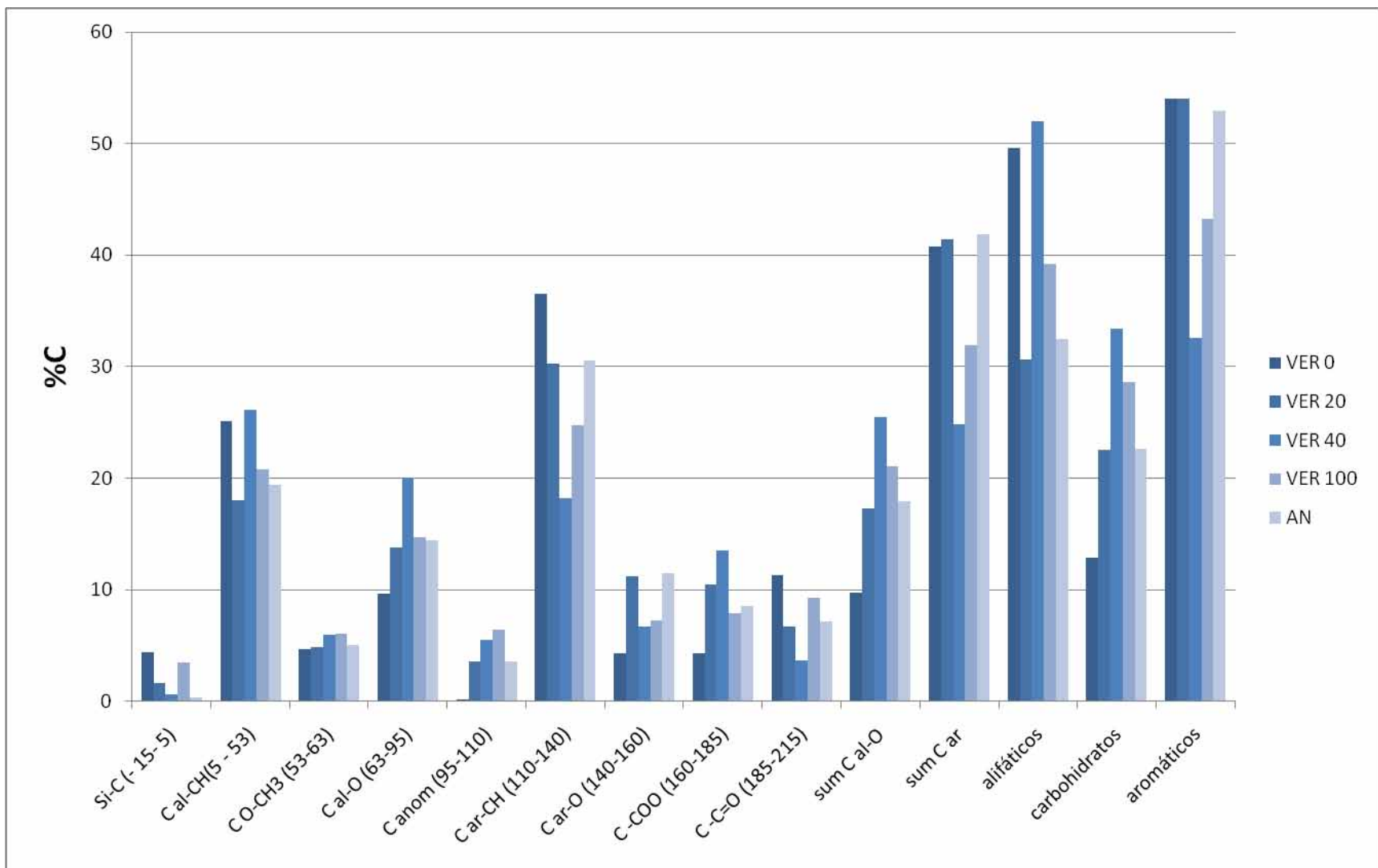


Figura 20. Resumen de las integrales de los espectros de CPMAS ¹³C de los diferentes tratamientos en Vertisoles

6 Discusión

6.1 Espectroscopía de ultravioleta

La relación de la absorbancia a 465 y 665 nm de la materia orgánica disuelta es ampliamente utilizada para su caracterización. Este cociente conocida como la relación E_4/E_6 está relacionada con el contenido de O ($r^2= 0.82$; $p=0.01$) y C ($r^2=-0.73$; $p=0.05$) de los compuestos orgánicos; se relaciona inversamente con el tamaño de la partícula ($r^2=-0.95$; $p=0.01$) y es independiente de la concentración de COD (Chen *et al.*, 1977). Este parámetro es especialmente sensible al valor del pH de la solución (Chen *et al.*, 1977). El efecto del pH en la medición de las muestras de este trabajo no es significativo dado que todas las soluciones presentaron un pH entre 7-8.

El valor en la MOD de los Leptosoles muestra una tendencia a disminuir teniendo el valor máximo de la relación E_4/E_6 en el Leptosol regado por 20 años (15) y un mínimo en el Leptosol regado por 100 años (5). Este comportamiento sugiere un incremento en el tamaño y peso molecular en los compuestos que conforman la MOD de los Leptosoles. Además también podría indicar que por efecto del riego con aguas residuales la MOD producida en los Leptosoles tiene una reactividad limitada, ya que los valores de E_4/E_6 , conforme avanza la cronosecuencia, son similares a los ácidos húmicos, compuestos con una menor reactividad que los ácidos fúlvicos (Rivero, 2004). La relación E_4/E_6 de la MOD de los Vertisoles regados con aguas residuales se establece en un valor promedio de 12 similar al valor reportado a los ácidos fúlvicos (Thomsen *et al.*, 2006); y en el Vertisol de temporal tiene un valor de 1. Esto sugiere que al introducir el riego con aguas residuales en los Vertisoles el tamaño molecular de los compuestos de la MOD disminuye. Esto puede ser favorecido por el incremento en la mineralización en suelos regados con aguas residuales (Lopera, 2005; Herre *et al.*, 2004). Además este proceso de mineralización, al introducir el riego con aguas residuales en esta unidad de suelo, produce compuestos más reactivos que los compuestos presentes en el Vertisol de temporal. Por último el tamaño molecular de la MOD en Vertisoles regados con aguas negras tiene un tamaño similar; dado que Chen *et al.* (1977) indican que compuestos con valores similares de E_4/E_6 tienen un peso y forma molecular similar. Mezclas con valores de E_4/E_6 bajos son compuestos de tamaño pequeño y probablemente son compuestos que han sobrevivido a la mineralización; esto puede coincidir con un enriquecimiento de compuestos con muchos núcleos aromáticos.

6.2 Análisis de grupos carboxílicos a partir de los espectros de infrarrojo.

Las propiedades químicas de compuestos orgánicos que conforman la MOD, en relación a la unión de cationes y al desarrollo de carga, depende del tipo y las cualidades de los grupos funcionales en estos compuestos. Un caso en particular son los grupos funcionales orgánicos ácidos, como los carboxílicos, asociados en la MOD (Lumsdon & Fraser, 2005). El riego con aguas residuales produce compuestos con mayor concentración de COOH dentro de la MOD. Esto es congruente con Sánchez (2006) quien encuentra las mismas tendencias para la materia orgánica extractable con agua (MOEA) de las mismas unidades de suelo. Estos resultados son congruentes con los obtenidos mediante la relación E_4/E_6 , dado que a medida que avanza la cronosecuencia en la MOD de los Vertisoles, donde aumentaba la relación E_4/E_6 , se encuentran compuestos más reactivos; esto se corrobora con un incremento en la concentración de los grupos COOH; mientras

que en la MOD de los Leptosoles, donde la relación E_4/E_6 disminuye encontramos compuestos con una reactividad similar.

Una explicación del aumento en la concentración de COOH en la MOD la proponen Ristori *et al.* (1992) y Wang & Xing (2005) quienes encontraron que al hacer reaccionar MOD con montmorillonita los compuestos alifáticos son adsorbidos sobre las superficies de este mineral, mientras que los compuestos aromáticos y con alto contenido grupos carboxílicos se mantienen en disolución, manteniendo a los compuestos con alto contenido de grupos carboxílicos dentro de la solución del suelo. También Specht *et al.* (2000) muestran que la adsorción de MOD sobre caolinita y montmorillonita está relacionada con el alto contenido de grupos carboxílicos y con compuestos con tamaño molecular bajo. De ser cierto esto el incremento en la concentración de COOH de la MOD se debe a la desorción de los compuestos aromáticos y con alto contenido de grupos carboxílicos adsorbidos en las superficies minerales.

La concentración de los COOH en los compuestos de la MOD es de gran importancia; pero, no sólo la concentración de estos grupos funcionales es necesaria para entender el comportamiento de la MOD en solución. La localización de estos grupos funcionales, dentro de los compuestos que constituyen la MOD, también es de suma importancia. En la MOD de los Leptosoles se encontró que el ambiente estructural de los COOH es el mismo en los diferentes tratamientos; como lo muestra la posición de las bandas de absorción de energía correspondiente a la vibración simétrica del carboxilato. Esto podría sugerir que la intensidad del proceso de transformación de la materia orgánica en los Leptosoles es tan grande que no importa la fuente de carbono, agua residual o residuos vegetales, se generan productos similares. Esto se ve reflejado en ambientes estructurales similares de los carboxilatos. En cambio el ambiente estructural de los carboxilatos en la MOD de los Vertisoles no presenta el mismo comportamiento, dado que muestra una gran diversidad en el ambiente estructural de sus carboxilatos. Esta diversidad puede deberse a la sorción de diferentes compuestos que contienen grupos carboxílicos sobre la superficie de las arcillas. Ácidos carboxílicos como el cítrico y oxálico son adsorbidos casi por completo por las partículas minerales del suelo, mientras que el ácido acético y benzoico no son adsorbidos (Strobel, 2001). Los compuestos sorbidos pueden desorberse a la solución del suelo y son la causa de la diversidad de los carboxilatos.

Lankes *et al.*, 2008 sugieren que los grupos carboxílicos se presentan en todos los componentes estructurales principales de materia orgánica del suelo: alifáticos, aromáticos y polisacáridos. Esto se cumple al encontrar que la posición de las bandas de absorción de energía de los carboxilatos de la MOD, de los Leptosoles y los Vertisoles, coinciden con las correspondientes al oxalato, malato, citrato, algunos amino ácidos (alanina, glicina, glutamato, astartato), algunos azúcares (D-galactato) y con los carboxilatos presentes en sustancias húmicas según Hay *et al.* (2007). El oxalato y el malato están involucrados dentro de la producción de energía como intermediarios del ciclo de los ácidos tricarboxílicos; mientras que malato, malonato y oxalato se encuentran en la célula para conservar el balance de cargas dentro de ella o para mantener el potencial osmótico de la célula (Jones, 1998). Los ácidos alifáticos de bajo peso molecular tienen una concentración dentro de la solución del suelo desde menos de $1 \mu\text{molL}^{-1}$ a 2mmolL^{-1} (Strobel, 2001). La concentración de estos ácidos alifáticos está correlacionada con la concentración del Carbono Orgánico Disuelto (COD) y constituye menos del 6% de él (Strobel *et al.*, 1999; Hess *et al.*, 2000). Hay *et al.* (2007) encuentran que los carboxilatos presentes en los ácidos húmicos se restringen a un pequeño rango centrado en 1578cm^{-1} . Esta región corresponde a los carboxilatos alifáticos α -sustituídos, ácidos alifáticos que contienen hidroxilos (D-lactato, gluconato), éteres/ésteres (metoxiacetato, acetoxiacetato), carboxilatos sustituidos en el

carbono- α , ácidos aromáticos como el salicilato (*ortho*-OH) y el furancarboxilato (*O*-heterociclo), concluyendo que los carboxilatos tienen un restringido número de ambientes estructurales. Algunos di y policarboxilatos como el malonato y su alqueno-sustituido y el diglicolato presentan bandas de absorción de energía alrededor de los 1578 cm^{-1} . También muestran que es posible la sustitución α -OH y α -éter es relativamente más abundante que la α -COOH. Finalmente, si estos grupos carboxilos son ambientes estructurales de carbonilos representativos en la MOD, ellos deben de tener puntos a partir de los cuales puedan unirse a moléculas más grades.

En las muestras de MOD de Leptosoles encontramos que el desplazamiento químico más intenso en la región de los carboxilos se encuentra entre 168.9-171.0 y 174.8 ppm. En la MOD de Vertisoles esta región se caracteriza por tener dos señales con la misma intensidad, en 167.9-170.4 y 172.8-173.3 ppm. De manera general la señal en 172 ppm puede asignarse a carbonos carbonilos/carboxilos en diferentes ambientes estructurales como hemicelulosa, amidas y polipeptidos (NC=O) (Keeler *et al.*, 2006; Mao *et al.*, 2007) o grupos carbonilos dentro de los amino ácidos (Lankes *et al.*, 2008). Por otro lado Mao *et al.* (2001) encontraron que estos grupos COO deben de estar cerca de protones de O-CH_n. Los grupos COOH, con los desplazamientos químicos alrededor de 170 y 173 ppm, se pueden encontrar en alquilos en sustitución α o β , siendo la sustitución más frecuente en la posición α (Deshmukh *et al.*, 2007). Este tipo de grupos carboxílicos constituyen entre el 70 y 80% de todos los grupos carboxílicos de la MOD (Deshmukh *et al.*, 2007). Mao *et al.*, 2003 al estudiar materia orgánica derivada de biosólidos encontró que los grupos COO/CON están cerca de los protones de los grupos OCH y CH₃; y que los grupos COO/CON pueden estar unidos a grupos O-alquilos. En este tipo de carboxilos, derivados de proteínas y péptidos, constituyen alrededor del 10% del total de los carboxilos dentro de la MOD (Deshmukh *et al.*, 2007). Por último algunos de los COO están unidos a los anillos aromáticos unidos o fusionados (Mao *et al.*, 2007); pero estos se encuentran en menor proporción (< 3%) (Deshmukh *et al.*, 2007).

En general los grupos carboxílicos son sitios de intercambio y junto con las aminas están involucradas en la formación de dímeros y/o el crecimiento de cadenas de diferentes biomoléculas. Es probable que involucre la formación de puentes por medio de grupos carboxílicos entre diferentes unidades para construir los compuestos de la MOD (Jansen *et al.*, 1996).

6.3 RNM de sólidos ¹³C

Todos los espectros de ¹³C de muestras de MOD presentan señal en el rango de las 0-28 ppm, correspondiente a los grupos CH₃ unidos a carbono; excepto en el correspondiente a la MOD proveniente de un Vertisol de temporal. Los desplazamientos con las señales más intensas en esta región están en 13.7, 13.6, 14,27 y 16.5, 20.7 en la MOD de los Leptosoles regados con agua residual por 0, 20, 40 y 100 años. En la medida de que aumenta el número de años bajo riego con agua residual, el desplazamiento químico de los metilos, con la mayor intensidad, se desplaza hacia mayores ppm. Este cambio podría ser por efecto directo de la adición de la MOD presente en el agua residual, dado que la MOD del agua residual presenta una gran abundancia de metilos con un desplazamiento de 20.5 ppm. El mismo comportamiento se repite en la MOD de Vertisoles; sólo que la señal alrededor de las 20 ppm es muy intensa a partir de los 40 años bajo riego. El metilo de una cadena alifática lineal puede aparecer en 15 ppm (Mao *et al.*, 2001), el desplazamiento químico de 20 ppm generalmente es asignado a grupos metilos terminales (Keeler *et al.*, 2006), también un metilo pegado a un anillo arílico aparece cerca de 20 ppm (Wilson *et al.*,

1983) y un metilo pegado a un carbono alifático terciario aparece en el rango de 17-26 ppm (Wu & Zilm, 1993). La señal alrededor de las 21 ppm puede ser asignada a las cadenas laterales de metilos dentro de polisacáridos (grupo N-acetil) (Lankes *et al.*, 2008). En la MOD del agua residual encontramos que los metilos pegados a carbono alifáticos terciarios son más abundantes, que los metilos dentro de cadenas alifáticas lineales, debido a que la señal a 20.5 y 26.5 ppm es mayor que la señal en 14.7 ppm. Esto es congruente con lo encontrado por Mao *et al.* (2001), quienes reportan que los grupos metilos parecen estar unidos a carbonos alifáticos y a alifáticos base de oxígeno (O-alquilo); pero no a carbonos aromáticos. El desplazamiento químico de 30 ppm generalmente es asignado a metileno en cadenas alifáticas y polipéptidos y a grupos CH₃ de grupos acetal pegado a estructuras alifáticas (Keeler *et al.*, 2006). En la MOD tanto de Leptosoles, Vertisoles y agua residual esta señal si aparece dentro de los espectros pero no es de gran intensidad.

Es posible detectar la presencia de cadenas de (CH₂)_n por la señal presente entre 27.45-33.0 ppm (Kögel-Knabner *et al.*, 1992; Hu *et al.*, 2000). Hu *et al.* (2000) identificaron y caracterizaron la presencia de micelas compuestas de cadenas de poli-metileno, cristalinas y amorfas en varias sustancias húmicas; modificando la idea de que la MOS fuera considerada amorfa. Las cadenas amorfas de poli-metileno se encuentran entre 27.45-31.7 ppm (Kögel-Knabner *et al.*, 1992) y las cadenas de poli-metileno cristalinas se encuentran entre las 31.7-33.0 ppm (Hu *et al.*, 2000). En el Leptosol de temporal y el regado por 20 años con agua residual se encontraron señales provenientes de las cadenas amorfas de (CH₂)_n en 30.0 y 31.4 ppm. En el Leptosol regado por 40 años con aguas residuales la señal de las cadenas (CH₂)_n amorfas (30.0 ppm) y crsitalinas (31.7 ppm) es similar. En el Leptosol regado por 100 años con agua residual encontramos que las cadenas cristalinas de (CH₂)_n a 32.9 ppm son más abundantes que las cadenas amorfas de (CH₂)_n. Esto indica que por efecto del riego con aguas residuales las cadenas cristalinas de (CH₂)_n se acumulan debido a que presentan una mayor resistencia a la mineralización y a que los microorganismos prefieren a los compuestos que tienen cadenas de (CH₂)_n amorfas. En la MOD de Vertisoles regados durante 20, 40 y 100 años con aguas residuales se encontraron ambos tipos de cadenas de (CH₂)_n, cristalinas y amorfas. Las cadenas amorfas de (CH₂)_n en los Leptosoles regados por 20, 40 y 100 años presentan un desplazamiento químico en 29.6, 29.4 y 29.7 ppm, respectivamente. Mientras que las cadenas cristalinas de (CH₂)_n se encuentran en desplazamientos químicos de 32.3, 31.7 y 31.9 ppm, para Vertisoles regados por 20, 40 y 100 años respectivamente. La señal tiene la misma intensidad, de los diferentes tipos de cadenas de (CH₂)_n, en la MOS de los Vertisoles sometidos al riego con aguas residuales. En el agua residual se encuentran cadenas amorfas de (CH₂)_n, ya que presentan un desplazamiento químico de 30.4 ppm. Las cadenas de (CH₂)_n cristalinas son casi inmóviles. Incluso pensando que las regiones cristalinas y amorfas tengan una estructura química similar, ellas exhiben desplazamientos químicos un poco diferentes debido a diferencias en su conformación (Hu *et al.*, 2000). En el estado cristalino todas las cadenas de (CH₂)_n son *trans*, mientras que en el estado amorfo, las cadenas tienen ambas conformaciones *trans* y *gauche*. Debido al efecto de *γ-gauche* la señal cristalina y amorfa aparece en diferente desplazamiento químico. Se ha reportado en la literatura la presencia de señales intensas entre 30-33 ppm, indicando la presencia de estos tipos de cadenas de (CH₂)_n en diferentes muestras de MOS. Sin embargo la naturaleza semi-cristalina de estos componentes no fue reconocida debido a que las características de estos dos picos, los correspondientes a cadenas cristalinas y amorfas, no están resueltos en el espectro.

Las largas cadenas alifáticas pueden agregarse para formar un dominio hidrofóbico además de contribuir en el incremento del tamaño molecular (Conte *et al.*, 2006). Los

componentes alifáticos pueden asociarse por sí mismos en medios acuosos por efectos hidrofóbicos que reducen la energía de solvatación de diferentes moléculas apolares en solución (Conte *et al.*, 2006), de ahí asume que esta estabilización termodinámica produce la estructura supra-molecular que produce un tamaño molecular grande (Conte *et al.*, 2006). Kögel-Knabner *et al.* (1992) investigando MOS proveniente de suelos forestales mediante el uso de RMN en estado sólido encontró que la señal de $(CH_2)_n$ en la cercanía de 30 ppm puede descomponerse en partes más rígidas y más móviles, y que la fracción rígida se incrementa con la profundidad de la cual proviene la muestra. En vista de los resultados mostrados por Hu *et al.* (2000) y Kögel-Knabner *et al.* (1992) es de esperarse que las partes más rígidas sean cristalinas, debido a que son más resistentes a la degradación y tienen un tiempo de residencia mayor que las cadenas amorfas. El origen del $(CH_2)_n$ componente puede derivar de biopolímeros alifáticos como cutina o suberina, presentes en las capas protectoras de las plantas superiores terrestres o de polímeros similares de la pared celular de algas (Hu *et al.*, 2000). Éstos compuestos conforman los lípidos en el suelo y están constituidos de ácidos grasos interstratificados enlazados con compuestos poliaromáticos o polialifáticos (Bernards *et al.*, 1998). A pesar de su baja concentración inicial en los organismos, el alto potencial de preservación como estructura resultará en su enriquecimiento selectivo durante la diagénesis (Kögel-Knabner *et al.*, 2000). Huang *et al.* (1999) mostraron que la descomposición-resistencia de los *n*-alcanos de la materia orgánica tiene una edad de radio carbono ~ 13000 años. Hu *et al.* (2000) proponen que la resistencia a la degradación, por lo menos parcialmente, se debe a la naturaleza semi-cristalina de las cadenas de poli-metileno. Esto las hace inaccesibles al ataque enzimático y más difícil de degradar que su contraparte amorfa. La presencia de cristales de poli-metileno puede contribuir a propiedades específicas del suelo ya que tienen un acceso más limitado a moléculas pequeñas que las regiones amorfas, por lo cual deben de tener diferente capacidad de absorción. Por otra parte, las regiones amorfas móviles de poli-metileno pueden proveer de sitios de adsorción a moléculas no polares, incrementando su afinidad a moléculas como el diclorobenceno y el naftaleno (Hu *et al.*, 2000). Debido a su excepcional estabilidad biológica, el componente cristalino de las cadenas de poli-metileno, debe servir como un “estándar interno” de la evolución de MOS (Hu *et al.*, 2000). La relativa acumulación de estructuras alquilo en el suelo probablemente es debido a un enriquecimiento in situ ocasionado por la descomposición de carbohidratos (Ahmad *et al.*, 2001). El componente C alquilo de la MOS es reportado como mayor en la fracción arcillosa (Ahmad *et al.*, 2001). La presencia de altos contenidos de C alquilo indica que la adsorción de MOS sobre la superficie de las arcillas minerales incrementa su estabilidad con estructuras altamente alifáticas (Skjemstad *et al.*, 1986).

Desplazamientos químicos con un valor alrededor de 55 ppm los podemos encontrar en la MOD de suelos con el mayor tiempo bajo riego con aguas residuales (Lep 40 y 100 y Ver 40 y 100). Esta región corresponde a los OCH_3 metoxilos. Las señales en esta región pueden indicar la presencia de ligninas dentro de la MOD; siempre y cuando estén acompañadas de señales de aromáticos base de oxígeno (150ppm)(Mao *et al.*, 2007). Esto sólo se observa en la MOD proveniente de Vertisoles regados por 20 y 40 años. Sin embargo su distribución no ha de ser muy extendida, ya que, la señal a 150 ppm no es la más intensa dentro de la región de los aromáticos base de oxígeno. El pico presente en 55ppm según Mao *et al.* (2001) en muestras de MOD corresponde a un grupo OCH_3 conectado directamente a un anillo aromático cerca de un carbono arílico protonado, en una estructura similar a la lignina: $C_{arom}H-C_{arom}-O-CH_3$; pero también puede corresponder a un grupo NCH (Mao *et al.*, 2003). Además la señal que se encuentra en 56 ppm podría indicar también la presencia de hemicelulosa (Kögel-Knabner, 2002). Este es el caso de la MOD del Leptosol que no ha sido regado con aguas residuales, dado que presenta una señal intensa en 56.1 ppm. La metabolización de estos compuestos contribuye a la formación de la

materia orgánica del suelo junto con los alquilos alifáticos y carbonilos. La señal presente en 57 ppm puede asignarse al C α de polipéptidos, (-C(O)-C*(R)H-NH-) $_n$ (Keeler *et al.*, 2006). Por último Mao *et al.* (2001) estiman que 1 de cada 3 grupos C-O aromáticos está unido a un grupo OCH $_3$.

Los grupos funcionales N-alquilos, O-alquilos generalmente son considerados estructuras lábiles dado que presentan una fácil degradación por diversos microorganismos. Los carbohidratos pueden identificarse por la señal en el rango de 65-85 ppm que puede ser asignada a los grupos -CH(OH)- o CH $_2$ -O-C, por la señal en 60 ppm atribuida a los grupos CH $_2$ (OH) de carbohidratos (Mao *et al.*, 2001); y por el carbono anomérico que presentan un pico entre 100-105 ppm (O-C-O). En la MOD analizada en este trabajo se pudieron observar señales en los diversos desplazamientos químicos dentro de estos rangos de resonancia. Indicando la presencia de estos compuestos dentro de la MOD de los suelos. Mao *et al.* (2001) sugiere que la mayoría de los carbonos alifáticos base de oxígeno estén predominantemente dentro de carbohidratos; los cuales comprenden entre el 5-25% de la MOS (Stevenson, 1994). Los carbonos anoméricos presentes en la MOD pueden derivarse de múltiples compuestos; por ejemplo, la señal a 64 ppm es causada por el C6-hexosa o C5-pentosa (Kögel-Knabner, 2002), señal que se encuentra en los espectros de ^{13}C de Lep 20, Lep 40, Ver 20 y Ver 40. Fischer *et al.* (2007), encontraron que el 29.9% de los carbohidratos presentes en la solución de suelo corresponden a glucosa. Davies *et al.* (2002) encontraron que la señal dentro del rango de 64-66 ppm corresponde al C6 de la celulosa I. La señal presente en 72 ppm corresponde a carbonos (CH) en posición 2-5 de carbohidratos (Keeler *et al.*, 2006). La señal a 72 ppm puede corresponder al C2, C3 y C5 en hexosas (celulosas y hemicelulosas), pero también al C2 y C3 en pentosas (en hemicelulosa) (Kögel-Knabner, 2002). Mao *et al.* (2001) encontraron dos tipos de grupos anoméricos, acetal protonado O-CHR-O (99 ppm), cetona no protonado, y O-CRR'-O (108 ppm) (Wilson *et al.*, 1983). El desplazamiento químico de 107.7 se asigna al C1 de la celulosa II (Davies *et al.*, 2002), como en el caso de la MOD del Leptosol que no ha sido regado. La señal a 102.3 ppm se asigna tentativamente al C1 de manosa en la galacto-glucomanona (Davies *et al.*, 2002). El carbono anomérico en un fragmento de glucosa tiene un desplazamiento químico alrededor de 104 ppm, el valor exacto de su desplazamiento depende de la siguiente unidad de azúcar a la cual este unido (Keeler *et al.*, 2006). El C2 de las estructuras de lignina guaiacyl y la syringyl y el C6 de las unidades de syringyl tienen un desplazamiento químico de 105 ppm (Keeler *et al.*, 2006). El pico en 108 también podría corresponder a taninos (Mao *et al.*, 2001). Las estructuras derivadas de taninos, las cuales contienen carbonos aromáticos no-protonados, pueden resonar o presentan señal a las 105 ppm (Mao *et al.*, 2001)

Durante el proceso de descomposición el carbono O-alquilo tiende a decrecer y la proporción de C-alquilo tiende a incrementar (Baldock *et al.*, 1997). En general la concentración de los grupos N-alkilos y O-alkilos suman alrededor del 10% de la materia orgánica disuelta del suelo, esta fracción está constituida de carbohidratos (2.41 μmolL^{-1}), amino ácidos (8.18 μmolL^{-1}) y ácidos carboxílicos (Strobel, 2001; Fischer *et al.*, 2007). La señal que se distingue en 105 ppm es característica del carbono anomérico C1 de polisacáridos en un enlace glicosídico (Kögel-Knabner, 2002). El efecto del riego con aguas residuales en este grupo de núcleos de carbono comienza a ser notorio en la MOD del Leptosol regado por 100 años y en la MOD de los Vertisoles regados por 40 y 100 años. Esto debido a que la señal más intensa generada por los carbonos anoméricos se localiza en entre 105.7 y 106.0 ppm en las muestras de MOD provenientes de suelo, mientras que en el agua residual se encuentra en 105.8, encontrando el mismo comportamiento que en el caso de los núcleos provenientes de metoxilos.

Los carbohidratos forman la fracción hidrofóbica de la MOD que está compuesta por una estructura polimérica de carbohidratos unidos covalentemente (Chefez *et al.*, 2006). La

abundancia de sistemas similares a los carbohidratos aparentemente decrecen con el decremento del tamaño molecular (Conte *et al.*, 2006). Los compuestos con una alta concentración de N-alkyls, O-alkyls y acetals (provenientes de carbohidratos) representan un sustrato más fácilmente degradables o más vulnerables a la degradación microbiana (Kögel-Knabner, 2002; Sjögersten *et al.*, 2003). La mayoría de los carbohidratos derivados de plantas, que contienen núcleos O-alkilos, son degradados preferentemente en el suelo (Hopkins *et al.*, 1997), mientras que los compuestos más recalcitrantes comienzan a ser estabilizados y pueden persistir en el suelo por muchos miles de años (Wang & Chang, 2002). La degradación de estos y otros compuestos de C incrementan la concentración de los compuestos alquilos, formados como productos metabólicos de organismos degradadores y/o a través de la transformación de las estructuras O-alquilos originales a formas más recalcitrantes (Hopkins, *et al.*, 1997). Esto podría hacer útil la relación alquilos/O-alquilos como un indicador de humificación o degradación. Los amino ácidos que se encuentran dentro de la solución del suelo son alanina (14.4%), glicina (13.4%), ácido glutámico (9.9%), serina (9.4%) y leucina (9.3%) (Fischer *et al.*, 2007). Los amino azúcares como la galactosamina y glucosamina forman el 10.8 % (Fischer *et al.*, 2007). La materia orgánica del suelo puede contener proteínas que reflejen la composición proteínica de las células presentes en el suelo; es por eso que las categorías de proteínas más abundantes dentro de la materia orgánica del suelo son las encargadas de la síntesis de proteínas y las enzimas metabólicas (Schulze, 2005). Diferentes elementos estructurales de la lignina ocurren en la región de los O-alquilos (Kögel-Knabner, 2002).

Los desplazamientos químicos que se encuentran dentro de la región de los aromáticos se pueden agrupar en taninos, ligninas, y algunos residuos como la cutina y la suberina, (Sjögersten *et al.*, 2003). Los carbonos aromáticos protonados y no-protonados no unidos a oxígeno aparecen en el rango de 110-135 ppm. Dos tipos de carbonos aromáticos protonados de la MOD se observan cerca de 117 y 127 ppm (Mao *et al.*, 2001); siendo los carbonos aromáticos localizados alrededor de 127 ppm los que encontramos en la MOD de suelos y pueden atribuirse a la presencia de lignina. En la MOD del agua residual y la proveniente del Vertisol de temporal y el regado por 20 años se encontró una señal alrededor de 130 ppm; ésta puede ser producida por cadenas aromáticas laterales de polipéptidos (Keeler *et al.*, 2006); por otro lado ese pico principal podría corresponder a carbonos aromáticos no-protonados que no están unidos a oxígeno, ya que éstos pueden encontrarse en 131 ppm (Mao *et al.*, 2001). Las estructuras aromáticas son más rígidas que las estructuras alifáticas; además pueden ser más resistentes a la oxidación que las estructuras alifáticas debido a la estabilización mesomérica (Schaumann, 2006). Esta fracción es importante dado que la hidrofobicidad de la MOD generalmente se origina por el dominio aromático y alquilo de sus componentes; mientras que Murphy & Zachara (1995) la consideran como el dominio más hidrofóbico y son los sitios más energéticos y de uniones más fuertes.

El desplazamiento químico de 150 ppm frecuentemente es identificado con carbonos base de oxígeno dentro de estructuras aromáticas los cuales incluyen los grupos C-OCH₃ y C-OH (Keeler *et al.*, 2006), los grupos fenólicos y ether aromáticos (Mao *et al.*, 2001) y la presencia de carbonos aromáticos presentes en ligninas (Kögel-Knabner, 2002). En la MOD proveniente de suelos encontramos que el desplazamiento con la señal más intensa se encuentra alrededor de las 141 ppm. Sólo la MOD del Vertisol regado por 100 años presenta la máxima intensidad en 146.4, el cual tiene una gran similitud con el encontrado en la MOD del agua residual (145.0 ppm). La señal de grupos fenólicos en a 148 ppm y 153 ppm son frecuentemente encontradas en ligninas de angiospermas (Gil & Pascoal Neto, 1999). En todos los espectros de MOD se puede observar una señal alrededor de los 150 ppm, esto sugiere la presencia de ligninas dentro de esta colección de compuestos orgánicos. La lignina es una macro-molécula tri-dimensional constituida de unidades

de fenil-propano; formada por polimerización aleatoria de estas unidades (Kögel-Knabner, 2002). Después de los polisacáridos la lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza y contribuye en gran medida a la acumulación de biomasa terrestre (Kögel-Knabner, 2002). La persistencia de las ligninas dentro de la MOS se debe a que es un compuesto resistente a la rápida descomposición microbiana; sólo un grupo reducido de hongos descomponen ligninas hasta CO₂ (Kögel-Knabner, 2002). Estos compuestos requieren de sistemas enzimáticos más especializados y generalmente son metabolizados en estadios tardíos por un número reducido de microorganismos como los lignolíticos (Sjögersten *et al.*, 2003). La mayoría de los organismos inducen cambios estructurales en las ligninas; pero no son capaces de realizar la mineralización completa de ellas (Kögel-Knabner, 2002). La descomposición de la lignina es un proceso oxidativo y no se descomponen bajo condiciones anaeróbicas (Kirk and Farrell, 1987). Durante su biodegradación se introducen grupos carboxilos dentro de la molécula. Los taninos son estructuras aromáticas provenientes de materiales vegetales que resuenan en la región de los aromáticos y carbohidratos. Estos son importantes entradas para la materia orgánica del suelo (Sjögersten *et al.*, 2003). La cutina es una macromolécula que proviene de la cutícula de las plantas la cual posee un bajo peso molecular similar al de las grasas; es un polímero condensado de ácidos grasos dihidroxi, trihidroxi y epoxy; con una cadena de 16 y 18 carbonos de longitud (C₁₆ y C₁₈) (Kögel-Knabner, 2002). En el grupo C₁₆, el ácido dihidroxi-palmitico domina y en el grupo C₁₈ el ácido oleico y el hidroxioleico dominan. Estas unidades están unidas por enlaces éster y éter (Kolattukudy, 1981). La suberina es un componente de la pared celular y compone la superficie de la peridermis de partes aéreas y subterráneas de las plantas (Kögel-Knabner, 2002). La suberina está compuesto de monómeros con cadena de 20 a 30 carbonos (C₂₀-C₃₀), en particular 1-alcanol, ácidos grasos y ácido α,ω dioico con cadenas C₁₆ o C₁₈.

6.4 Perspectivas

6.4.1 Contaminantes orgánicos.

La interacción entre contaminantes orgánicos problemáticos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, pesticidas y herbicidas con la MOS ha sido el enfoque de diversos estudios por más de cuatro décadas. La biodisponibilidad, toxicidad, persistencia, destino y transporte de estas moléculas orgánicas en el suelos está fuertemente afectada por la adsorción a la fase sólida y soluble de la materia orgánica del suelo (Smernick, 2005; Simpson, 2006). Sin embargo, el mecanismo preciso de incorporación a la MOS es escasamente entendido, y por lo tanto un término inespecífico como sorción es usado para describir el movimiento del contaminante hacia la fase acuosa del suelo. El uso de la palabra “sorción” implica que uno o más de los procesos de incorporación están ocurriendo e incluyen adsorción, absorción y partición (notando que el termino absorción y partición frecuentemente suele usarse de manera indistinta para describir el mismo proceso).

La materia orgánica es el adsorbente más importante de compuestos orgánicos hidrofóbicos no iónicos. En particular la MOD se sabe que puede modificar el comportamiento de los compuestos orgánicos no solubles en agua (Silke *et al.*, 2004); aunque el papel que desempeña en la sorción y transporte de estos compuestos orgánicos no se ha entendido completamente (Chefez *et al.*, 2006). Hantcher *et al.* (1993) observó una unión enzimáticamente mediada, para la formación de una unión covalente, entre el 2,4-diclorofenol y los ácidos fúlvicos. En esta investigación también reportan la formación de uniones C-O y C-C entre los compuestos de 2,4-diclorofenol, marcados con ¹³C, y los ácidos húmicos. La interacción entre acenaftaleno y ácidos

húmicos se lleva a cabo mediante interacciones estrictamente no covalentes que ocurren dentro de la fracción hidrofóbica de dichos ácidos (Nanny *et al.*, 1997). La interacción de los compuestos orgánicos como la atrazina se da por efecto de interacciones sorbente-sorbato no específicas dado que adsorbentes con algún contenido de grupos carboxílicos presentan un potencial de sorción bajo (Chefez *et al.*, 2006).

El empleo de diferentes fracciones químicas de la MOS en estudios de adsorción de contaminantes ha producido muchas relaciones empíricas entre el comportamiento en la adsorción del contaminante y la estructura de la MOS (Simpson, 2006). Numerosas investigaciones han hecho la hipótesis que la matriz de la MOS está constituida de varios compuestos que contiene varios dominios con diferentes propiedades de adsorción. Hay un interés particular en la identificación de los componentes o dominios que generan la fuerte adsorción sobre la MOS. Existen reportes de que la capacidad de absorber compuestos orgánicos está correlacionada negativamente con ciertos indicadores de polaridad de la MOS derivados de diferentes relaciones entre los núcleos de carbono presentes en la MOS. Por ejemplo, Garbarini & Lion (1986) reportan que la sorción de tolueno y tricloroetileno a los ácidos húmicos y fúlvicos y a las huminas no puede ser explicado únicamente por el contenido de carbono. Ellos proponen que los grupos funcionales que contienen oxígeno proveen una predicción más precisa de su comportamiento. De ahí que se haya generado, o generalizado, la hipótesis de que un alto contenido de grupos carboxílicos y altos valores de acidez total conducen a un incremento en la adsorción de compuestos como la atrazina debido a la formación de puentes de hidrogeno (Chefez *et al.*, 2006); aunque, dicha hipótesis no siempre se cumple (Chefez *et al.*, 2006). Kike *et al.* (1999) propone un indicador de grupos funcionales polares, la suma de carbohidratos y carbonilos (ésteres y amidas), de la MOS para explicar las diferencias en la capacidad de absorción de tetracloruros. Encontrando que el coeficiente de partición estuvo pobremente correlacionado con el indicador de polaridad. Ellos concluyeron que la aromaticidad y alifaticidad de la MOS son malos indicadores para la sorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos no iónicos. Los componentes similares a los ácidos grasos y alcanos interactúan, probablemente, mediante puentes de hidrógeno con los contaminantes orgánicos no iónicos (Ahmad *et al.*, 2001). Sin embargo se ha reportado una correlación positiva entre la capacidad de absorción de los compuestos orgánicos hidrofóbicos no iónicos y la aromaticidad de la MOS (Chin *et al.*, 1997; Perminova *et al.*, 1999; Smernick, 2005) como en el caso del pireno (Gauthier *et al.*, 1987), naftaleno, fenantreno, benzofenonón (Smernick, 2005); aunque existan trabajos que muestren lo contrario para el caso del fenantreno (Chefez *et al.*, 2000; Mao *et al.*, 2002). Mao *et al.* (2002) encontraron una correlación positiva al relacionar la fracción de cadenas amorfas de poli-metileno y el coeficiente de actividad entre la MOS y el fenantreno. El 20-50% de todos los segmentos alifáticos no polares están asociados con cadenas de poli-metileno y son las responsables de dicha correlación. En contraste la correlación entre la capacidad del fenantreno y la aromaticidad o polaridad del adsorbente fue insignificante. Los resultados encontrados por Mao *et al.* (2002) contradicen la hipótesis de que la adsorción de compuestos hidrofóbicos no iónicos se lleva a cabo en el dominio aromático. La aparente contradicción en los diferentes estudios que consideran a componentes como la aromaticidad y la alifaticidad responsables de la adsorción de los compuestos orgánicos hidrofóbicos no iónicos puede ser de hecho compatibles. La influencia de ambos componentes pueden reflejar la compleja estructura de la MOS y conduce al comportamiento no lineal en la adsorción de estos compuestos (Mao *et al.*, 2002). Simpson (2003) encontró que el incremento en el coeficiente de distribución del fenantreno no puede ser atribuido a un grupo estructural específico (aromaticidad vs alifaticidad), conduciendo a la conclusión de que no deben usarse solamente las características

estructurales para predecir el comportamiento de los diferentes contaminantes debido a diversos factores, como la accesibilidad a los sitios de intercambio que están involucrados (Simpson, 2003).

Una aproximación para conocer las interacciones de la materia orgánica del suelo con algún compuesto orgánico es determinar el coeficiente de sorción normalizado por unidad de carbono orgánico, K_{oc} (Delort *et al.*, 2004). El K_{oc} relaciona las características estructurales, concentración de grupos carboxílicos, carbonilos, aromáticos y alifáticos, con la concentración del contaminante en solución. Las correlaciones encontradas entre los valores de K_{oc} y los grupos funcionales deberían, en un principio, permitir la posible extrapolación entre un contaminante y un suelo de composición conocida (Delort *et al.*, 2004). Bonin & Simpson (2007) encontraron que las diferencias en el K_{oc} entre muestras de suelo completo no pueden ser explicados solamente mediante la aromaticidad o alifaticidad. También encontraron que las diferencias en los valores de K_{oc} encontrados no pueden ser explicadas por las características estructurales de dichos compuestos, ya que son muy similares. Estos investigadores concluyen que el arreglo físico de la MOS es importante en la absorción de los compuestos hidrofóbicos no iónicos y en el cual las arcillas minerales tienen un papel fundamental por modificar la conformación física de la MOS y la disponibilidad del dominio de adsorción. Según Ahmad *et al.* (2001) la mejor correlación entre el K_{oc} (adsorción por unidad de carbono) y el carbary 1-naftil metilcabamato y el phosalone (S-6-cloro-2,3-dihidro-2-oxobenzoxazol-3-metil O,O-dietil fosfoditioato) se presenta con la fracción aril y O-aril. Además ambos coeficientes aumentan con el decremento de los carbonos alquilo. Ahmad *et al.* (2001) encontraron que la aromaticidad de la MOS tiene un impacto significativo sobre la adsorción de ambos pesticidas. En suelos donde la composición de la MOD muestra algunas diferencias, como es el caso de la MOD de los Leptosoles y los Vertisoles regados con agua residual, los coeficientes de sorción podrían presentar valores diferentes. Silke *et al.* (2004) estudiaron la distribución de hidrocarburos, producto de los derrames de petróleo, en el Histosoles y encontraron que el K_{DOC} en suelos con derrames de petróleo recientes es mayor que en suelos con derrames antiguos. En ese trabajo los autores indican que trabajos sobre la calidad de la MOD son necesarios para el entendimiento del transporte de hidrocarburos. Además las características estructurales de la MOD pueden hacerla competir con la materia orgánica sólida del suelo y provocar una mayor solubilidad de los contaminantes orgánicos y determinar su movilidad a través de los diferentes compartimentos del ambiente.

6.4.2 Interacción MOD y minerales del suelo

El entendimiento de la naturaleza de la unión química entre la materia orgánica del suelo y las arcillas minerales es un importante paso en el entendimiento del destino y biodisponibilidad de compuestos orgánicos en el suelo (Kubicki *et al.*, 1997). El modo preciso o la combinación de mecanismos de la sorción de materia orgánica actualmente es un tema en debate; sin embargo, muchas investigaciones han proporcionado una idea de la relación de la materia orgánica con la superficie de arcillas minerales (Simpson *et al.*, 2006).

La materia orgánica asociada con caolinita se encuentra hasta cierto punto libre o está débilmente unida a la superficie de hidróxido de aluminio, la asociación con las esmectitas se lleva a cabo mediante puentes catiónicos (Wattel-Koekkoek *et al.*, 2003). Mientras que la interacción con las illitas se lleva a cabo mediante el grupo carboxílico y el octaedro de aluminio localizado en la arista de la arcilla (Kubicki *et al.*, 1997). En consecuencia la distribución del tamaño y del tipo de partículas y las condiciones de drenaje modifican las características de los compuestos presentes o que conforman la materia orgánica de esos suelos (Mao *et al.*, 2007); en otras palabras, la mineralogía de las arcillas afecta la descomposición de la materia orgánica del suelo (Wattel-

Koekkoek *et al.*, 2003). Las interacciones de la unión organo-mineral son más fuertes que las uniones por puentes de H o van der Waals (Kubicki *et al.*, 1997). Estas diferencias sugieren diferentes interacciones entre la materia orgánica y los tipos de arcillas. Simpson *et al.*, (2006) destaca los siguientes elementos del proceso de adsorción de materia orgánica sobre la superficie de las arcillas minerales. Este proceso es 1) competitivo, los compuestos de alto peso molecular son adsorbido preferencialmente sobre estos minerales, 2) la adsorción de la materia orgánica se incrementa inversamente proporcional al valor del pH, 3) el número de capas de materia orgánica varía con la concentración de los compuestos orgánicos y 4) la adsorción sobre la superficie mineral es reversible y competitiva. Los compuestos alifáticos se adsorben preferencialmente sobre la superficie de las arcillas minerales, mientras que los carbohidratos y amino ácidos permanecen en la solución o en el sobrenadante. Esto explicaría la naturaleza altamente alifática de la materia orgánica adsorbida en la fracción arcillosa de suelos y sedimentos (Simpson *et al.*, 2006). Wattel-Koekkoek *et al.* (2003) encontraron que la materia orgánica del suelo asociada a esmectitas tiene una relativamente baja tasa de recambio (1089 años). Simpson *et al.* (2006) encontraron que los ácidos alifáticos y los metil ésteres se unen preferencialmente a la superficie de las arcillas en la presencia de carbohidratos y amino ácidos simples. Esto sugiere que ambas clases de compuestos tienen una afinidad similar por las superficies minerales independientemente de grupo funcional terminal. Una vez formada la asociación entre una cadena alifática y la superficie de la arcilla puede ser fuerte y no tan fácilmente reversible. El mecanismo por medio del cual estos grupos polares interactúan no está lo suficientemente claro. Una propuesta es que estos grupos polares son forzados a la superficie de la arcilla como resultado de la fuerte interacción entre la larga cola hidrofóbica y la arcilla; o si estos grupos polares promueven la asociación por sí mismos. Murphy *et al.* (1992), Kubicki *et al.* (1997) y Simpson *et al.* (2006) sugieren que la formación de la unión covalente Al-O-C a partir del R-COO⁻ y el octaedro de aluminio se realiza al desplaza las moléculas de agua en la superficie del mineral promoviendo la unión. Las especies con un dominio aromático también presentan una afinidad por la superficies de las arcillas pero es de menor intensidad que la presentada por las especies alifáticas. Finalmente Simpson *et al.* (2006) y Mahieu *et al.* (1999) encontraron que la materia orgánica asociada con las fracciones minerales tiende a ser más alifática que la presente en el suelo completo y que estos compuestos están constituidos de grupos polares y cadenas y anillos hidrofóbicos, los cuales son preferencialmente adsorbidos por la superficie de la montmorillonita.

7 Conclusiones

El riego con aguas residuales modifica la calidad de la materia orgánica disuelta de los Leptosoles, como lo muestra la relación E_4/E_6 . La relación muestra que conforme avanza el tiempo bajo riego con aguas residuales el tamaño y peso moleculares aumenta y son compuestos con reactividad limitada. La reactividad limitada se corroboró mediante la espectrometría de infrarrojo; la cual muestra que la concentración de COOH en la MOD de los Leptosoles es similar entre ellos, aunque sigue una tendencia a aumentar la concentración de COOH conforme aumenta el número de años bajo riego con aguas residuales. Adicionalmente el ambiente estructural del carboxilato (COO^-) en la MOD de los Leptosoles es el mismo en todas las muestras. La distribución relativa de los diferentes núcleos de carbono en la MOD de Leptosoles es la misma; se observa la tendencia a incrementar la distribución relativa de los núcleos aromáticos base de oxígeno. Esto sugiere que el proceso de transformación de la materia orgánica en los Leptosoles genera productos similares, al menos en el caso de los COO^- , y en la distribución relativa de núcleos de carbono, no importando la fuente de carbono, ya sea, vegetación natural, residuos de cosecha o MOD de aguas residuales. Además analizando los desplazamientos químicos más intensos de las diferentes regiones del espectro se encontró que sólo después de regar por 100 años con aguas residuales, los desplazamientos químicos en la MOD de Leptosoles son similares a los encontrados en la MOD del agua residual. Las semejanzas son en los núcleos provenientes de metilos unidos a carbonos alifáticos terciarios y anoméricos.

El riego con aguas residuales modifica la calidad de la materia orgánica disuelta de los Vertisoles produciendo compuestos con tamaño y reactividad similar. El tamaño de los compuestos disminuye y la reactividad de ellos aumenta por efecto del riego con aguas residuales, al incrementar y presentar valores similares de E_4/E_6 . La reactividad de la MOD de los Vertisoles muestra un incremento en la concentración de COOH al aumentar el tiempo bajo riego con aguas residuales. La espectrometría de infrarrojo no sólo muestra el aumento en la concentración de los grupos carboxílicos; también muestra una gran diversidad en el ambiente estructural de los COO^- en la MOD de los Vertisoles. La distribución relativa de los diferentes núcleos de carbono en la MOD de Vertisoles muestra un aumento en los núcleos provenientes de metoxilos, alifáticos base de oxígeno, anoméricos, aromáticos base de oxígeno, carbonilos y carbohidratos al aumentar el número de años bajo riego con aguas residuales. Las similitudes entre la MOD de Vertisoles y la del agua residual se logran después de regar estos suelos por más de 40 años. Esto se comprueba al comparar los desplazamientos químicos con las señales más intensas en los espectros de ^{13}C . Los núcleos de carbono que presentan desplazamientos químicos similares son los metilos unidos a carbonos terciarios, anoméricos, al igual que en la MOD de Leptosoles, y en los aromáticos base de oxígeno.

8 Bibliografía

Ahmad, R.; Kookana, R. S.; Alston, A. M.; Skejemstad, J. O. 2001. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by ^{13}C CPMAS NMR spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 35:878-884.

Baldock, J. A.; Oades, J. M.; Nelson, P. N.; Skene, T. M.; Golchin, A.; Clarke, P. 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research*. 35: 1061-1083.

Bernards, M. A.; Gruissem, W.; Jones, R. L. 1998. The macromolecular molecular aromatic domain in suberized tissue: a changing paradigm. *Phytochemistry* 47:915-933.

Bonin, J. L.; Simpson, M. J. 2007. Variation in Penanthrene sorption coefficients with soil organic matter fraction: the result of structure or conformation? *Environmental Science and Technology* 41:153-159.

Bosatta, E., Ågren, G. I. 1999. Soil organic matter quality interpreted thermodynamically. *Soil Biology & Biochemistry*; 31; 18989-1891.

Boulaine, J. 1989. *Histoire des Pédologues et de la Science des Sols*. INRA, Editions, Paris.

Celi, L., Schnitzer, M., Nègre, M. 1997. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-Transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance, a comparative study. *Soil Science*, 162: 189-198.

Chefez, B.; Ilani, T.; Schulz, E.; Chorover, J. 2006. Wastewater dissolved organic matter: characteristics and sorptive capabilities. *Water Science & Technology* 53:51-57.

Chen, Y.; Senesi, N.; Schnitzer, M. 1977. Information provided on humic substance by E_4/E_6 ratios. *Soil Science Society of American Journal* 41:352-358.

Conte, P.; Spaccini, R.; Piccolo, A. 2006. Advanced CPMAS- ^{13}C NMR techniques for molecular characterization of size-separated fractions from a soil humic acid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386:382-390

Conte, P.; Piccolo, A.; van Lagen, B.; Buurman, P.; de Jader P. A. 1997a. Quantitative differences in evaluating soil humic substance by liquid- and solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy. *Geoderma* 80: 339-352.

Davies, L. M.; Harris, P. J.; Newman, R. H. 2002. Molecular ordering of cellulose after extraction of polysaccharides from primary cell walls of *Arabidopsis thaliana*: a solid-state CP/MAS ^{13}C NMR study. *Carbohydrate Research* 337:587-593.

Delort, A. N.; Combourieu, B.; Haroume, N. 2004. Nuclear magnetic resonance studies of interactions between organic pollutants and soil components, a review. *Environmental Chemical Letter* 1:2009-213.

Deshmukh, A. P.; Pacheco, C.; Hay, M. B.; Myneni, S. C. B. 2007. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 2: 2D NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:3533-3544.

Diderot, D., d'Alembert, J. 1765. *Encyclopédie ou Dictionnaire Raisonné des Science, des Arts et des Métiers*. Briasson, David l'Ainé, Le Breton, Durand, Libr., Paris.

Ellerbrock, R. H., Höhm, A., Gerke, H. H. 1999. Characterization of soil organic matter from sandy soil in relation to management practice using FT-IR spectroscopy. *Plant and Soil*, 213: 55-61.

Feller, C. 1998. Un fractionnement granulométrique de la matière organique des sol en 1874. *Etude et Gestion des Sols* 5, 195-200.

Feller, C., Thuiès, L., Manlay, R., Robin, P., Frossard, E. 2003. "The principles of rational agriculture" by Albrecht Daniel Thaer (1752-1828). An approach to the sustainability of cropping systems at the beginning of the 19th century. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166; 687-698.

Feller, C., Blanchart, E., Jaboil, B., Greve, M. H. 2005. Quand l'humus est à l'origine de la pédologie. 1. Les travaux du forestier danois P. E. Müller (1840-1926). In: Feller, C., Legros, D. (Eds.), *Etude et Gestion des Sols*, 12. Special Issue: "Histoire d'Hommes et de Concepts en Science du Sol", pp. 101-122.

Feller, C., Blanchart, E., Yaalon, D. H. 2006. Some major scientists (Palissy, Buffon, Taer, Darwin and Müller) have described soil profile and developed soil survey techniques before 1883, In: Warkentin, B. P., Yaalon, D. H. (Eds.), *Down to Earth: A soil science history*. IUSS, pp. 85-105.

Fischer, H.; Meyer, A.; Fischer, K.; Kuzyakov, Y. 2007. Carbohydrate and amino acid composition of dissolved organic matter leached from soil. *Soil Biology & Biochemistry* 39:2926-1935.

Garbarini, D. R.; Lion, L. W. 1986. Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environmental Science and Technology* 20:1263-1269.

Gauthier, T. D.; Seitz, W. R.; Grant, C. L.; 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pirenol Koc values. *Environmental Science and Technology* 21: 243-248

Gil, A. M.; Pascoal Neto, C. 1999. Solid-state NMR studies of Wood and other lignocellulosic materials. *Annual Report on NMR Spectroscopy* 37:75-117.

Grandeau, L. 1878. *Recherches expérimentales sur le rôle des matières organiques du sol dans la nutrition des plantes*. Annales Station Agronomique de l'Est. Berger-Levrault et Cie Ed, Nancy, pp. 225-352.

Grdadolnik, J. 2003. Infrared difference spectroscopy Part I. Interpretation of the difference spectrum. *Vibrational spectroscopy* 31; 279-288.

Haider, K. 1999. Vor der toten organischen Substanz zum Humus. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162:363-371.

Haitzer, M., Aiken, G., Ryan, J. 2002. Binding mercury (II) to dissolved organic matter: the role of the mercury-to-DOM concentration ratio. *Environmental Science and Technology*, 36, 3564-3570.

Hatcher, P. G.; Bortiatynski, J. M.; Minard, R. D.; Dec, J.; Bollang, J. M. 1993. Use of high-resolution carbon-13 NMR to examine the enzymatic covalent binding of carbon-13-labeled 2,4-dichlorophenol to humic substance. *Environmental Science and Technology* 27:2098-2103.

Hay, M. B.; Myneni, S. C. B. 2007. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71; 3518-1532.

Herre, A., Siebe, Ch., Kaupenjohann, M. 2004. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central Mexico. *Water Science and Technology* 50: 277-284.

Hopkins, D. W.; Chudek, J. A.; Webster, E. A.; Barraclough, D. 1997. Following the decomposition of ryegrass labeled with ¹³C and ¹⁵N in soil by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *European Journal of Soil Science* 48: 623-631

Hu, W-G.; Mao, J-D.; Xing, B.; Schmidt-Rohr, K. 2000. Poly(methylene) crystallinities in humic substance detected by nuclear Magnetic Resonance. *Environmental Science and Technology* 34: 530-534.

Huang, Y.; Li, B.; Bryant, C.; Bol, R.; Eglinton, G. 1999. Radiocarbon dating of aliphatic hydrocarbons: a new approach of dating passive fraction carbon in soil horizons. *Soil Science Society of American Journal*, 63:1181-1187.

Jansen, S. A.; Malaty, M.; Nwabara, S.; Johnson, E.; Ghabbour, E.; Davies, G.; Varnum, J. M. 1996. Structural modeling in humic acids. *Materials Science and Engineering C* 4, 175:179.

Jones, D. 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil* 205:25-44.

Jouraiiphy, A., Amir, S., Winterton, P., El Gharous, M., Revel, J-C., Hafidi, M. 2007. Structural study of the humic fraction during composting of activated sludge-plant matter: Elemental analysis, FTIR and ¹³C-NMR. *Bioresource technology*, article in press.

Kaschl, A., Römheld, V., Chen, Y. 2002. Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substance from municipal solid waste compost. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1885-1892.

Keeler, C.; Kelly, E. F.; Maciel, G. E. 2006. Chemical-structural information from solid-state ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from lower montane forest soil, Colorado, USA. *Geoderma* 130:124-140.

Kelleher, B. P.; Simpson, A. J. 2006. Humic Substances in soils: are they really chemically distinct? *Environmental Science and Technology* 40:4605-4611.

Kike, D. E.; Wershaw, R. L.; Chiou, C. T. 1999. Correlation of Soil and Sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds. *Environmental Science and Technology*, 33:2053-2056.

Kirk, T. K.; Farrel, R. L. 1987. Enzymatic combustion- the microbial degradation of lignin. *Annual Review of Microbiology* 41:465-505.

Kögel-Knabner, I. 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry* 34:139-162.

Kögel-Knabner, I.; Hatcher, P. G.; Tegellar, E. W.; de Leeuw, J. W. 1992. Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid state ¹³C NMR and analytical pyrolysis. *Science Total Environmental*, 113:89-106

Kollattukudy, P. E. 1981. Structure, biosynthesis, and biodegradation of cutin and suberin. *Annual Review of Plant Physiology* 32:539-567.

Kubicki, J. D.; Itoh, J. M.; Schroeter, L. M.; Apitz, S. E. 1997. Bonding mechanisms of salicylic acid absorbed onto illite clay: an ATR-FTIR and model orbital study. *Environmental Science and Technology* 31:1151-1156.

Lankes, U.; Lüdeman, H. D.; Frimmel, F. H. 2008. Search for basic relationships between "molecular size" and "chemical structure" of aquatic natural organic matter- Answers from ¹³C and ¹⁵N CPMAS NMR spectroscopy. *Water Research* 42:1051-1060

Latour, B. 1998. *Science in Action: How to follow scientist and engineers through society*. Harvard University Press, Cambridge, USA.

LeBoeuf, E. J.; Weber Jr, W. J.; 1997. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 8. Sorbent organic domains: Discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental Science and Technology* 31:1697-1702.

Liebig, J. 1840. *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie*. Vieweg, Braunschweig.

Lopera, C. 2005. Efecto en un incremento en la temperatura sobre la mineralización del carbono y liberación de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital. Tesis de Maestría. Posgrado en ciencias de la Tierra, UNAM.

Lund, W. 1990. Speciation analysis- Why and how? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 337:557-564.

Lumsdon, D. G.; Fraser, A. R. 2005. Infrared spectroscopic evidence supporting heterogeneous site binding models for humic substances. *Environmental Science and Technology* 39:6624-6631

Manlay, R. J., Feller, C., Swift, M. J. 2007. Historical evolution of soil organic matter concepts and their relationships with the fertility and sustainability of cropping systems. *Agriculture ecosystems & environment*, 119; 217-233.

Mahieu, N.; Powlson, D. S.; Randall, E. W. 1999. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. *Soil Science Society of American Journal* 63:307-319.

Malcolm, R.L., 1989. Spectroscopic Approaches. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.), *Humic Substances II. In search of structure*. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 303–324.

Mao, J. D., Hu, W. G., Schmidt-Rohr, K., Davies, G., Ghabbour, E. A., Xing, B. 2000. Quantitative characterization of humic substances by solid-state carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. *Soil Science Society of American Journal*, 64; 873-884.

Mao, J-D. ; Fang, X.; Schmidt-Rohr, K.; Carno, A. M.; Hundal, L. S.; Thompson, M. L. 2007. Molecular-scale heterogeneity of humic acid in particle-size fractions of two Iowa soils. *Geoderma* 140:17-29.

Mao, J-D.; Hundal, L. S.; Schmidt-Rohr, K.; Thompson, M. L. 2003. Nuclear Magnetic Resonance and Diffuse-reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of biosolid-derived biocolloidal organic matter. *Environmental Sciences and Technology* 37:1752-1757.

Mao, J-D.; Hundal, L. S.; Thompson, M. L.; Schmidt-Rohr, K. 2002. Correlation of poly(methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene. *Environmental Science and Technology* 36: 929-936.

Mao, J-D.; Xing, B.; Schmidt-Rohr, K. 2001. New structural information on humic acid from two-dimensional 1H-13C correlation solid-state nuclear magnetic resonance. *Environmental Science and Technology* 35:1928-1934.

Medham, D. S., Mather, N. J., O'Connell, A. M., Grove, T. S., Saffigna, P. G. 2002. Impact of land-use on soil organic matter quality in south-western Australia-characterization with ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. *Soil Biology & Biochemistry* 24; 1669-1673.

Milne, C., Kinniburgh, D., van Riemsdijk, W., Tipping, E. 2003. Generic NICA-Donnan Model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, 37: 958-971.

Murphy, E. M.; Zachara, J. M. 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* 67:103-124.

Murphy, E. M.; Zachara, J. M.; Smith, S. C.; Phillips, J. L. 1992. The sorption of humic acids and their role in contaminant binding. *Science Total Environmental* 117/118:413-423

Nanny, M. A. Bortiatynski, J. M.; Hatcher, P. G. 1997. Noncovalent interactions between acenaphthenone and dissolved fulvic acids as determined by ¹³CNMR T₁ relaxation measurements. *Environmental Science and Technology* 31:530-534

Otto, W., Carper, W., Larive, C. 2001. Measurement of Cadmium(II) and Calcium(II) complexation by fulvic acids using ¹¹³Cd MNR. *Environmental Science and Technology*, 35: 1463-1468.

Pandey, A., Pandey, S., Misra, V. 2000. Stability constants of Metal-Humic acid complexes and its role in environmental detoxification. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47: 195-200.

Perminova, I. V.; Grechishcheva, N. Y.;Petrosyan, V. S. 1999. Relationships between structure and binding affinity of humic substance for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of Molecular Descriptors. *Environmental Science and Technology* 33:3781-3787

Peuravuori, J. 2005. NMR spectroscopy study of freshwater humic material in Light of supramolecular assembly. *Environmental science and technology*, 39: 5541-5549.

Piccolo, A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science* 166:810-832.

Plaza, C., Senesi, N., Garcia, J. C., Polo, A. 2005. Copper(II) complexation by humic and fulvic acids from pig slurry and amended and non-amended soils. *Chemosphere*, 61: 711-716.

Ramirez, E., Lucho, C., Escamilla, E., Dendooven, L. 2002. Characteristics, and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lengths of time. *Bioresource Technology* 85: 179-187.

Reeves, D.W., 1997. The list of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil Tillage Res.* 43, 131– 167.

Ristori, G. G., Sparvoli, E., de Nobili, M., D'Acqui, L. P. 1992. Characterization of organic matter in particle-size fractions of Vertisols. *Geoderma* 54; 295-305.

Rivero, C., Chinrenje, T., Ma, L.Q., Martinez, G. 2004. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. *Geoderma*, 123; 355_361.

Sánchez, A. 2006. Efecto del riego con aguas residuales sobre la calidad de la materia orgánica extractable con agua (MOEA) y las especies de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital. Tesis de licenciatura. Departamento de Suelos, Universidad Autónoma Chapingo.

Schaumann, G. E. 2006. Soil organic matter beyond molecular structure Part II: Amorphous nature and physical aging. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169:157-167.

Siebe, Ch. 1994. Akkumulation, Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit Abwasser bewässerten Böden Zentralmexikos. *Hohenheimer Bodenkundliche Hefte* 17, Stuttgart; Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim.

Silke, C.; Siebe, C.; Ortíz-Salinas. R.; Herre, A. 2004. Mobility and Persistence of Petroleum Hydrocarbons in Peat Soils of Southeastern Mexico. *Soils & Sediment Contamination* 13:439-458.

Simpson, A.; Simpson, M.; Kingery, W. L.; Lefebvre, B. A.; Moser, A.; Williams, A. J.; Kvasha, M.; Kelleher, B. P. 2006. The application of ¹H High-Resolution Magic-Angle Spinning NMR for the study of Clay-Organic associations in natural and synthetic complex. *Langmuir* 22:4498-4503.

Simpson, M. J. 2006. Nuclear magnetic resonance based investigations of contaminant interactions with soil organic matter. *Soil Science of America Journal* 70:995-1004.

Simpson, M. J.; Chefez, B.; Hatcher, P. G. 2003. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *Journal of Environmental Quality* 32:1750-1758.

Sjögersten, S.; Turner, B. J.; Mahieu, N.; Condrons, L. M.; Wookey, P. A. 2003. Soil organic matter biochemistry and potential susceptibility to climatic changes across the forest-tundra ecotone in the Fennoscandian mountains. *Global Change Biology* 9:759-772

Skjemstad, J.O., Clarke, P., Golchin, A., Oades, J.M., Cadisch, G., Giller, K.E., 1997. Characterization of soil organic matter by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. In: Cadisch, G., Giller, K.E. (Eds.), *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. Cab International, Wallingford, UK, pp. 253–271.

Skjemstad, J. O.; Dalal, R. C.; Barron, P. F. 1986. Spectroscopic investigation of cultivation effects on organic matter of Vertisols. *Soil Science Society of American Journal* 50: 354-359.

Smernik, R. J. 2005. A new way to use solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy to study the sorption of organic compounds to soil organic matter. *Journal of Environmental Quality* 34: 1194-1204.

Sparling, G.P., 1992. Ratio of microbial biomass carbon to soil organic carbon as a sensitive indicator of changes in soil organic matter. *Aust. J. Soil Res.* 30, 195–207.

Specht, C. H., Kumke, M. U., Frimmel, F. H. 2000. Characterization of DOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Water Research* 34; 4063-4069.

Stedd, J. W.; Atwood, J. L. 2000. *Supramolecular Chemistry: A concise introduction*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions* Wiley, New York. 496 p.

Stevenson, F.J., Cole, M.A., 1999. Cycles of Soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. JohnWiley & Sons Inc., New York.

Sutton, R., Sposito, G. 2005. Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science and Technology*, 39; 9009-9015.

Strobel, B. W. 2001. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution- a review. *Geoderma* 99:169-198.

Swift, M. J., Heal, O. W., Anderson, J. M. 1979. Decomposition in terrestrial ecosystems. Study in ecology 5. Blackwell scientific publications, Oxford.

Thaër, A. 1809. Grundsätze der Rationellen Landwirtschaft (1809-1812). Realschulbuch Ed, Berlin.

Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P. E., Carlsen, L., Mogensen, B. B. 2002. Characterisation of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere*, 49; 1327-1337.

Vázquez, A., Cajuste, J., Siebe, Ch., Alcántara, G., de la Isla, L. 2001. Cadmio, níquel y plomo en aguas residuales, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia* 35: 267-274.

Von Lützwow, M., Leiffield, J., Kainz, M., Kögel-Knaber, I., Munch, J. C. Indications for soil organic matter quality in soils under different management. *Geoderma*, 105; 243-258.

Wang, K., Xing, B. 2005. Structural and sorption characteristics of Adsorbed humic acid on clay minerals. *Journal of Environmental Quality* 34; 342-349.

Wang, M. C.; Chang, S. H. 2001. Mean residence times and characteristics of humic substance extracted from Taiwan soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 81:299-307.

Wattel-Koekkoek, E. J. W.; Buurman, P.; van der Plicht, J.; Wattel, E.; van Breemen, N. 2003. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. *European Journal of Soil Science* 54:269-278.

Weishaar, J. L., Aiken, G., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., Mopper, K. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 37; 4702-4708.

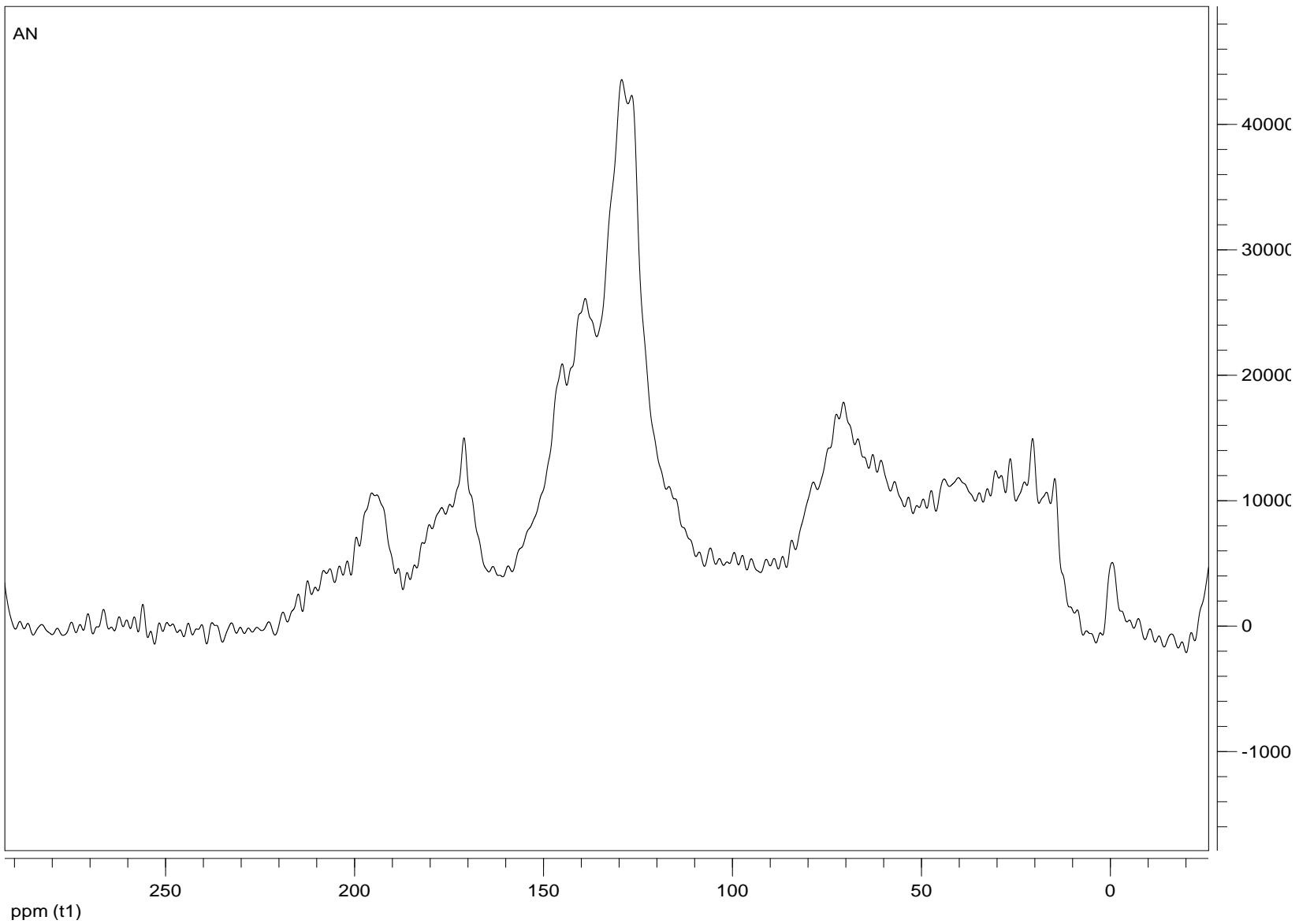
Wilson, M. A.; Pugmire, R. J.; Grant, D. M. 1983. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of soils and related materials. Relaxation of ^{13}C nuclei in cross polarization nuclear magnetic resonance experiments *Organic Geochemistry* 5:121-129.

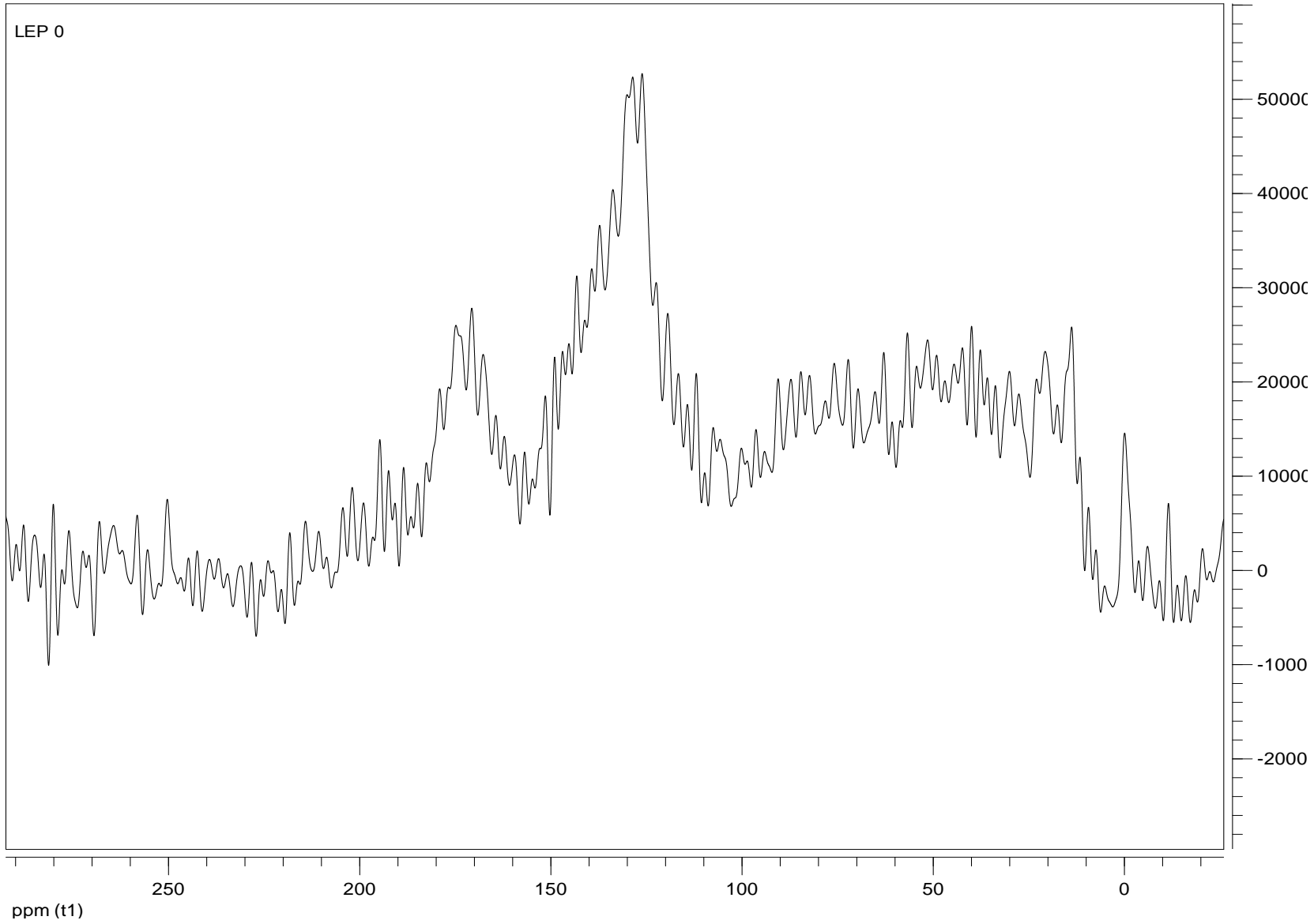
Wu, X.; Zilm, K. W. 1993. Complete Spectral Editing in CPMAS NMR. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 102:205-213

9 Anexos

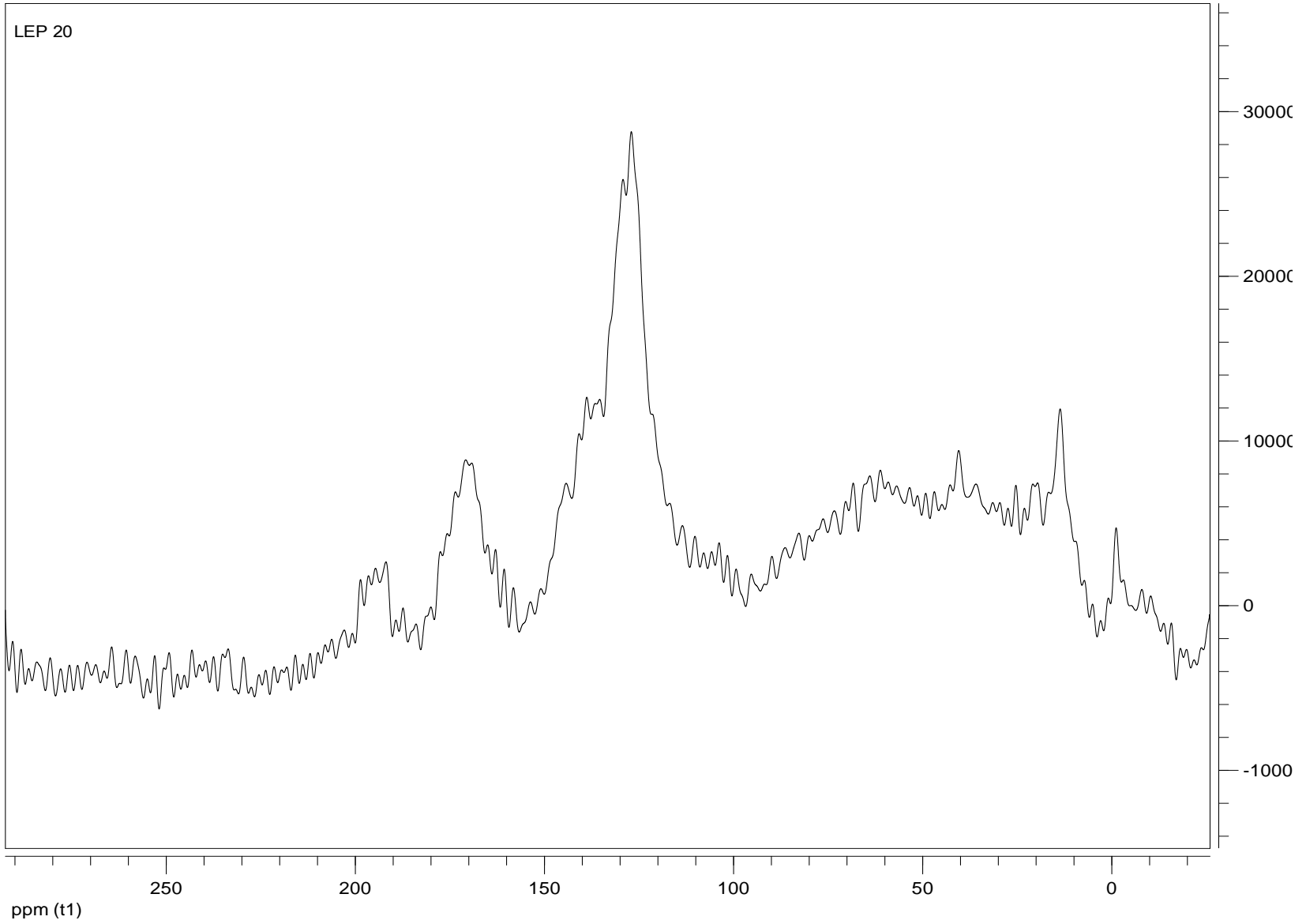
	TIEMPO años	pH	Ca mg/L	Mg mg/L	K mg/L	Na mg/L mgL ⁻¹	cloruros	nitratos	sulfatos	COD mg/L	CE mScm ⁻¹
Vertisol	0	7.19	160.63	36.75	24.90	218.69	104.36	451.24	314.87	47.22	3.59
Vertisol	0	7.01	159.38	36.38	24.65	218.69	101.23	385.75	308.39	38.89	3.52
Vertisol	0	7.01	161.88	37.13	25.15	218.69	102.58	378.24	350.55	47.22	3.95
Vertisol	20	7.04	213.13	46.25	60.99	171.47	57.45	725.98	88.91	52.78	2.95
Vertisol	20	7.06	214.38	46.63	61.62	171.47	53.60	674.29	90.46	50.35	3.71
Vertisol	20	7.07	211.88	45.88	60.36	171.47	50.22	547.98	61.04	56.94	3.79
Vertisol	40	7.14	102.50	30.56	84.89	139.79	30.89	615.06	40.68	72.22	3.78
Vertisol	40	7.12	103.13	30.38	76.71	141.65	35.11	649.60	49.20	55.55	3.19
Vertisol	40	7.18	101.88	30.75	93.06	137.92	41.80	717.90	63.07	63.89	3.43
Vertisol	100	7.37	95.00	27.88	84.89	190.73	48.94	322.73	64.54	80.55	2.11
Vertisol	100	7.32	95.63	28.13	76.71	192.59	46.23	303.26	81.42	80.55	2.98
Vertisol	100	7.34	94.38	27.63	93.06	188.87	71.24	97.96	65.66	97.22	2.79
Leptosol	0	7.52	143.75	19.38	71.05	7.78	49.05	543.03	45.90	36.11	2.87
Leptosol	0	7.54	143.13	19.25	69.16	7.80	56.89	533.84	37.32	27.78	3.24
Leptosol	0	7.57	144.38	19.50	72.94	7.75	29.79	518.27	57.32	36.11	3.36
Leptosol	20	7.46	143.75	30.44	28.68	170.23	79.24	664.94	80.57	36.11	3.45
Leptosol	20	7.48	140.63	31.75	29.68	173.96	98.66	833.06	94.96	31.94	4.50
Leptosol	20	7.48	146.88	29.13	27.67	166.50	66.69	603.13	86.85	48.61	4.25
Leptosol	40	7.56	103.13	28.56	91.80	170.85	49.91	316.82	51.49	52.78	2.89
Leptosol	40	7.52	105.63	28.75	91.80	171.47	38.72	221.07	43.76	56.94	2.08
Leptosol	40	7.5	100.63	28.38	91.80	170.23	54.45	370.90	56.50	52.78	2.36
Leptosol	100	7.23	112.90	35.80	85.09	328.38	36.78	289.84	51.67	56.94	2.50
Leptosol	100	7.15	109.25	34.80	83.26	361.65	43.44	408.37	57.85	65.28	2.00
Leptosol	100	7.47	118.53	36.90	84.17	345.02	46.01	421.75	48.60	61.11	2.22
AN		7.44	33.50	25.60	73.32	291.87	181.30	1.89	75.90	61.30	1.10
AN		7.5	32.30	26.40	77.35	300.95	180.73	0.91	76.58	64.10	1.09
AN		4.49	32.60	25.50	75.33	303.56	183.29	0.42	79.55	61.40	1.05

	TIEMPO años	254nm	465nm	665nm	E4/E6	C %	N %	COOH $\mu\text{mol}(+) \text{mgC}^{-1}$
Vertisol	0	1.23693	0.02912	0.02451	1.18805	6.30	0.44	2.66
Vertisol	0	1.15606	0.02384	0.02888	0.82550	13.63	0.79	2.16
Vertisol	0	1.11304	0.02447	0.02005	1.22067	9.97	0.62	3.08
Vertisol	20	0.58043	0.01560	0.00111	14.04140	11.04	0.72	4.98
Vertisol	20	0.78683	0.01640	0.00674	2.43404	11.38	0.70	4.37
Vertisol	20	0.70833	0.01975	0.00106	18.61546	9.14	0.63	5.61
Vertisol	40	1.10352	0.02973	0.00306	9.71471	9.35	1.25	5.82
Vertisol	40	1.02226	0.02734	0.00256	10.68308	10.11	1.26	4.95
Vertisol	40	0.96055	0.02914	0.00192	15.19030	9.13	1.17	6.75
Vertisol	100	0.48862	0.01633	0.00142	11.51481	12.10	0.78	8.31
Vertisol	100	0.91260	0.02838	0.00238	11.94571	10.93	0.68	7.34
Vertisol	100	0.69634	0.02397	0.00256	9.37598	5.70	0.36	9.36
Leptosol	0	1.02167	0.02378	0.00261	9.11149	16.00	0.97	3.44
Leptosol	0	1.07383	0.02088	0.00134	15.57836	17.29	1.06	3.07
Leptosol	0	1.09944	0.01708	0.00196	8.72667	17.11	0.99	3.78
Leptosol	20	1.04638	0.02582	0.00398	6.49133	11.51	0.80	3.70
Leptosol	20	0.89793	0.02272	0.00173	13.17275	12.52	0.94	3.22
Leptosol	20	0.97286	0.02474	0.00102	24.37833	7.84	0.49	4.20
Leptosol	40	0.82224	0.02723	0.00245	11.11805	13.39	0.93	4.14
Leptosol	40	0.42794	0.01402	0.00247	5.67233	13.05	0.83	3.58
Leptosol	40	0.73297	0.02381	0.00222	10.74763	10.93	3.54	4.70
Leptosol	100	0.65732	0.02173	0.00556	3.90703	12.44	0.92	4.43
Leptosol	100	0.67686	0.02066	0.00344	6.00844	13.45	0.94	3.90
Leptosol	100	0.52685	0.01720	0.00420	4.10107	9.78	0.92	4.95
AN		1.12400	0.18500	0.08500	2.17647	20.88	0.77	2.25
AN		0.98400	0.08000	0.02900	2.75862	22.35	0.69	2.09
AN		0.98600	0.09600	0.03600	2.66667	21.62	0.73	2.41

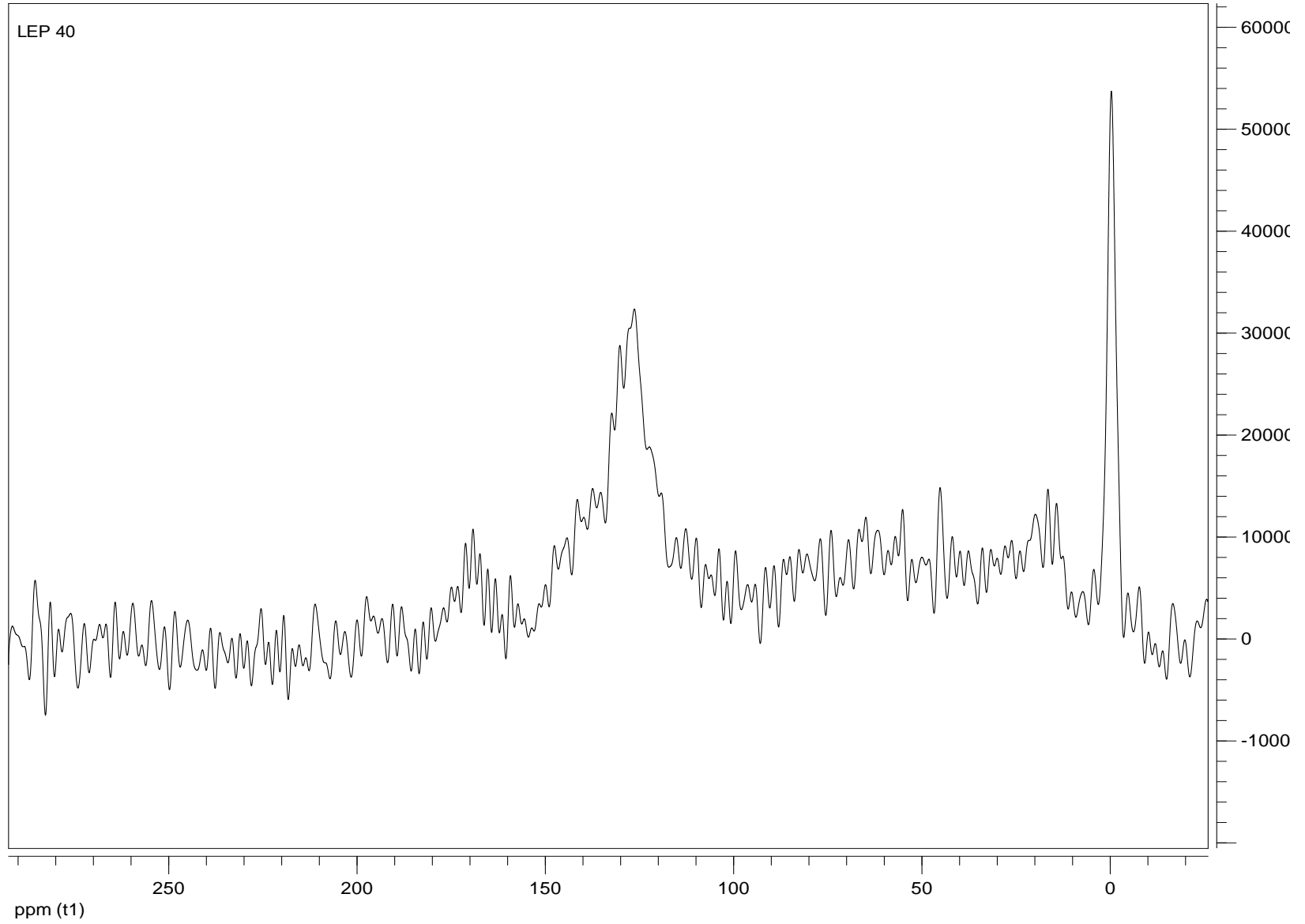


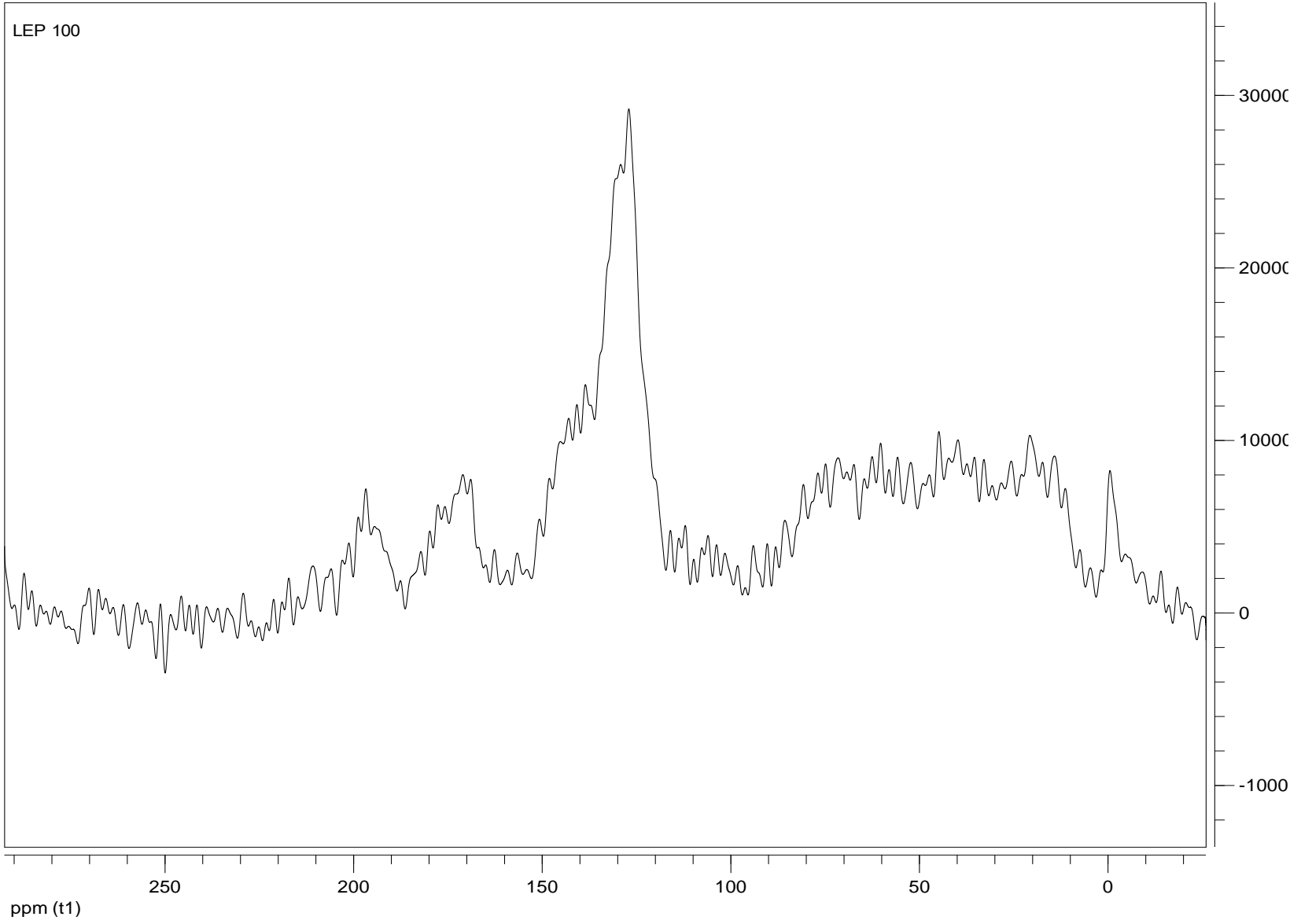


LEP 20

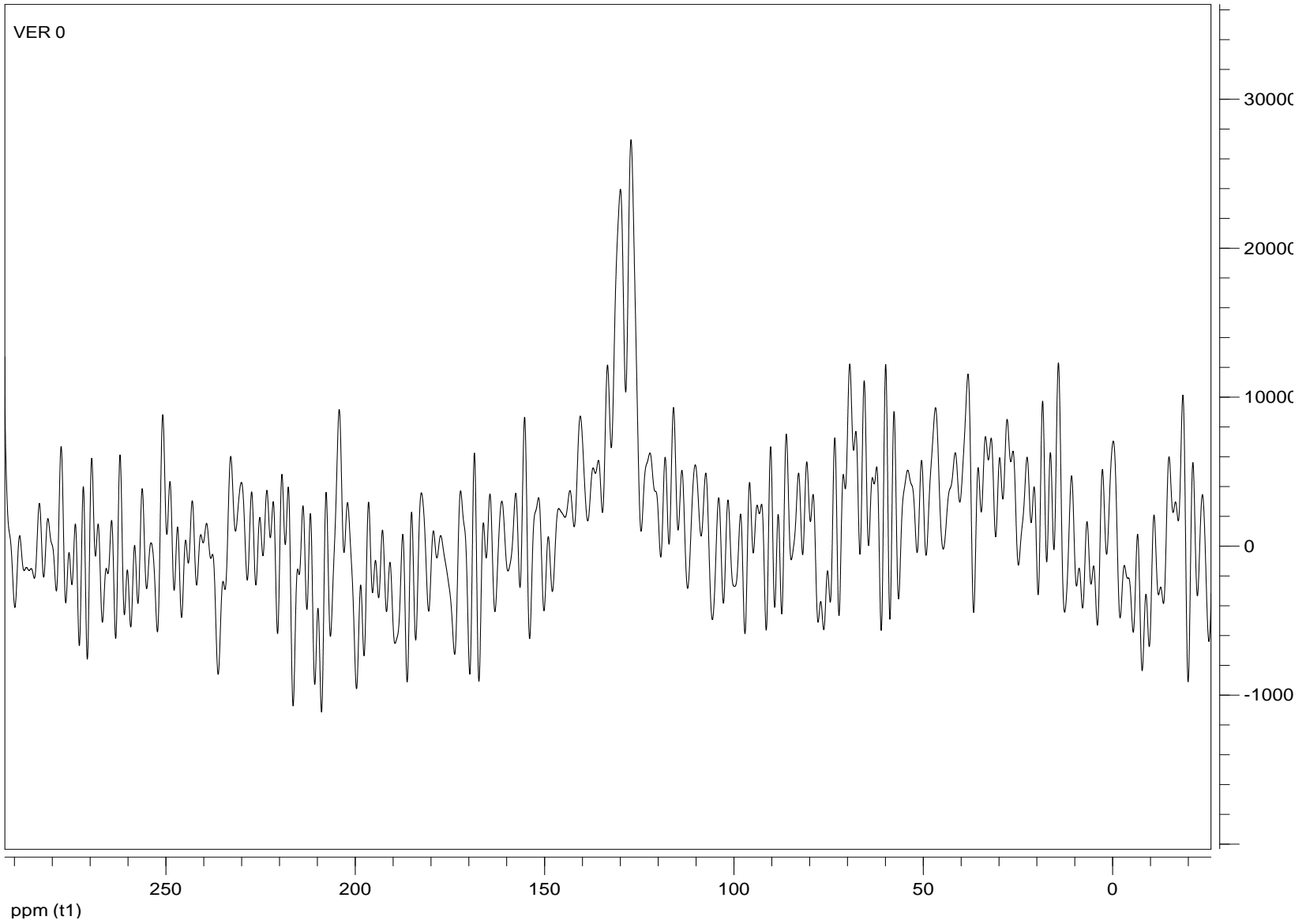


LEP 40

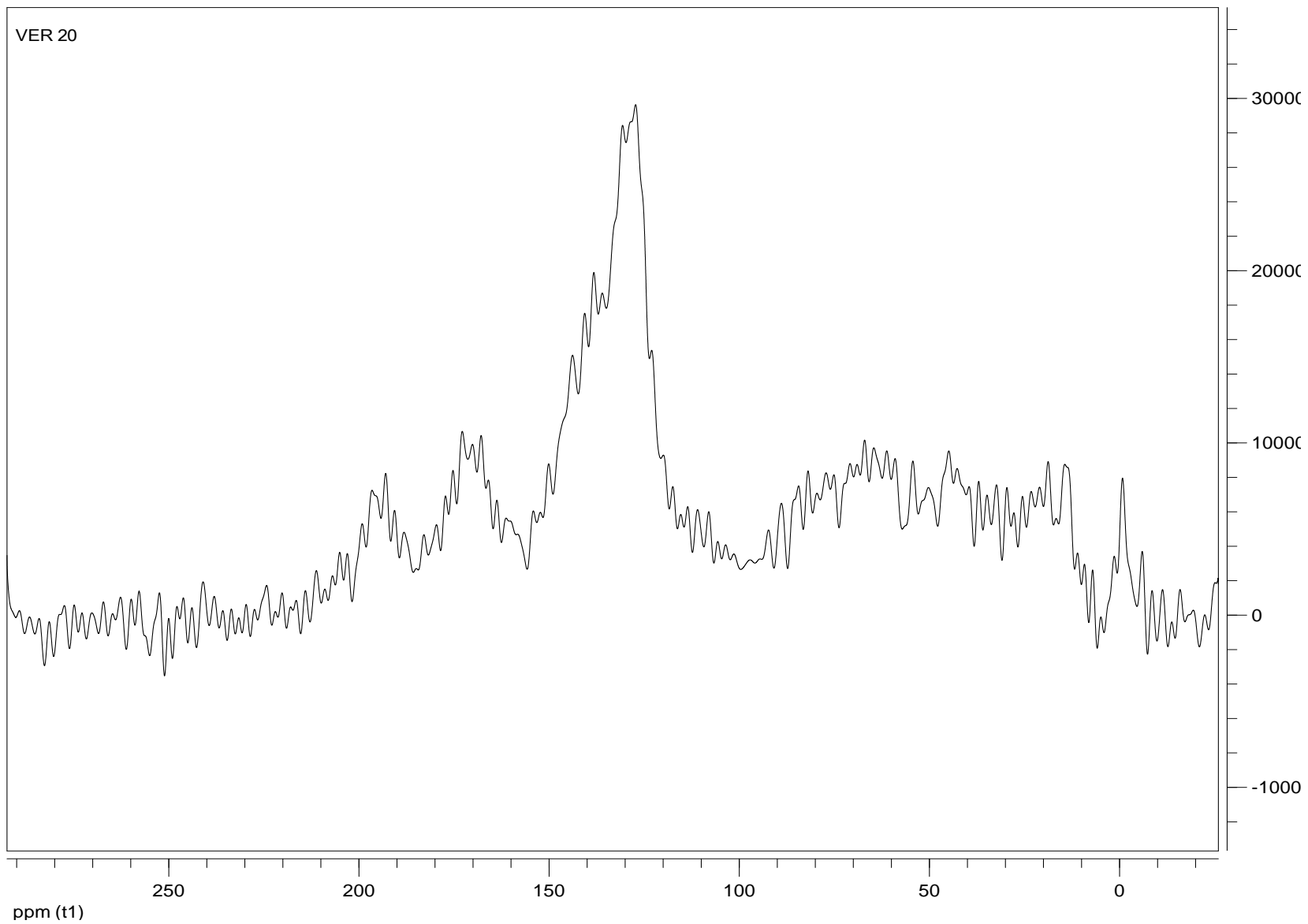




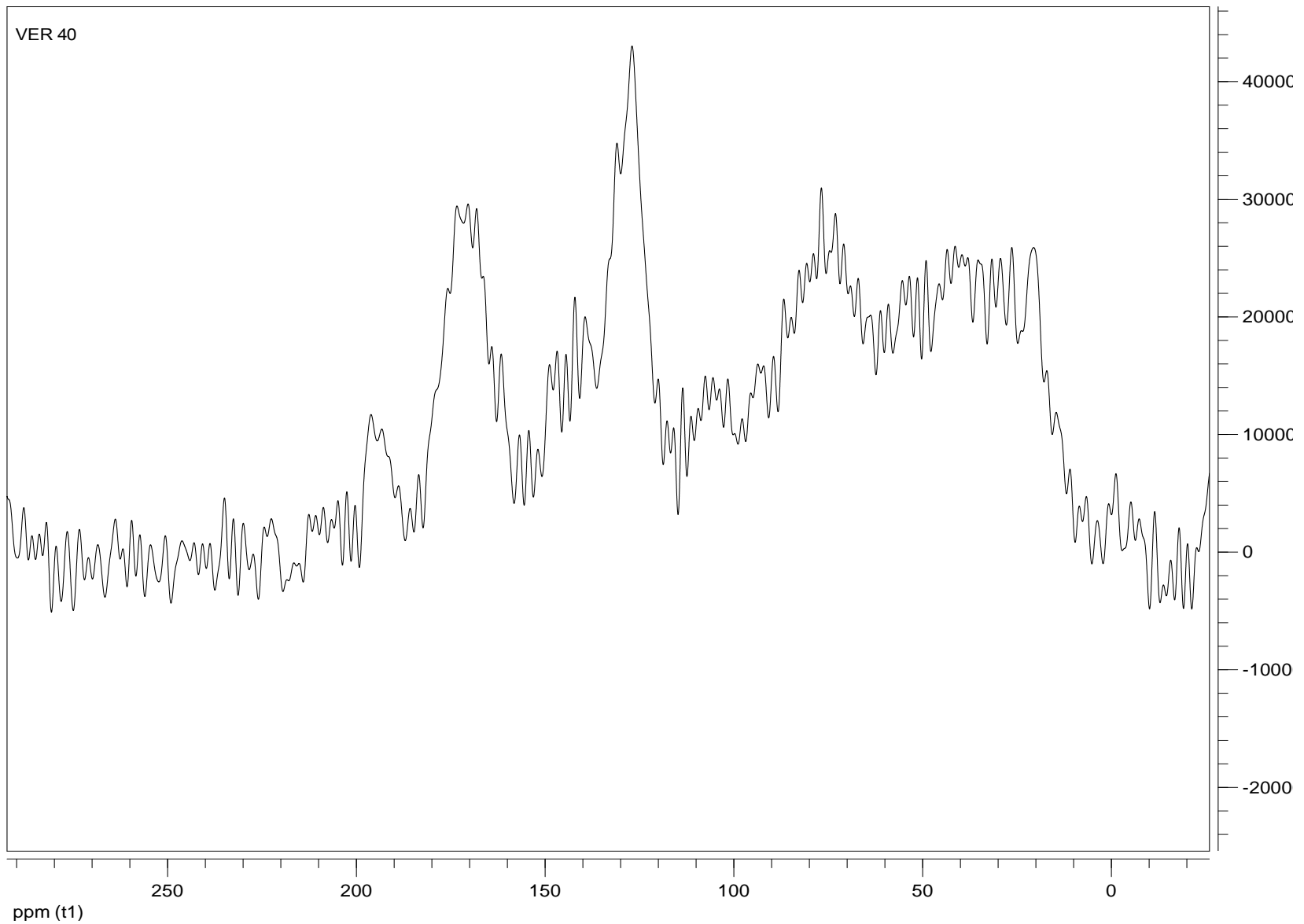
VER 0



VER 20



VER 40



VER 100

