



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Composición y variabilidad de la materia orgánica
sólida en suelos agrícolas regados con agua residual
cruda

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Licenciada en Ciencias de la Tierra

PRESENTA

Raiza Pilatowsky Gruner

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Christina Siebe Grabach

2015

Ciudad Universitaria, D. F.





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

1. Datos del alumno

Pilatowsky

Gruner

Raiza

55 43 47 12 61

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Ciencias de la Tierra

30751373 1

2. Datos del tutor

Dra.

Christina

Siebe

Grabach

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Silke

Cram

Heydrich

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Claudia Alejandra

Ponce de León

Hill

5. Datos del sinodal 3

Dra.

Amada Laura

Reyes

Ortigoza

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Rodolfo Omar

Arellano

Aguilar

7. Datos del trabajo escrito

Composición de la materia orgánica sólida en suelos agrícolas regados con agua residual no tratada

Número de páginas

2015

“A little learning is a dang’rous thing;
Drink deep, or taste not the Pierian spring.”

Alexander Pope

A la memoria de mi papá, mi papi, mi cuatito.

Agradezco

El apoyo que recibí del proyecto ‘Visualizador de Información Satelital para Tendencias Ambientales y Clima (VISTA-C)’ Fondo Sectorial CONACYT-INEGI 208637.

A la Facultad de Ciencias y a la Coordinación de la Licenciatura en Ciencias de la Tierra, por hacer posible la creación de una carrera que resultó ser una de las mejores elecciones de mi vida. A la Dra. Beatriz Ortega Guerrero, por el gran trabajo que hizo durante sus años como coordinadora. A la Biol. Guadalupe Soqui Ochoa, por recibirme siempre con una sonrisa y un abrazo.

Al equipo que creó el taller de investigación del que se derivó esta tesis:

A mi tutora, la Dra. Christina Siebe Grabach, por contagiarme su amor por el suelo, por adoptarme como su alumna, por todo el apoyo, la paciencia y las enseñanzas.

A la Dra. Ruth Selene Fuentes García, no sólo por sus aportaciones en la parte estadística, sino también por el entusiasmo y las ganas con las que impartía cada clase.

Al M. en C. Arturo Sánchez González, el ogro del taller, por acompañarme y guiarme todo lo que duró este proyecto. Por los conocimientos que compartió conmigo, y por las largas pláticas de ciencia, música y Tolkien que hicieron que el tiempo en el infrarrojo se pasara más rápido.

A mis sinodales, los Drs. Silke Cram Heydrich, Claudia Alejandra Ponce de León Hill, Amada Laura Reyes Ortigoza y Rodolfo Omar Arellano

Aguilar, por los valiosos comentarios y contribuciones que sirvieron para mejorar este trabajo.

A la M. en C. Kumiko Shimada y a Lucero Cabrera, por la ayuda que me proporcionaron en el laboratorio.

A la M. en C. Gabriela Gómez Rodríguez, por todas la oportunidades que me ha dado, y por enseñarme la importancia del esfuerzo y la constancia.

A mi compañeros y profesores de Ciencias de la Tierra, por aventarse conmigo a ser conejillos de indias en este increíble viaje de cuatro años (o cinco, o seis, o más). A los que además se aventaron a ser parte de la mejor orientación: Luis, Xánath, Xarhini. Estoy segura que algún día regresaremos a Tlayacapan a grabar “Zapata se queda” y que pondremos nuestro negocio de helados de fruta loca.

A Becky, Emily, Ilana, Inez, Linda, Maayan, Mich K. Mich S., Raquel, Thali, Vivi A., Vivi K., Vivi S., porque cada una a su manera me ha enseñado el significado de lo que es ser una buena amiga. Gracias a las personas que he tenido la suerte de ir conociendo en el camino, y que han estado conmigo para compartir risas y buenos momentos: Alex, Alonso, Citlali, Daniel, Héctor, Jorge, Karla, Saúl.

A Berny, mi amor, amigo, y compañero, por incluirme en su equipo para identificar rocas durante esa clase de Geología General. A Mauricio, Silvia, Mau, Alex y la Sra. Esther, por el apoyo y cariño que siempre me han dado.

A José y Elsa, gracias por todo el cariño, y por los buenos deseos que me envían cada domingo. A todos mis tíos y primos, lejos o cerca, los quiero mucho.

A Mauri, Eddie, Eynel y Saúl, por su bondad y solidaridad. Gracias por ser una inspiración para mi.

A mi mamá, Eugenia, por ser un ejemplo de perseverancia, esfuerzo y dedicación a lo que uno ama. Por su amor incondicional, por aguantarme todo. A Ruthy, mi gemela de alma aunque no de nacimiento, porque todavía me asusta descubrir lo parecidas que somos. A las dos, porque tengo la suerte de que sean mis amigas además de mi familia.

Resumen

El objetivo de este trabajo de tesis fue analizar los cambios en la composición de la materia orgánica del suelo (MOS) sólida en tres unidades de suelo características del Valle del Mezquital (Leptosol, Feozem y Vertisol), y en función de la cobertura/uso de suelo: vegetación natural de matorral o mezquite, agricultura de maíz de temporal o del tiempo (de 11 hasta 99 años) que llevan bajo riego con agua residual no tratada proveniente de la Ciudad de México. Se estudiaron muestras compuestas provenientes de parcelas que se encuentran bajo los sistemas mencionados de uso de la tierra por medio de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier y análisis estadístico multivariado, que consistió en un análisis de componentes principales, un análisis de conglomerados y clasificación basada en modelos. El análisis de conglomerados y la clasificación basada en modelos mostraron una diferenciación clara entre suelos con vegetación natural y suelos agrícolas, indicando un impacto del cambio de uso de suelo sobre la calidad de la MOS. También se distinguieron grupos menos definidos en función de la composición de los residuos orgánicos de origen. Pero en este análisis los suelos agrícolas no mostraron diferencias entre unidades de suelo y los años bajo riego. El análisis de componentes principales muestra un patrón que ubica a las parcelas de maíz de temporal a una

mayor distancia de la vegetación natural, mientras que las muestras de las parcelas regadas se encuentra ubicada entre estas dos coberturas. El análisis de componentes principales también mostró que las muestras correspondientes a Vertisoles se distribuyen sobre todo a lo largo del primer componente, mientras que las de Feozems y Leptosoles lo hacen en predominantemente en función del primer y segundo componente. Pero el análisis de conglomerados no diferenció las muestras en grupos de acuerdo a las tres unidades de suelo. Se concluye que la calidad de los residuos orgánicos producidos por las diferentes coberturas influye claramente en la calidad de los MOS, mientras que las propiedades de las unidades de suelo juegan un papel secundario.

Abstract

The aim of this research was to analyze the variation in solid soil organic matter (SOM) composition on the three characteristic soil units of the Mezquital Valley region (Leptosols, Phaeozems and Vertisols), and how it was related to different types of land use/organic inputs: original mesquite and shrub vegetation, rainfed maize, or to the length of time (from 11 to 99 years) they have been irrigated with Mexico City's untreated wastewater. We studied composite samples from plots under the previously mentioned systems, by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and statistical multivariate analysis. The latter consisted in a Principal Component Analysis along with clustering techniques and Model-Based Classification. Clustering analysis and Model Based Classification showed clear differences between soils with original vegetation and agricultural soils, indicating the effect of land use change over SOM quality. We also found less defined groups related to the composition of the organic input of each sample. But this analysis didn't show distinctions between soil units and years under wastewater irrigation. Principal Component Analysis indicates a trend that places rainfed maize plots farther from original vegetation plots, while samples from irrigated plots are placed between those two types of coverage. It also shows that Vertisol samples distribute throughout the first Princi-

pal Component, whereas samples from Phaeozems and Leptosols are spread amongst the first and second Principal Components. However, clustering analysis didn't separate samples in groups according the three characteristic soil units of the Mezquital Valley. We conclude that the quality of organic debris produced by different coverages clearly influences the quality of SOM, while soil unit properties only plays a secondary role.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1. La Materia Orgánica del Suelo	7
2.1.1. Propiedades e importancia	8
2.1.2. Fracciones de la MOS y variables que las determinan	9
2.1.3. Composición y origen de la MOS	13
2.1.4. Métodos de caracterización de la MOS	17
2.1.4.1. Análisis químicos	17
2.1.4.2. Análisis estadísticos	22
2.2. Efectos del riego con agua residual sobre la com- posición de la MOS: trabajos previos	26
3. OBJETIVO E HIPÓTESIS	28
3.1. Objetivo	28
3.2. Hipótesis	28

4. METODOLOGÍA	33
4.1. Zona de estudio	33
4.2. Obtención de muestras	35
4.3. Preparación de muestras	39
4.3.1. Destrucción de materia orgánica por oxidación con hipoclorito de sodio	39
4.4. Análisis con espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	42
4.5. Análisis estadístico	43
5. RESULTADOS	44
5.1. Efectos del tipo de suelo y años bajo riego sobre la composición de la MOS	44
5.2. Comparación entre espectros de suelo completo y MOS	60
6. DISCUSIÓN	62
6.1. Efectos del tipo de suelo, años bajo riego y tipo de manejo, observados en los resultados del PCA	62
6.2. Uso de espectros de suelo completo vs. uso de espectros de MOS	69
7. CONCLUSIONES	72
8. BIBLIOGRAFÍA	75

Índice de figuras

- 2.1. Secuencia de procesos a realizar para el análisis completo de la composición de la MOS. Modificado de Derenne y Nguyen Tu (2014). 20

- 3.1. Diagrama de la primera hipótesis, dónde se describe el comportamiento de cada tipo de suelo de acuerdo a los años bajo riego. Los tonos de gris indican la posible pertenencia al mismo grupo de acuerdo a los análisis estadísticos. 30

- 3.2. Diagrama de la segunda hipótesis, dónde se describe el comportamiento de las muestras estudiadas de acuerdo al tipo de residuos orgánicos presente en cada unidad de suelo. Los tonos de gris indican la posible pertenencia al mismo grupo de acuerdo a los análisis estadísticos. . . . 32

4.1. Diseño del muestreo realizado en cada parcela, donde los círculos grises simbolizan los sitios de muestreo de los núcleos utilizados para formar las muestras compuestas. Tomado de Chapela-Lara (2011).	36
4.2. Esquema en el que se muestra el desarrollo de la metodología, adaptado de Derenne y Nguyen Tu (2014).	41
5.1. Gráficas de los espectros de suelo completo separadas para facilitar la visualización: Los suelos agrícolas se distribuyeron en a) Leptosoles, b) Feozems, c) Vertisoles, y los Vertisoles bajo vegetación natural en d) Matorral y Mezquite. .	45
5.2. Porcentaje de varianza asignado a cada Componente Principal	47
5.3. Coordinadas por tipo de suelo. Los números en cada punto indican los años bajo riego. Los Vertisoles con matorral y mezquite se dejaron en las tres gráficas como referencia para poder compararlas.	49
5.4. Carga para el Componente Principal 1. Se resaltan las señales del espectro representativas de macromoléculas orgánicas.	53

5.5. Carga para el Componente Principal 1. Se resaltan las señales del espectro representativas de componentes minerales del suelo.	54
5.6. Carga para el Componente Principal 2. Se resaltan las señales del espectro representativas de macromoléculas orgánicas.	55
5.7. Carga para el Componente Principal 2. Se resaltan las señales del espectro representativas de componentes minerales del suelo.	56
5.8. Gráficas de las distintas clases (círculos verdes vs. cuadrados morados) creadas por los métodos de análisis de conglomerados aglomerativo (por el método average), el divisivo, y la clasificación basada en modelos (CBM).	59
5.9. Comparación del análisis multivariado de espectros de suelo completo y espectros de MOS. La gráfica se separó por unidad de suelo para facilitar su visualización e interpretación. Los números indican los años bajo riego de cada muestra.	61
9.1. Dendograma del análisis aglomerativo (método “average”)	96
9.2. Dendograma del análisis divisivo	97

Índice de cuadros

2.1. Moléculas orgánicas que conforman los residuos vegetales (Britton, 1995; Kögel-Knabner, 2002; Tsai, 2006; Dungait et al., 2012).	16
4.1. Relación muestras compuestas, unidad de suelo y tipo de manejo/número de años bajo riego con agua residual, de las muestras colectadas. *MC= Muestras Compuestas	38
5.1. Bandas representativas de macromoléculas orgánicas.	51

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La materia orgánica del suelo (MOS) es considerada una mezcla compleja de moléculas orgánicas (Kelleher y Simpson, 2006), resultantes del proceso de descomposición de restos de tejidos animales y vegetales, llevado a cabo por organismos y microorganismos dentro del suelo (Brady y Weil, 2008). Aunque la MOS ocupa generalmente menos del 10 % del suelo (Stevenson, 1994), es una fracción cuyas propiedades determinan significativamente a las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Se considera que tanto la cantidad como la calidad de la materia orgánica contribuyen a la calidad del suelo (Reeves, 1997), definida como la capacidad del suelo de cumplir con sus funciones dentro de un ecosistema o sistema de manejo (Brady y Weil, 2008).

La calidad de la materia orgánica depende del tamaño de los compuestos y de sus características estructurales. Entre éstas destaca su contenido de grupos funcionales, su acidez total, y del carácter hidrofílico o hidrofóbico de los compuestos (Haynes, 2000; Sánchez-González, 2006, 2008; Dalkmann et al., 2014; Jandl et al., 2015). Estas características determinan su reactividad, y la facilidad con la que es degradada por los microorganismos (Bending et al., 2002; von Lützow et al., 2002; Muñoz García y Faz Cano, 2012; St. Luce et al., 2014). En varios estudios se ha observado que los cambios en el manejo del suelo influyen en la composición de la materia orgánica. La deforestación aumenta la homogeneidad de los residuos orgánicos entrantes (Haberhauer et al., 2000), además de que incrementa la oxidación de las moléculas derivadas de la lignina y reduce la presencia de polisacáridos y amino azúcares producidos por bacterias. El uso de fertilizantes y los sistemas de labranza tradicionales provocan un aumento de grupos carboxílicos y del carácter hidrofílico de la MOS (Ellerbrock et al., 1999; Kaiser y Ellerbrock, 2005; Seddaiu et al., 2013; Tivet et al., 2013).

Estos efectos también se han visto por influencia del riego con agua residual, práctica que además aumenta la materia orgánica disuelta, y el carbono potencialmente mineralizable (Siebe, 1994; Bernier et al., 2013; Dalkmann et al., 2014;

Sánchez-González et al., 2015). Sin embargo hoy en día todavía se considera que la caracterización a nivel molecular de la materia orgánica en ambientes naturales es insatisfactoria (von Lützow et al., 2007; Solomon y Lehmann, 2010; Derenne y Nguyen Tu, 2014). Esto ha llevado a que en las últimas dos décadas incrementemente el uso de técnicas espectroscópicas para el estudio de la MOS. Entre éstas destaca la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), cuyas ventajas radican en que es rápida, barata y no destructiva (Kögel-Knabner, 2000; Viscarra Rossel et al., 2006; Vohland et al., 2014). Además, permite identificar la presencia de grupos funcionales en diversas macromoléculas orgánicas, por lo que se ha utilizado en varios estudios para evaluar la calidad de la MOS (Šimon, 2007; Bernier et al., 2013; Mastrolonardo et al., 2013; Seddaiu et al., 2013; 11 Nogueirol et al., 2014; Dalkmann et al., 2014; Sánchez-González et al., 2015).

El Valle del Mezquital, al sur del estado de Hidalgo, México, es una zona que ha pasado por grandes transformaciones en cuanto a uso de suelo se refiere: de vegetación natural, conformada por matorral xerófilo y mezquital, pasó a ser terreno para pastoreo de ovejas durante el siglo XVI, y gradualmente se fue instaurando agricultura de temporal que dominó el Valle hasta el año de 1902 (Sánchez-González et al., 2015). A fi-

nales del siglo XIX, los esfuerzos por desecar el Valle de México culminaron con la apertura de canales que dirigen el agua de la ciudad hacia el estado de Hidalgo, y para 1912 el uso de agua residual para la agricultura se hizo oficial (Sánchez-González et al., 2015). Hoy en día, la región cuenta con una superficie agrícola de más 90,000 ha, irrigada con agua residual proveniente de la Ciudad de México desde hace más de 100 años (Siebe y Cifuentes, 1995; Siemens et al., 2008; Jiménez y Chávez, 2004; Abedrop, 2012). El agua residual, compuesta de una mezcla de residuos domésticos, industriales y agua de lluvia, presenta concentraciones de materia orgánica, nitrógeno y fósforo que han incrementado la producción agrícola de la zona (Jiménez and Landa, 1998). Sin embargo, también presenta contaminantes orgánicos e inorgánicos como patógenos, sales disueltas, fármacos, entre otros, que son potencialmente dañinos para la salud pública o el ecosistema (Siebe, 1994; Siebe and Cifuentes, 1995; Siebe, 1998; Jimenez and Chávez, 2004; Dalkmann et al., 2012, 2014). Dentro de este contexto resulta relevante el estudio de la materia orgánica del suelo, ya que por sus características químicas puede retener e inmovilizar las sustancias contaminantes presentes en el agua residual, y en general contribuir a la capacidad de amortiguamiento de los suelos locales (Reeves, 1997; Cayetano Salazar, 2010).

Existen varios trabajos realizados en la zona respecto a la calidad de la MOS. Siebe (1994) encontró que en los tres tipos principales de suelo (Leptosoles, Feozems y Vertisoles) aumentaban las concentraciones de carbono potencialmente mineralizable al aumentar los años bajo riego con agua residual. Friedel et al. (2000) corroboraron estos resultados en un nuevo muestreo realizado 5 años después en la parcelas con suelos de tipo Leptosol y Vertisol regadas por 0, 25, 65 y 80 años. Herre et al. (2004); Sánchez-González (2006) y Sánchez-González (2008) mostraron que con los años bajo riego aumenta el contenido de carbono extractable en agua, particularmente en Vertisoles. Dalkmann et al. (2014) estudiaron la calidad de la materia orgánica de las parcelas de Vertisol en función del cambio en concentración de fracciones moleculares específicas, y observaron que el tiempo bajo riego provoca un aumento de la fracción hidrofílica, sobre todo de los grupos carboxílicos, y una disminución de la fracción hidrofóbica. En un estudio reciente realizado por Sánchez-González et al. (2015), por medio de FTIR y análisis multivariado, se observaron cambios importantes en las macromoléculas presentes en la MOS de perfiles de Vertisoles en función del tiempo bajo riego y la profundidad del suelo. En los trabajos mencionados se ha mostrado que existe un efecto del riego con agua residual distinto en la MOS de las principales unidades de suelo presentes en el Valle del Mezquital. Sin embargo, los que han

usado técnicas más detalladas, como la FTIR, sólo han estudiado este efecto sobre los Vertisoles. Es por ello que en el presente trabajo se decidió analizar muestras de los tres tipos principales de suelo que se encuentran bajo diferentes años bajo riego, utilizando la FTIR para observar los cambios en la composición de la materia orgánica del suelo.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1. La Materia Orgánica del Suelo

El suelo es un cuerpo natural resultado de la acción que ejercen el clima (atmósfera e hidrosfera), influenciado también por la topografía a nivel local, y la vegetación y microorganismos (biosfera), sobre rocas o sedimentos no consolidados (litosfera), a través del tiempo (Craul, 1985; Brady y Weil, 2008). Estas interacciones permiten que en el suelo exista una fracción líquida, una sólida y una gaseosa. Dentro de la fracción sólida existe un componente conocido como materia orgánica del suelo (MOS), el cual puede ser definido como una mezcla compleja y variada de sustancias orgánicas (no vivas) que se encuentran en diferentes estados de descomposición

dentro del suelo (Kelleher y Simpson, 2006). Estas sustancias provienen de residuos vegetales, la biomasa microbiana del suelo y productos orgánicos derivados de la actividad de los organismos vivos, como heces, enzimas y exudados de raíces (Brady y Weil, 2008).

2.1.1. Propiedades e importancia

La MOS determina importantes propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. La materia orgánica absorbe radiación solar, lo que regula la temperatura del suelo. Además, puede retener hasta 20 veces su peso en agua, lo que permite almacenar agua en el espacio radicular. Su asociación con componentes minerales contribuye a la estabilización de agregados, mejorando la estructura del suelo y consecuentemente, la permeabilidad y el intercambio de gases. La MOS también actúa como agente quelante (al formar complejos estables con iones polivalentes) y amortiguador ante valores de pH levemente ácidos, neutros y alcalinos. Junto con su alta capacidad de intercambio catiónico, ayuda a que el suelo cumpla con sus funciones de filtro y amortiguador de contaminantes. Finalmente, la MOS es fuente y almacén de nutrientes para las plantas, lo que promueve el desarrollo de raíces y procesos microbianos (Stevenson, 1994; von Lützwow et al., 2002; Clapp et al., 2005). Aunado a lo anterior, la MOS se considera el

almacén terrestre de carbono más grande, al contener aproximadamente 2344 Gt de carbono orgánico (Stockmann et al., 2013). Por su papel dentro del ciclo del carbono y la creciente preocupación ante un escenario de calentamiento global, se ha incrementado el interés hacia la MOS como sumidero o fuente de carbono atmosférico (Gleixner et al., 2002; Rasse et al., 2005; Brady y Weil, 2008; Lehmann et al., 2007; Derenne y Nguyen Tu, 2014).

2.1.2. Fracciones de la MOS y variables que las determinan

Al ingresar los restos de vegetales y animales muertos al suelo, los microorganismos vivos comienzan el proceso de descomposición, en el cual utilizan los compuestos orgánicos de los primeros como sustrato energético (Cleve y Powers, 1995; Stockmann et al., 2013). Al proceso de descomposición en el cual estos restos son convertidos en especies (CO_2 , CH_4 , NH_4^+) que se reintegran a los ciclos biogeoquímicos, se le conoce como mineralización. Sin embargo, factores ambientales (como bajas temperaturas, exceso de humedad, acidez del suelo, o baja disponibilidad de nutrientes) que no favorecen la actividad de los microorganismos, la adsorción por parte de los componentes minerales del suelo, o bien, la complejidad de las moléculas y su resistencia a la degradación por los micro-

organismos (Gleixner et al., 2002; Malik et al., 2013), limitan o detienen el proceso de descomposición y provocan lo que se conoce como humificación.

De acuerdo con Kögel-Knabner (2002), el proceso de humificación se ve controlado por los siguientes factores: la cantidad y composición química de los residuos orgánicos; la proporción de distintas partes de plantas y su distribución; y la proporción relativa de diferentes tejidos vegetales que entran en el suelo. En los últimos años, la descomposición de la MOS se ha propuesto no sólo como función de su origen y su composición química, que en realidad juegan un papel secundario en la descomposición, sino que se ha propuesto que la descomposición depende de las propiedades bióticas y abióticas del ecosistema (Nogueirol et al., 2014), lo que permite que surjan escenarios de desconexión física, congelamiento, interacción con superficies minerales (Schmidt et al., 2011), o bioturbación (Dungait et al., 2012) que dictan la accesibilidad de la materia orgánica ante los microorganismos y la rapidez con la que será degradada. Otros autores sugieren que la descomposición de la materia orgánica del suelo se puede analizar en función de los siguientes factores: ecología microbiana del sitio, cinética enzimática, controles ambientales y la protección matricial (Grandy et al., 2009; Stockmann et al., 2013).

Así surge un modelo donde existen tres fracciones de la

MOS en función del tiempo que tarda en descomponerse: una fracción activa o lábil, cuya tasa de recambio se mide en años; una intermedia o lenta, que puede permanecer por décadas en el suelo; y finalmente una fracción pasiva, cuya descomposición tarda desde cientos a miles de años (Stevenson, 1994; Gleixner et al., 2002; Stockmann et al., 2013).

En el caso específico del Valle del Mezquital, los suelos regados con agua residual se encuentran bajo las mismas condiciones climáticas y reciben el mismo aporte de materia orgánica (tejidos vegetales de maíz y alfalfa), pero difieren en las propiedades intrínsecas de cada unidad de suelo. En la localidad se han reconocido principalmente tres unidades distintas, clasificadas conforme a la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (IUSS Working Group WRB, 2014):

- Leptosoles: Se caracterizan por ser suelos muy someros que se encuentran sobre roca continua o por ser extremadamente ricos en fragmentos de piedra y/o grava. Por lo general se encuentran en regiones montañosas. Estas características los vuelven susceptibles a problemas de erosión y de drenaje excesivo aún en condiciones húmedas.

- Feozems: Son suelos con un horizonte superficial oscuro y rico en materia orgánica. Se consideran buenos para la agricultura debido a su porosidad y fertilidad.

- **Vertisoles:** Suelos arcillosos que presentan una gran proporción de arcillas expandibles. La expansión y contracción alternada de este tipo de arcillas provoca que en el perfil del suelo se formen grietas profundas, facetas de fricción presión (slickensides) y agregados estructurales en forma de cuña en el suelo subsuperficial. La presencia de estas arcillas produce un reciclado interno o mezcla constante del material del suelo.

Las características específicas de cada tipo de suelo provocan una dinámica diferente de la materia orgánica cuando interactúan con otros componentes ambientales. Por ejemplo, el alto contenido de arcillas en Vertisoles favorece la retención de agua, lo que a la vez promueve la actividad microbiana, sin embargo, escenarios continuos de inundación producen condiciones anaerobias que reducen las tasas de mineralización (Brady y Weil, 2008). Además, la presencia de arcillas promueve la formación de complejos órgano-minerales que protegen la MOS de la acción bacteriana gracias a la alta adsorción que existe entre las superficies minerales y la materia orgánica (Dungait et al., 2012). Esto contrasta con los Leptosoles, donde la textura más gruesa provoca un drenaje excesivo, buena aireación y falta de superficies reactivas que secuestren la MOS. Los Feozems pueden presentar características que los pueden asemejar tanto a los Leptosoles como a los Vertisoles, aunque por su desarrollo y su acumulación

característica de materia orgánica resultan más parecidos a los Vertisoles (IUSS Working Group WRB, 2014). También es necesario considerar que el riego con agua residual genera un aporte constante de nutrientes y de agua que favorece la actividad microbiana. El agua residual no tratada provee materia orgánica particulada y disuelta, la cual funciona como una fuente de energía accesible y fácil de degradar por los microorganismos (Herre et al., 2004). Además, la relación C:N de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual es mucho menor que la de la materia orgánica en suelos agrícolas (Herre et al., 2004), aunque se ha considerado factible que en suelos que han sido regados por más tiempo con agua residual aumente la relación C:N de la MOS (Sánchez-González, 2006). De esta manera, podemos esperar que la dinámica de la MOS cambie con los años bajo riego y en función del tipo de suelo.

2.1.3. Composición y origen de la MOS

Las distintas técnicas de extracción, purificación y fraccionamiento de la MOS (Swift, 1996) han llevado a la creación de diferentes clasificaciones y modelos conceptuales. Algunos ejemplos son la clasificación por diferencias físicas observables; por solubilidad en medio ácido, alcalino o en alcohol (sustancias húmicas y no húmicas); o por su grado de acompleja-

miento con otros componentes del suelo (von Lützow et al., 2007). A pesar del intento de estas clasificaciones de imponer un marco común para la investigación de la materia orgánica del suelo, la mayoría de los autores concuerda en la idea de que los métodos de fraccionamiento en los que se basan las clasificaciones no generan clases homogéneas o funcionales (Stevenson, 1994; Kaiser y Ellerbrock, 2005; von Lützow et al., 2007). Es por ello que en este proyecto de tesis se decidió trabajar conforme a la idea de Kelleher y Simpson (2006) de que la composición de la materia orgánica del suelo puede ser considerada como el producto de la degradación de biopolímeros cuya estructura se asemeja a la de sus macromoléculas de origen. Esto se basa en el hecho de que la MOS aun retiene características del material de origen a pesar haber pasado por una transformación.

La principal fuente de residuos orgánicos en el suelo son las plantas, seguido de los residuos de origen microbiano y de los exudados de raíces (Gleixner et al., 2002). Los residuos vegetales provienen de los tejidos que se encuentran por encima del suelo (biomasa aérea: follaje, tallos, frutos) y de la biomasa radical y la rizodeposición (liberación de carbono orgánico en forma de exudados a través de raíces vivas) (Kögel-Knabner, 2002; Rasse et al., 2005). En parcelas agrícolas la biomasa radical conforma una mayor proporción, ya que la biomasa aérea es retirada del sistema a través de las cosechas. Algunos de los compuestos orgánicos que constituyen los residuos

vegetales se encuentran listados en el Cuadro 2.1. Las moléculas provenientes de hongos consisten en polisacáridos, proteínas, lípidos, melanina y quitina, mientras que las bacterias se conforman de sustancias como mureína, aminoácidos esenciales e inusuales, dextranos y lipo-polisacáridos (Kögel-Knabner, 2002). .

Respecto a las principales coberturas del Valle Mezquital, se ha encontrado que la biomasa subterránea (raíces finas) de los cultivos de alfalfa y el mezquital contienen un mayor porcentaje de lignina, mientras que los cultivos de maíz presentan una mayor cantidad de celulosa y hemicelulosa, seguidos de la vegetación de matorral (Germán Venegas, 2014). En el caso de la biomasa aérea de la vegetación natural, Reyes-Reyes et al. (2003) reportan que la composición de las hojas de mezquite y huizache tienen mayor contenido de (hemi) celulosa, que de lignina, seguida por los polifenoles.

Cuadro 2.1: Moléculas orgánicas que conforman los residuos vegetales (Britton, 1995; Kögel-Knabner, 2002; Tsai, 2006; Dungait et al., 2012).

Función	Molécula	Constituyentes	Detalles
Almacén	Proteínas	Polipéptidos (cadenas de aminoácidos)	Grupo más abundante en las células vegetales
	Almidón	Polisacáridos (polímeros de glucosa)	
	Carotenoides y antocianinas	Compuestos isoprenoides	
Estructura	Celulosa	Polímero lineal de glucosa	Principal componente de la pared celular
	Hemicelulosa	Polisacáridos de unidades de azúcares parecidas a la celulosa	En este grupo se encuentran los xilanos, glucomananos, mananos, galactanos y pectinas.
	Lignina	Macromolécula formada por unidades de fenil propano	
	Taninos	Polifenoles, se dividen en taninos condensados y taninos hidrolizables	Compuestos muy heterogéneos debido a la presencia de diferentes grupos funcionales
	Lípidos	Moléculas no polares compuestas de cadenas largas de hidrocarburos o múltiples anillos	
	Cutina y suberina	Ácidos grasos hidróxidos y epóxidos unidos por enlaces éster	

2.1.4. Métodos de caracterización de la MOS

La caracterización de la materia orgánica a nivel molecular resulta un desafío debido a su diversidad y heterogeneidad (Derenne y Nguyen Tu, 2014). Existen diferentes metodologías que proveen información distinta y que, al usarse en un mismo estudio, pueden complementarse, generando una visión más completa de la composición de la MOS. Por lo general esto incluye realizar todos los pasos representados en la Figura 2.1.

2.1.4.1. Análisis químicos

Pretratamientos: Una muestra de suelo completo se puede caracterizar directamente por métodos espectroscópicos, o bien, se puede realizar un pretratamiento, con el objetivo de separar la MOS de la matriz mineral y obtener una muestra orgánica concentrada (Derenne y Nguyen Tu, 2014).

Conforme a la revisión de von Lützow et al. (2007), el pretratamiento puede llevarse a cabo por:

- Métodos físicos. Separan la MOS por tamaño y/o densidad. Implican la aplicación de distintos tratamientos que disgregan, dispersan, separan y sedimentan las partículas del suelo, como el tamizado en húmedo y seco, o la vibración ultrasónica en agua. Se basan en la idea de que la accesibilidad

de los microorganismos a la MOS depende del estado de agregación de las partículas y su distribución en el espacio.

- Métodos químicos. Toman en cuenta qué tan hidrolizable es la MOS y su resistencia a la oxidación. Pueden involucrar la destrucción química de la fase mineral o la fumigación con cloroformo para obtener el carbono orgánico asociado a la biomasa microbiana viva del suelo. Existen varios ejemplos de este tipo de tratamientos:

- o Extracción: de la fracción disuelta de la MOS; de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas (por su solubilidad en medios ácidos o alcalinos); extracción por medio de solventes orgánicos.

- o Hidrólisis: por medio de agua caliente o ácidos (HCl y H₂SO₄).

- o Oxidación: puede realizarse con KMnO₄, H₂O₂, Na₂S₂O₈, o NaOCl. También es posible realizar una foto-oxidación con radiación ultravioleta de alta energía.

- Una combinación de los métodos anteriores.

Un inconveniente de realizar estos pretratamientos es que la MOS que se encuentra asociada más fuertemente a la fracción mineral y/o a especies metálicas, muchas veces no puede ser separada por estos métodos (Mikutta et al., 2006). Además, se ha encontrado que los métodos de pretratamiento lle-

gan a alterar las estructuras moleculares de la materia orgánica (Rumpel et al., 2006; Sleutel et al., 2009; Derenne y Nguyen Tu, 2014), lo que dificulta la interpretación.

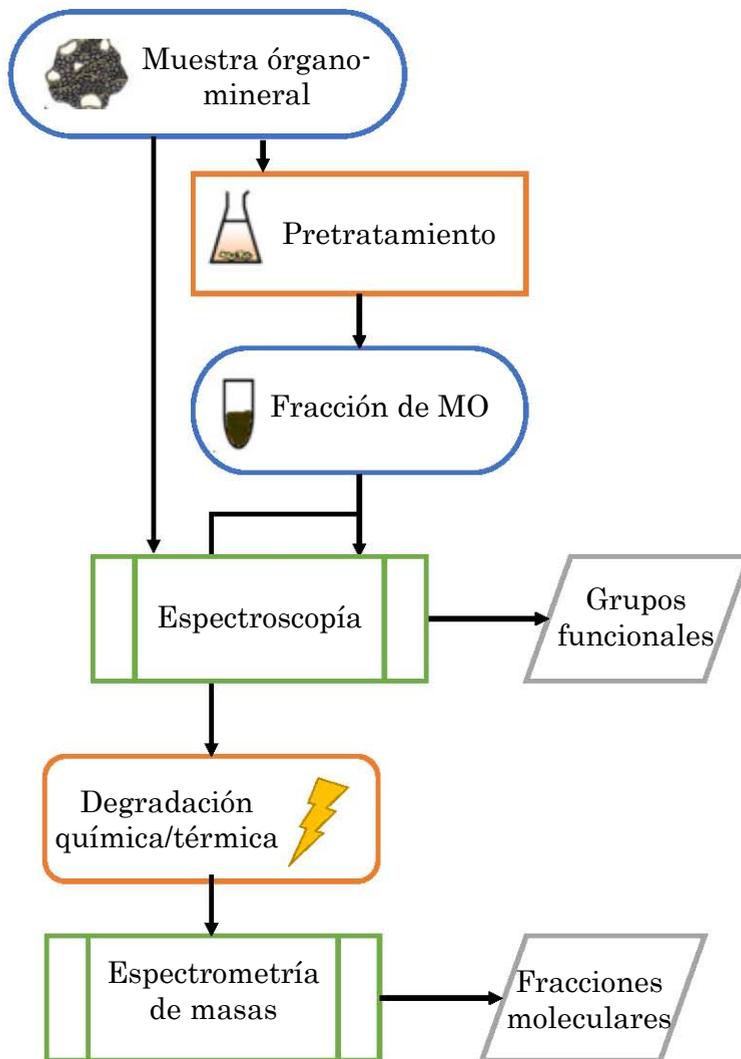


Figura 2.1: Secuencia de procesos a realizar para el análisis completo de la composición de la MOS. Modificado de Derenne y Nguyen Tu (2014).

Espectroscopía: Los métodos espectroscópicos miden la composición molecular a partir de la intensidad de absorción (o transmitividad, dependiendo el caso) característica de cada molécula en el espectro electromagnético (Stuart, 2004). Es por ello que proveen información acerca de la naturaleza y la abundancia relativa de los grupos funcionales presentes en la MOS (Derenne y Nguyen Tu, 2014). Entre estos métodos se encuentran la espectroscopía en las regiones del ultravioleta, visible, infrarrojo cercano y medio, y rayos X, junto con las espectroscopías de resonancia magnética nuclear y de resonancia de espín electrónico (Swift, 1996; Kögel-Knabner, 2000). Aunque las espectroscopías no proveen información detallada de las estructuras moleculares presentes en la materia orgánica, sus ventajas radican en que son métodos no destructivos.

La espectroscopía de infrarrojo refleja los cambios en los dipolos de las moléculas, expresados como vibraciones y rotaciones, al interaccionar esta región del espectro con la materia (Coates, 2000; Stuart, 2004). Para este estudio se utilizó la FTIR, situada en la región del infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}), la cual no sólo se considera un método no destructivo, sino que también es rápida y barata (Kögel-Knabner, 2000; Viscarra Rossel et al., 2006; Vohland et al., 2014). Además, presenta una mayor especificidad y reproducibilidad al com-

pararla con otras espectroscopías, como la de infrarrojo cercano (Bellon-Maurel y McBratney, 2011), lo que facilita su interpretación cualitativa y cuantitativa (Reeves, 2010).

Degradación e identificación de productos: El objetivo de este tipo de tratamientos es separar moléculas de bajo peso molecular a partir de las macromoléculas para posteriormente identificar su estructura. En su mayoría consisten en tratamientos degradación química y degradación térmica (Derenne y Nguyen Tu, 2014). Los productos derivados de estos tratamientos se pueden analizar por espectrometría de masas o cromatografía de gases (Swift, 1996). La desventaja de estos procedimientos es que son destructivos (Derenne y Nguyen Tu, 2014).

2.1.4.2. Análisis estadísticos

En este trabajo se analizaron 100 muestras por medio de FTIR para observar diferencias en la composición de la MOS. Por cada muestra se obtuvieron aproximadamente 3500 puntos en la región del 600 al 4000 cm^{-1} del espectro electromagnético, que indican el nivel de absorción de los componentes de la muestra en ese punto específico del espectro. La gran cantidad de datos que se generaron con este procedimiento hizo que fuera necesario aplicar métodos estadísticos que com-

plementaran una interpretación objetiva de los espectros con una reducción de dimensiones que facilitara el manejo de la información (Wehrens, 2011; Hanson, 2015). Para ello se realizaron: a) un análisis de componentes principales, y b) análisis de conglomerados y clasificación basada en modelos.

a) Análisis de componentes principales (PCA) Es un método estadístico que se utiliza en conjuntos grandes de datos que dependen de múltiples variables. Busca resumir la información relevante dentro de la estructura de correlación del conjunto de datos, además de que permite presentar los resultados en gráficas fácilmente interpretables (Næs, et al., 2002; Hanson, 2015). El PCA se basa en la creación de nuevas variables (componentes principales) a partir de la combinación lineal de las variables originales, estableciendo la primera dimensión en la dirección que contiene más variabilidad, con el objetivo de tener la mayor proporción de información en pocas dimensiones (Wehrens, 2011). Los componentes principales se caracterizan porque no se correlacionan entre ellos (Næs, et al., 2002). Los pesos de las variables en las combinaciones lineales creadas en el PCA se conocen como “cargas”, o “loadings”, mientras que las muestras quedan distribuidas en “coordenadas” (“scores”) dentro de este nuevo espacio. Las coordenadas indican qué tanto se ve afectada una muestra por las cargas que representan a cada componente (Wehrens,

2011) y por lo tanto, la tendencia de distribución de los datos.

En el caso del PCA aplicado a espectroscopía, las cargas generadas por el análisis son nuevos espectros, resultado de la combinación de las regiones del infrarrojo que más cambian en las lecturas de los espectros originales. Las muestras, en forma de coordenadas, se distribuyen de acuerdo a su parecido con cada carga. Esto genera que muestras con espectros similares se encuentren cercanas en el nuevo espacio creado por las cargas, mientras que muestras con espectros diferentes estén alejadas unas de las otras. Una de las premisas del PCA es no realizar suposiciones respecto a la pertenencia de las muestras en categorías previamente establecidas (Hanson, 2015), por lo que este análisis se usó para observar las diferencias en las muestras sin importar las categorías con la que nosotros las identificamos, como la unidad de suelo o los años bajo riego.

b) Análisis de conglomerados y clasificación basada en modelos. Aunque el análisis de componentes principales por sí mismo nos permite observar patrones en el conjunto de datos, este método no busca definir grupos como tal. Para ello existen otros análisis estadísticos que utilizan distintos algoritmos para encontrar patrones en función de la similitud entre la información.

Los análisis de conglomerados, o clustering, se basan en la idea de que dentro de un grupo de datos existen varios niveles de subgrupos en función de esa similitud. En este caso se utilizaron dos tipos: el divisivo, que divide el conjunto total de datos en conglomerados individuales, y el aglomerativo, que toma cada muestra por separado y luego las va agrupando en los conglomerados (Otto, 2007). De esta manera agrupan las muestras en función de las similitudes/diferencias (vistas como una distancia) que hay entre ellas (Wehrens, 2011).

La clasificación basada en modelos (CBM) es un algoritmo de conglomeración que está basado en modelos de probabilidad. Este método asume que los datos se generaron por una mezcla de distribuciones probabilísticas en las que cada componente representa un conglomerado diferente (Gan et al., 2007). En este caso se realiza una optimización para ajustar los datos y los modelos, de los cuales se elige el que “mejor” describe la agrupación de las muestras (Hanson, 2015).

2.2. Efectos del riego con agua residual sobre la composición de la MOS: trabajos previos

El efecto que tiene el riego con agua residual sobre la composición de la materia orgánica de los suelos del Valle del Mezquital, fue analizado primeramente por Siebe (1994) quien midió el carbono potencialmente mineralizable (midiendo el CO₂ al incubar muestras de suelo por 21 días) en suelos superficiales (0-30 cm) de parcelas con suelo de tipo Leptosol, Feozem y Leptosol regadas por diferente tiempo. Encontró que en los tres tipos de suelo aumentaba el carbono potencialmente mineralizable al aumentar los años bajo riego con agua residual. Al relacionar el carbono potencialmente mineralizable con el contenido de carbono total, observó que esta proporción aumenta con los años bajo riego, sobre todo en Leptosoles.

Friedel et al. (2000) confirmaron lo anterior en un nuevo muestreo realizado 5 años después en la parcelas con suelos de tipo Leptosol y Vertisol regadas por 0, 25, 65 y 80 años. Herre et al. (2004), también mostraron que con los años bajo riego aumenta el contenido de carbono extractable en agua, particularmente en Vertisoles. Lo anterior también fue corro-

borado por Sánchez-González en 2006 y 2008.

Dalkmann et al. (2014) realizaron un estudio con el objetivo de observar el efecto que tiene el cambio en la calidad de la MOS sobre la sorción de fármacos presentes en el agua residual en muestras superficiales de Vertisoles recolectadas en 2009. Ellos estudiaron la calidad de la materia orgánica en función del cambio en concentración de fracciones moleculares específicas, observado en picos de espectros de FTIR obtenidos de suelos regados con agua residual por 0, 14, 35 y 100 años. Se seleccionaron las regiones de la fracción hidrofóbica (metil/metileno: $2920\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$) e hidrofílica (cetona/amida $1640\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ y carboxilos $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$). Con ello observaron que el tiempo bajo riego provoca un aumento de la fracción hidrofílica, sobre todo de los grupos carboxílicos, y una disminución de la fracción hidrofóbica.

Sánchez-González et al. (2015) analizaron, con FTIR y análisis multivariado, las macromoléculas presentes en la MOS de perfiles de Vertisoles en función del tiempo bajo riego y la profundidad. Al interpretar los resultados del análisis multivariado, se observó la presencia de polisacáridos, proteínas y ligninas a partir de la aplicación del riego con agua residual en el Valle del Mezquital, además de que encontraron celulosa en los suelos más afectados por el riego y diferencias estructurales en las ligninas en función de la profundidad.

Capítulo 3

OBJETIVO E HIPÓTESIS

3.1. Objetivo

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto que tiene la cobertura y el uso de suelo (como vegetación natural, agricultura de temporal y riego con agua residual por diferentes periodos de tiempo) sobre la composición de la materia orgánica de las tres unidades de suelo (Leptosol, Vertisol y Feozem) dominantes en el Valle del Mezquital.

3.2. Hipótesis

1) La composición de la MOS variará dependiendo de la unidad de suelo a la que pertenezca la muestra. Esto en fun-

ción de las propiedades de dicha unidad de suelo, particularmente de su contenido de arcillas, el cual es determinante de la capacidad de retención de agua, la capacidad de aireación y la conductividad hidráulica, las cuales determinan la dinámica de la descomposición y de la humificación, así como la formación de complejos órgano-minerales. En el caso de los suelos regados con agua residual, la composición de la MOS cambiará en función del tiempo que llevan bajo riego las parcelas estudiadas, de acuerdo a las observaciones de trabajos anteriores: conforme aumenten los años bajo riego aumentarán las bandas de la lignina y de celulosa, además de que aparecerán bandas asociadas a componentes externos como detergentes y otros contaminantes orgánicos provenientes del agua residual. Considerando lo anterior, se espera que los espectros de Vertisoles se vean menos afectados en las parcelas con menos tiempo bajo riego, ya que la materia orgánica se encuentra más protegida en este tipo de suelos y los microorganismos recurren a la materia orgánica disuelta que proviene del agua residual. Lo contrario ocurrirá con los Leptosoles, ya que el aporte inicial de agua y de materia orgánica lábil promoverá la mineralización de la MOS en general. Los Feozems tendrán un comportamiento intermedio, y dependiendo de las características ambientales (contenido de arcillas, profundidad, posición en el relieve) se parecerán más a los Vertisoles o a los Leptosoles. El diagrama de la Fig. 3.1 describe la agru-

pación de las muestras de acuerdo a estos comportamientos.

Tiempo bajo riego/ Unidad de suelo	Reciente	Medio	Antiguo
Leptosol	Afectados por el riego Alta mineralización	Afectados por el riego Alta mineralización	Muy afectados por el riego Alta mineralización
Feozem	Dependiendo de las condiciones ambientales se verán más o menos afectados por el riego	Dependiendo de las condiciones ambientales se verán más o menos afectados por el riego	Muy afectados por el riego Alta mineralización
Vertisol	Menos afectados por el riego Baja mineralización por la protección matricial	Poco afectados por el riego Baja mineralización	Muy afectados por el riego Alta mineralización

Figura 3.1: Diagrama de la primera hipótesis, dónde se describe el comportamiento de cada tipo de suelo de acuerdo a los años bajo riego. Los tonos de gris indican la posible pertenencia al mismo grupo de acuerdo a los análisis estadísticos.

2) Al analizar parcelas que se encuentran bajo distintos tipos de coberturas vegetales, la composición de los residuos orgánicos podría influir en la composición de la MOS de las muestras estudiadas. Las parcelas de Vertisol que se encuentran bajo coberturas de vegetación natural (matorral y mezquite) reciben detritos con una alta proporción de lignina, mientras que suelos bajo agricultura de temporal (en el caso

de Feozems y Leptosoles) sólo tienen maíz como cobertura, lo que implicaría un mayor aporte de celulosa y hemicelulosa. Los suelos agrícolas regados con agua residual se encuentran bajo un sistema de alfalfa/maíz/forraje, que aporta lignina, celulosa, y hemicelulosa, de manera que se parecerán tanto a los suelos de agricultura de temporal como a los que se encuentran bajo vegetación natural. Al igual que en la sección anterior, el diagrama de la Fig. 3.2 describe la posible agrupación de las muestras de acuerdo al tipo de residuo orgánico.

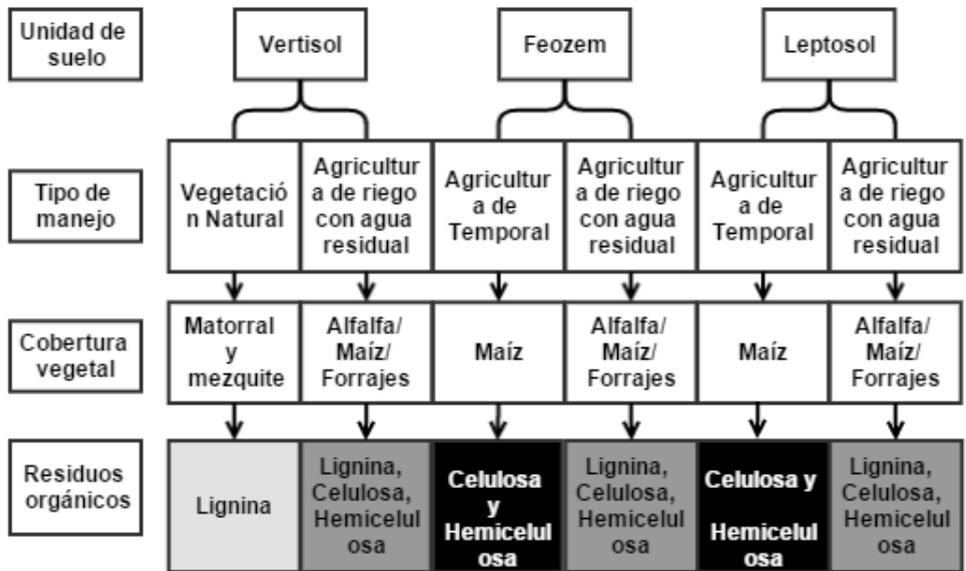


Figura 3.2: Diagrama de la segunda hipótesis, dónde se describe el comportamiento de las muestras estudiadas de acuerdo al tipo de residuos orgánicos presente en cada unidad de suelo. Los tonos de gris indican la posible pertenencia al mismo grupo de acuerdo a los análisis estadísticos.

Capítulo 4

METODOLOGÍA

4.1. Zona de estudio

El Valle del Mezquital es una región al sur del estado de Hidalgo, México, aproximadamente 60 km al norte del Distrito Federal, en la que se encuentra una superficie agrícola de más 90,000 ha regada con agua residual desde hace más de 100 años (Siebe y Cifuentes, 1995; Gutiérrez-Ruiz et al., 1995; Jiménez y Chávez, 2004; Siemens et al., 2008; Abedrop, 2012). La región se encuentra entre los 1,700 y 2,100 m de altitud. Tiene un clima semiseco templado con lluvias de junio a septiembre. Las temperaturas medias anuales varían de 16 a 18°C y la precipitación media anual es de 400 mm en la parte norte y de 700 en la parte sur. El principal efluente de la

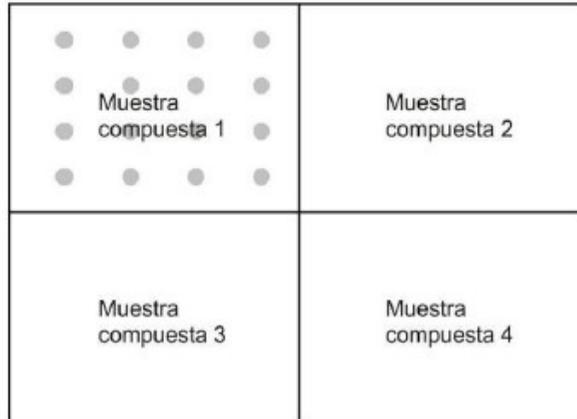
zona es el río Tula, el cual se represa en las presas Requena y Endhó, que se encuentran cerca de los poblados de Tepeji y Tula, respectivamente. A la altura de Ixmiquilpan el río Tula se une con el río Actopan, terminando por desembocar en el río San Juan, el cual drena hacia el Golfo de México. Las rocas más antiguas que se encuentran en esta zona son calizas marinas del Cretácico Inferior y Superior, sobre las que yacen rocas clásticas continentales y volcánicas del Terciario, y finalmente aluviones y material clástico originados en el Cuaternario. Los suelos son de origen aluvial y coluvial, identificados como Leptosoles eútricos y réndzicos; Feozems háplicos y cálcicos; y Vertisoles eútricos (Siebe, 1994; Chapela-Lara, 2011). La vegetación natural consiste principalmente de matorral crasicaule caracterizada por cactáceas de tallos suculentos, huizaches (*Acacia farnesiana*) y mezquites (*Prosopis sp.*). También se encuentran especies como el garambullo (*Mytillocactus geometrizans*), maguey, pastizales, y otras plantas de clima seco (Acosta, 2007). Dado que la principal actividad económica es la agricultura, en el Valle del Mezquital se encuentran cultivos mayoritariamente de maíz y alfalfa, aunque también hay trigo, avena, frijol, jitomate, chile, betabel, pasto, entre otros, los cuales a su vez sirven como alimento para ganado, o para el consumo humano (Romero-Álvarez, 1997). El sistema de uso de la tierra consiste en una rotación de cultivos, en donde se siembra alfalfa por dos a tres años,

seguida de dos años de maíz o vegetales de primavera/verano, alternando con pasto, avena o cebada en la temporada de otoño/invierno (Chapela-Lara, 2011).

4.2. Obtención de muestras

La mayor parte de las muestras analizadas en esta tesis fueron recolectadas en el 2009 como parte del proyecto de tesis de Chapela-Lara (2011), en el que se seleccionaron parcelas agrícolas regadas con agua residual en períodos de tiempo de 0 (agricultura de temporal) a 99 años. Asimismo, se buscó que las parcelas con distintos años bajo riego se encontraran en diferentes posiciones del piedemonte extendido del Valle del Mezquital, de manera que se obtuvieran muestras para las tres unidades de suelo presentes: Vertisol, Feozem y Lep-tosol. Todas estas parcelas, excepto las de agricultura de temporal en las que sólo se cultiva maíz, se encuentran bajo el mismo sistema de rotación de cultivos descrito anteriormente. Para la obtención de muestras, las parcelas de 1 a 2 hectáreas se dividieron en cuatro cuadrantes, de los cuales se tomaron entre 12 y 16 núcleos por medio de una barrena de 4 cm de diámetro y 30 cm de profundidad. Para cada cuadrante se obtuvo una muestra compuesta al mezclar y homogeneizar los núcleos (Figura 4.2).

Canal de riego (entrada de agua negra)



Canal de desagüe de la parcela (salida de agua negra)

Figura 4.1: Diseño del muestreo realizado en cada parcela, donde los círculos grises simbolizan los sitios de muestreo de los núcleos utilizados para formar las muestras compuestas. Tomado de Chapela-Lara (2011).

Siguiendo la misma metodología, se obtuvieron muestras de dos parcelas con suelo de tipo Vertisol bajo vegetación natural, una de matorral y otra de mezquite, durante una colecta realizada en noviembre de 2013, con el objetivo de comparar el efecto en la MOS de los diferentes tipos de manejo del suelo. En total, se recolectaron 100 muestras compuestas: 40 de Leptosol, 28 de Feozem y 32 de Vertisol, como se presenta

en el Cuadro 4.1.

Cuadro 4.1: Relación muestras compuestas, unidad de suelo y tipo de manejo/número de años bajo riego con agua residual, de las muestras colectadas. *MC= Muestras Compuestas

Unidad de suelo	Tipo de manejo/Años bajo riego	Localidad	Número de MC
Leptosol	Agricultura de temporal (0 años)	Tetepango	4
	11	Ulapa-Tezontlale	8
	12	San José Bojay	4
	14	Tlaxcoapan	4
	23	La Licuadora	4
	35	San José Bojay	8
	84	Bojayito Chico	8
	Número de muestras		
Feozem	Agricultura de temporal (0 años)	San José Bojay	4
	11	Ulapa-Tezontlale	4
	35	San José Bojay	4
	50	Ulapa-Tetepango	4
	84	Bojayito Chico	4
	99	Juandhó	4
	99	Ulapa	4
	Número de muestras		
Vertisol	Vegetación natural (Matorral)		4
	Vegetación natural (Mezquite)		4
	14	Tlaxcoapan	4
	23	La Licuadora	4
	35	San José Bojay	4
	50	Ulapa-Tetepango	4
	84	Bojayito Chico	4
	99	Ulapa	4
Número de muestras			32

4.3. Preparación de muestras

Las muestras compuestas fueron tamizadas con una malla de 2 mm después de haberse secado en charolas de plástico a temperatura ambiente. De la fracción <2mm se tomaron alícuotas que fueron procesadas en un molino de ágata marca Fritsch, obteniendo así una mezcla homogénea de partículas de tamaño <20 μm . El esquema representado en la Fig. 4.3 ilustra los procedimientos realizados desde este apartado hasta los análisis estadísticos.

4.3.1. Destrucción de materia orgánica por oxidación con hipoclorito de sodio

Dado que para una parte del estudio fue necesario adquirir espectros de la MOS de una parte de las muestras, a una fracción de las muestras de <2mm se le destruyó la materia orgánica por el método de oxidación con hipoclorito de sodio propuesto por Anderson (1961), y modificado por Siregar et al. (2005): De cada una de las muestras previamente secadas y tamizadas a <2mm, se tomaron tres submuestras de 3g y se mezclaron con 30 ml de la solución de NaOCl al 6%. Después de dejarlas 24 horas a temperatura ambiente, se centrifugaron y decantaron, para repetir el procedimiento dos veces más. Posteriormente, se realizó el mismo proceso tres veces

pero añadiendo 30 ml de solución de NaCl 1 M en lugar de la solución de NaOCl, con el objetivo de eliminar el hipoclorito que pudiera quedar en el precipitado. Finalmente cada muestra se pasó a membranas de diálisis con agua destilada y se colocaron en un recipiente con agua hasta alcanzar una conductividad eléctrica de $<40 \mu\text{S}/\text{cm}$. Una vez listos se pasaron a cristalizadores para secarse en la estufa, a una temperatura menor de 60°C . De esta manera se obtuvo la fracción mineral de las muestras, la cual posteriormente se procesó en el molino de ágata para obtener la mezcla de tamaño $<20 \mu\text{m}$.

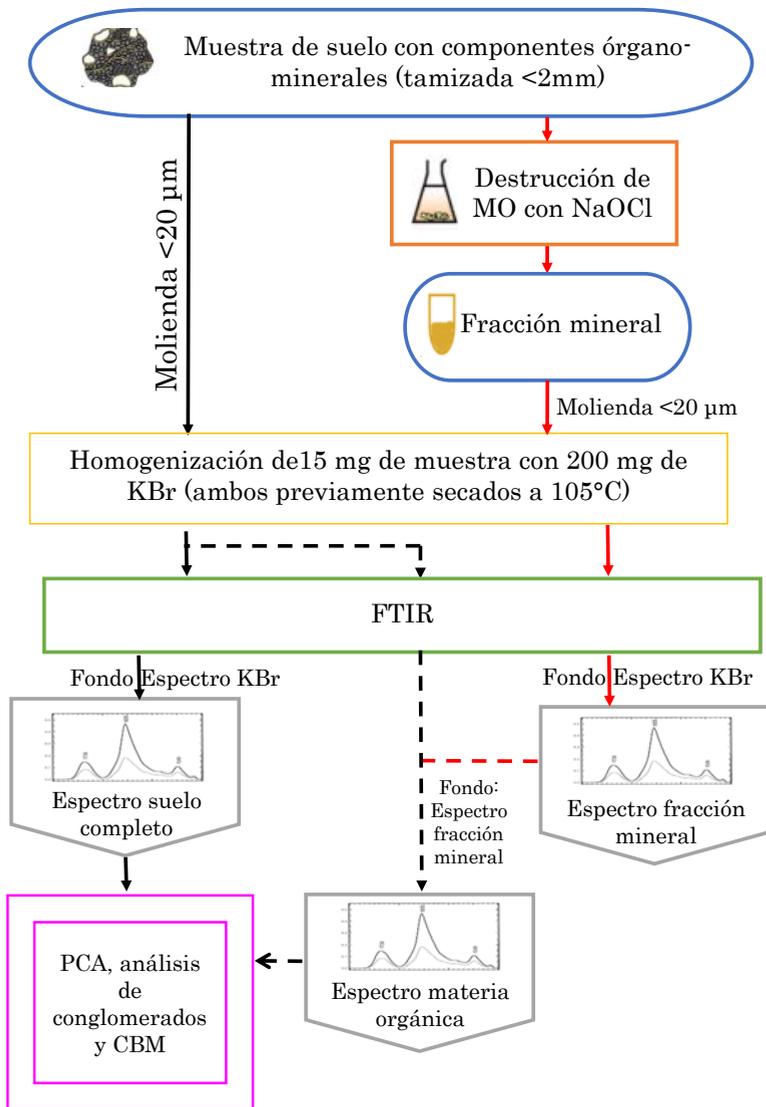


Figura 4.2: Esquema en el que se muestra el desarrollo de la metodología, adaptado de Derenne y Nguyen Tu (2014).

4.4. Análisis con espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Por cada muestra compuesta seca, tamizada y molida, se pesaron 15 mg (previamente secados a 105°C) y se mezclaron con 200 mg de bromuro de potasio (KBr) para posteriormente leerse por duplicado en un espectrómetro de infrarrojo Varian 3100 FTIR Excalibur Series. Los espectros se adquirieron en un rango de 4000-600 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} , tomados en 100 escaneos y suavizados para eliminar ruido. Se obtuvieron también espectros correspondientes a la MOS de la mitad de las muestras, al leer las muestras de la fracción mineral y posteriormente usarlas como fondo al leer sus equivalentes de suelo completo. Este procedimiento da lugar a una sustracción de espectros, en el que a espectros de suelo completo se le restan los espectros de la fracción mineral, siendo el resultado de esta resta las señales correspondientes a la materia orgánica. Esto se realizó para comparar la información de los espectros de suelo completo y los espectros de la MOS.

Previamente al análisis estadístico, se removieron las regiones de 2500-1900 cm^{-1} , debido a la influencia que tiene el CO_2 de la respiración en esa parte del espectro (Stuart, 2004).

4.5. Análisis estadístico

Se utilizó el método de estadístico de análisis de componentes principales (PCA), del cuál se obtuvo información en forma de cargas y coordenadas. Con los resultados del PCA, se realizaron análisis de conglomerados divisivo y aglomerativo, y una clasificación basada en modelos. El tipo de conglomerado aglomerativo se corrió con los métodos “average”, “complete”, “ward” y “weighted”. Todos los análisis se hicieron por medio del software R Project versión 3.1.1 (R Core Team, 2014) con los paquetes ChemoSpec (Hanson, 2015), R.utils (Bengtsson, 2014), mclust (Fraley et al., 2012) y cluster (Maechler et al., 2014).

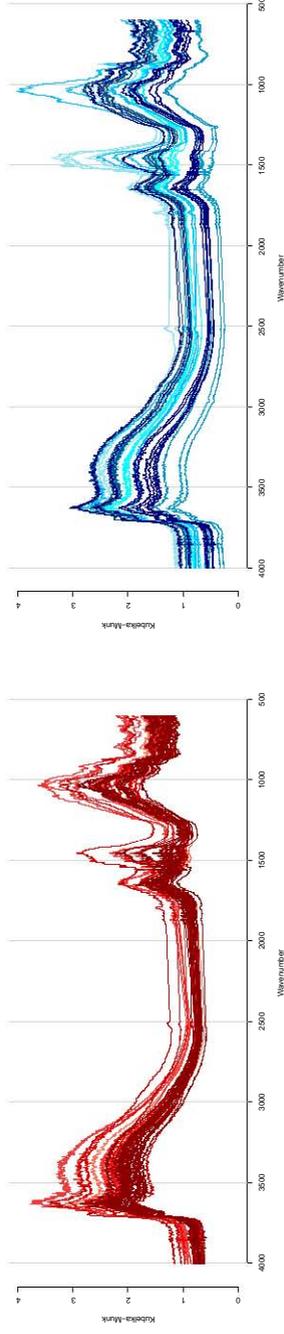
Capítulo 5

RESULTADOS

5.1. Efectos del tipo de suelo y años bajo riego sobre la composición de la MOS

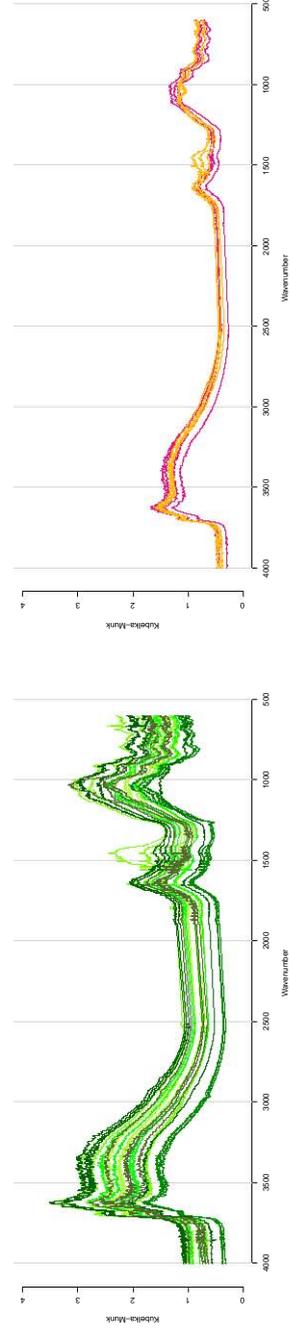
Los espectros resultantes se pueden observar en la Fig. 5.1. Se puede ver que Leptosoles, Feozems y Vertisoles en parcelas agrícolas varían mucho en las regiones próximas a los 1500 y 1050 cm^{-1} , mientras que los espectros correspondientes a los Vertisoles bajo matorral y mezquital no sólo presentan menos variación, sino que también los picos son relativamente más bajos.

Una vez realizado el análisis de componentes principales,



(a) Leptosoles

(b) Feozems



(c) Vertisoles

(d) Vertisol bajo Matorral y Mezquite

Figura 5.1: Gráficas de los espectros de suelo completo separadas para facilitar la visualización: Los suelos agrícolas se distribuyeron en a) Leptosoles, b) Feozems, c) Vertisoles, y los Vertisoles bajo vegetación natural en d) Matorral y Mezquite.

la información se redujo de manera que el 95.6% de la varianza de los 100 espectros originales quedó representada en los primeros dos componentes principales (CP), cómo se puede observar en la Fig. 5.2, en la que se graficó el porcentaje de varianza asignado a cada componente de forma individual y acumulativa.

En las coordenadas resultantes de este análisis (Fig. 5.3, las coordenadas se separaron por tipo de suelo para poder observar mejor su distribución), cada punto representa la posición que ocupan las muestras (en este caso, los espectros de suelo completo de cada muestra compuesta de las parcelas estudiadas) en el nuevo espacio generado por el PCA.

En la gráfica del CP1 contra el CP2, observamos que la mayoría de las muestras queda distribuida alrededor del origen y sin un orden aparente. En la parte de la derecha (región positiva del CP1) se pueden apreciar agrupaciones de las parcelas de Vertisol bajo vegetación natural, junto a las parcelas de Vertisol y Feozem con 50 años bajo riego y una de las parcelas de Feozem de 99 años bajo riego. Algo más dispersas se pueden distinguir la parcela de Feozem de temporal, en el cuadrante de CP1 negativo y CP2 positivo; y la de Leptosol con 11 años bajo riego, donde los CP1 y CP2 son negativos. Al analizar la distribución por tipo de suelo, vemos que los Leptosoles se encuentran casi todos cerca del origen y lejos

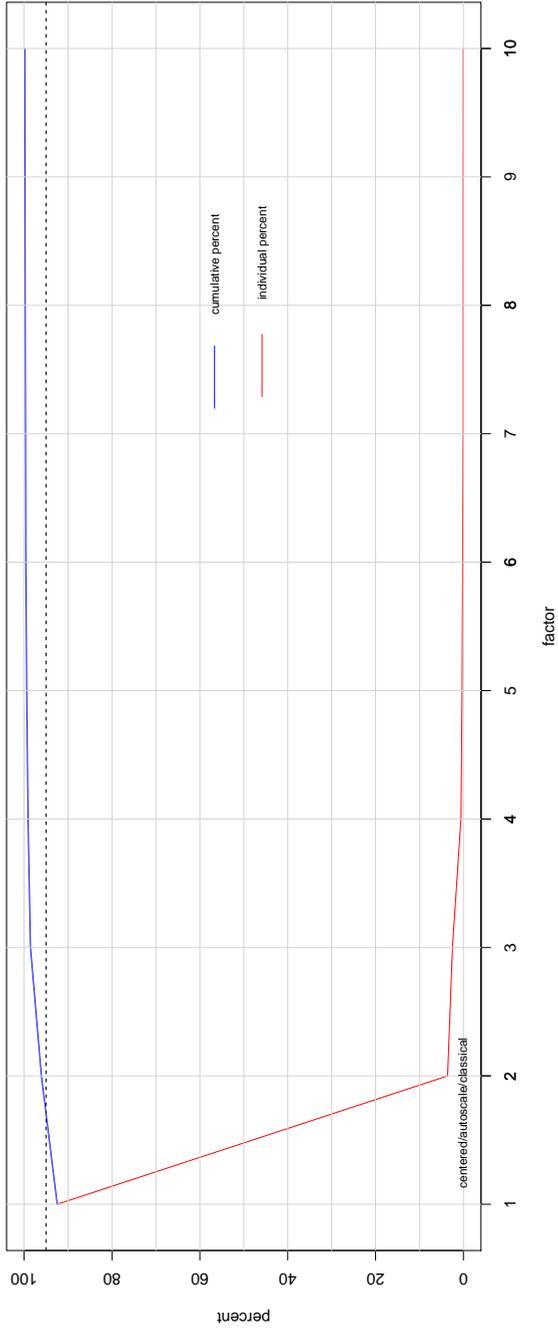


Figura 5.2: Porcentaje de varianza asignado a cada Componente Principal

de las parcelas de matorral y mezquite. Los Feozems podrían dividirse en dos grupos en función de su cercanía a las parcelas con vegetación natural. Los Vertisoles se distribuyen más o menos igual a lo largo del CP1. En ninguna de las tres se ve una diferencia respecto a los años bajo riego con agua residual. La distribución en general muestra una marcada diferencia entre suelos con vegetación natural y suelos agrícolas. Además, se observa un patrón en el que los suelos cubiertos por matorral y mezquite se encuentran en el extremo derecho de las gráficas de la Fig. 5.3, mientras que las parcelas de agricultura de temporal (indicadas con un 0 en las gráficas del Leptosol y el Feozem) se encuentran en el extremo izquierdo. Entre estos dos grupos se encuentran todas las muestras de suelos regados con agua residual, que se encuentran bajo el sistema alfalfa/maíz/forrajes.

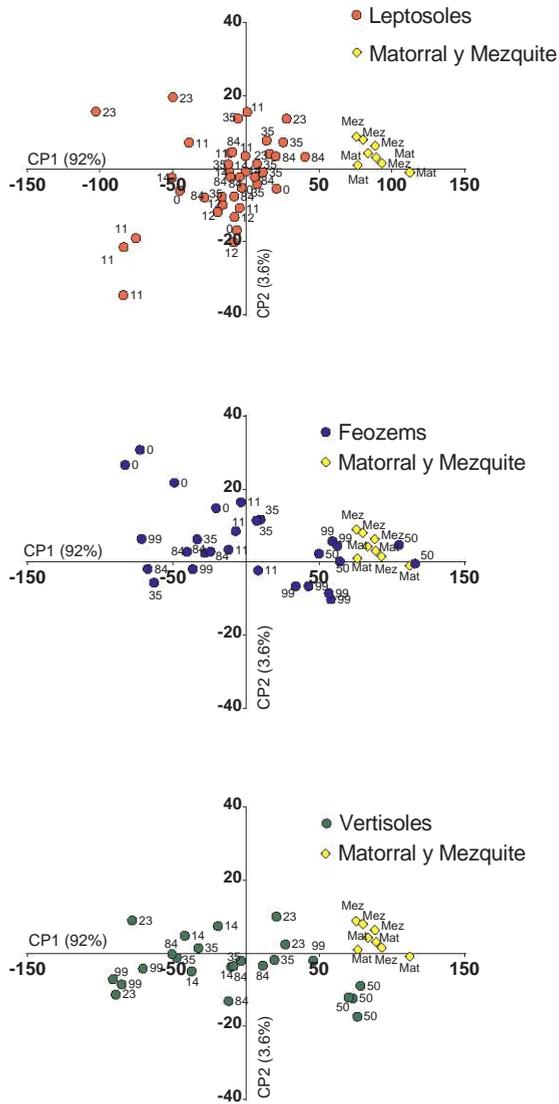


Figura 5.3: Coordenadas por tipo de suelo. Los números en cada punto indican los años bajo riego. Los Vertisoles con matorral y mezquite se dejaron en las tres gráficas como referencia para poder compararlas.

Por otro lado, se obtuvieron las gráficas de las cargas, que representan los pesos de las zonas variables en las nuevas combinaciones lineales, y por lo tanto, indican las regiones más influyentes en la distribución de muestras. Como las crestas y valles más pronunciados de estas cargas ayudan a entender a qué señales corresponden la distribución de las coordenadas, se les superpusieron las bandas en la región del infrarrojo características de macromoléculas orgánicas (celulosa, lignina, lípidos, pectina y moléculas asociadas a bacterias) y de los componentes minerales del suelo (arcillas y carbonatos), con el objetivo de ver cuáles tenían mayor influencia (Fig. 5.4-5.7). Las bandas superpuestas son representativas de cada macromolécula, al indicar grupos funcionales que no se repiten en las demás y que por lo tanto son únicas para cada molécula. Por ejemplo, la región asociada al enlace C=O de las cetonas no conjugadas y el grupo carboxilo ($1740-1720\text{ cm}^{-1}$) se encuentra presente en varias macromoléculas como celulosa, lípidos, lignina, pectina y cutina (Gnanasambandam y Proctor, 2000; Socrates, 2001; Zaccheo et al., 2002; Ghaffar y Fan, 2013) y no se representó en los gráficos. En cambio, las partes del espectro listadas en el Cuadro 5.1 no se repetían para ninguna macromolécula y por eso se seleccionaron para hacer la comparación. En el caso de bandas asociadas a detergentes, todas éstas comparten señal con la mayoría de las macromoléculas y por ello no se utilizaron en la comparación.

Cuadro 5.1: Bandas representativas de macromoléculas orgánicas.

Molécula	Región del infrarrojo medio (cm⁻¹)	Fuente
Celulosa	2892, 1030, 663	Marchessault (1962); Adapa et al. (2009); Naumann et al. (2010); Fan et al. (2012); Sánchez-González et al. (2015)
Lignina	2945, 1708, 1043	Ghaffar y Fan (2013); Sánchez-González et al. (2015)
Lípidos	2955, 1475, 1400	Socrates (2001)
Pectina	955	Socrates (2001); Heredia-Guerrero et al. (2014)
Bacterias	1410, 1150	Socrates (2001)

En general, se observa que las cargas de los CP resultan de la combinación de las señales minerales y orgánicas, con una influencia más marcada de las partículas minerales. La carga del primer componente principal (CP1) se observa en las Figs. 5.1.4 y 5.1.5, donde se observa que los picos más importantes (≈ 1460 y 1030 cm⁻¹) coinciden con señales asociadas a lípidos, celulosa y lignina en el caso de las moléculas orgánicas; y a carbonatos, esmectita e illita para la fase mineral. Sin embar-

go, en la Fig. 5.4 las señales restantes de las macromoléculas no coinciden con los demás picos de la carga del primer componente (excepto la lignina en la región de 1708 cm^{-1}), mientras que en la Fig. 5.5 los picos de la señal mineral se observan en las mismas regiones que resaltan del PC1. La única excepción es en la región de $\approx 1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$. Para el CP2 (Figs. 5.1.6 y 5.1.7) aumenta la influencia de los picos que se encuentran en la región $>1500\text{ cm}^{-1}$, pero en general se observa el mismo comportamiento que con el CP1: los picos de la fase mineral coinciden con los picos más influyentes de las cargas (excepto en $\approx 1650\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), algunas señales de las moléculas orgánicas se sobrepone con las regiones más importantes de las cargas (y las de las minerales), pero en el resto del espectro no se observa una influencia de estas bandas.

Finalmente, aunque el análisis de componentes principales nos permite ver ciertas tendencias, en realidad son poco claras y la mayoría de las muestras se encuentran dispersas en el espacio. El análisis de conglomerados y clasificación basada en modelos nos ayudan en este caso a discernir más detalladamente los grupos que existen en este conjunto de información al señalar qué tan parecidas son las muestras de acuerdo a cada método.

Los resultados de los análisis de conglomerados, represen-

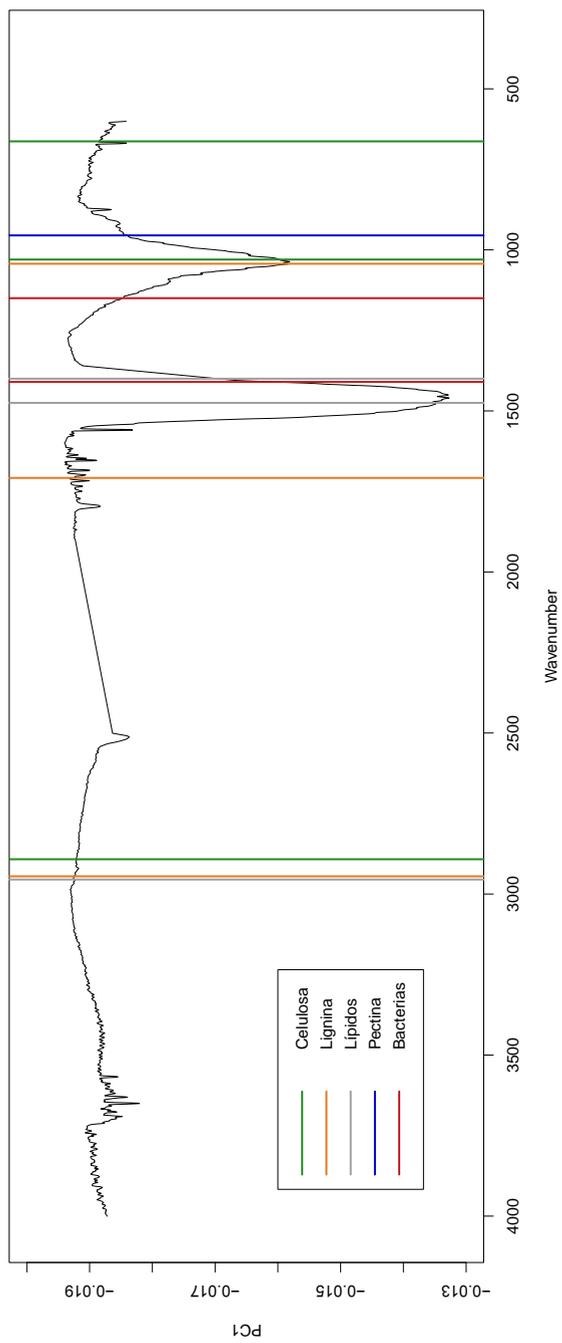


Figura 5.4: Carga para el Componente Principal 1. Se resaltan las señales del espectro representativas de macromoléculas orgánicas.

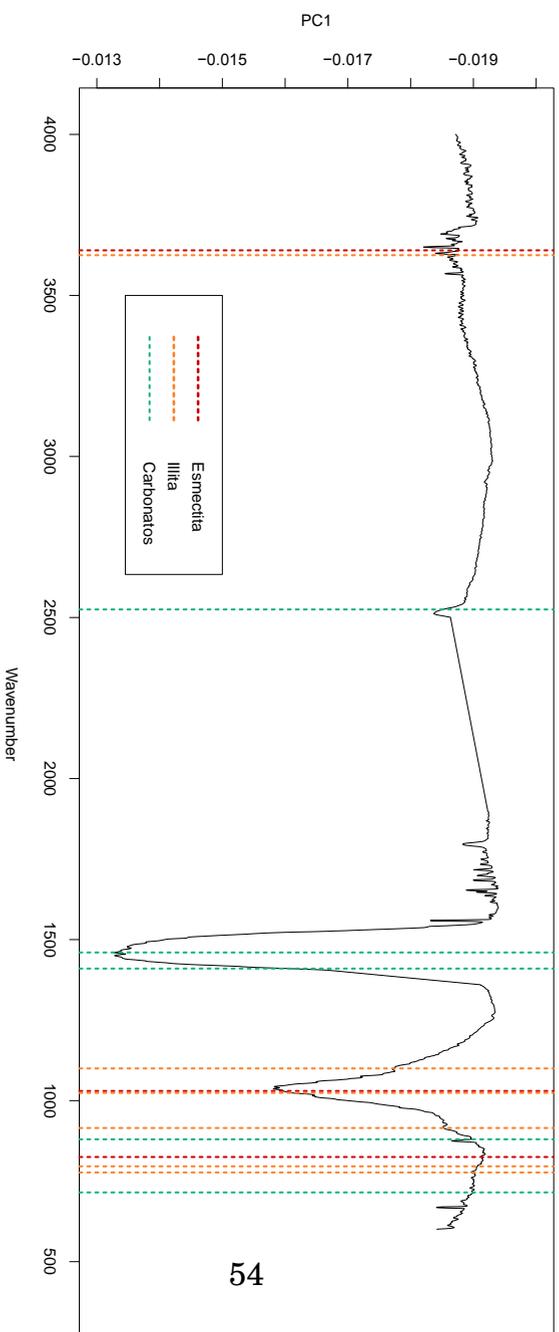


Figura 5.5: Carga para el Componente Principal 1. Se resaltan las señales del espectro representativas de componentes minerales del suelo.

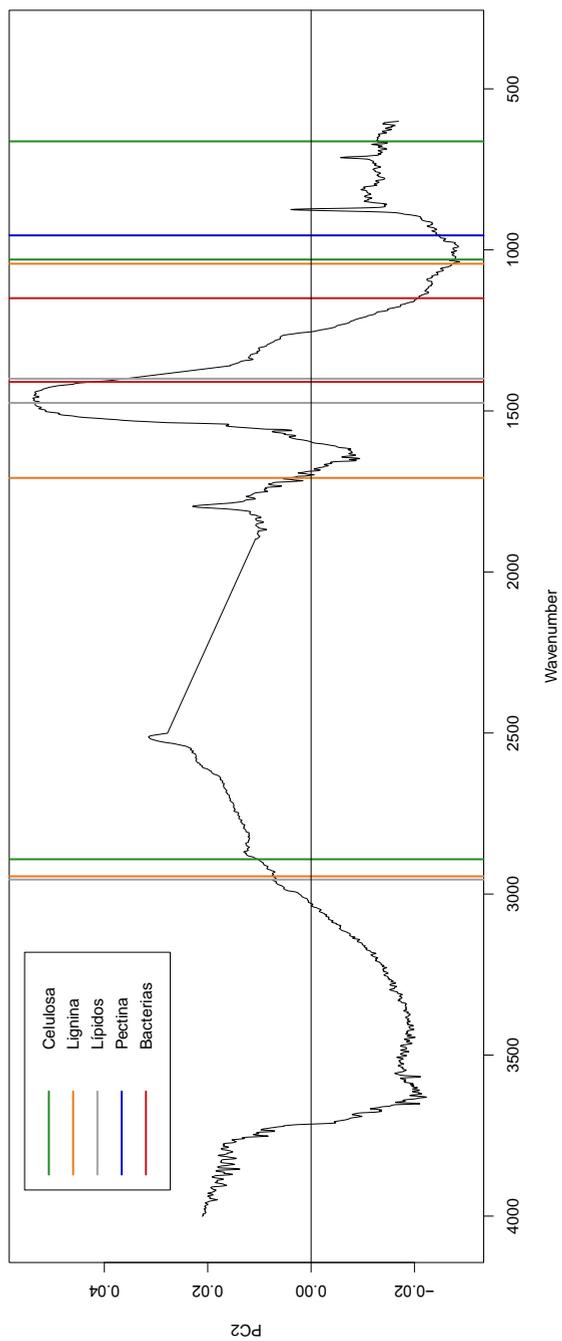


Figura 5.6: Carga para el Componente Principal 2. Se resaltan las señales del espectro representativas de macromoléculas orgánicas.

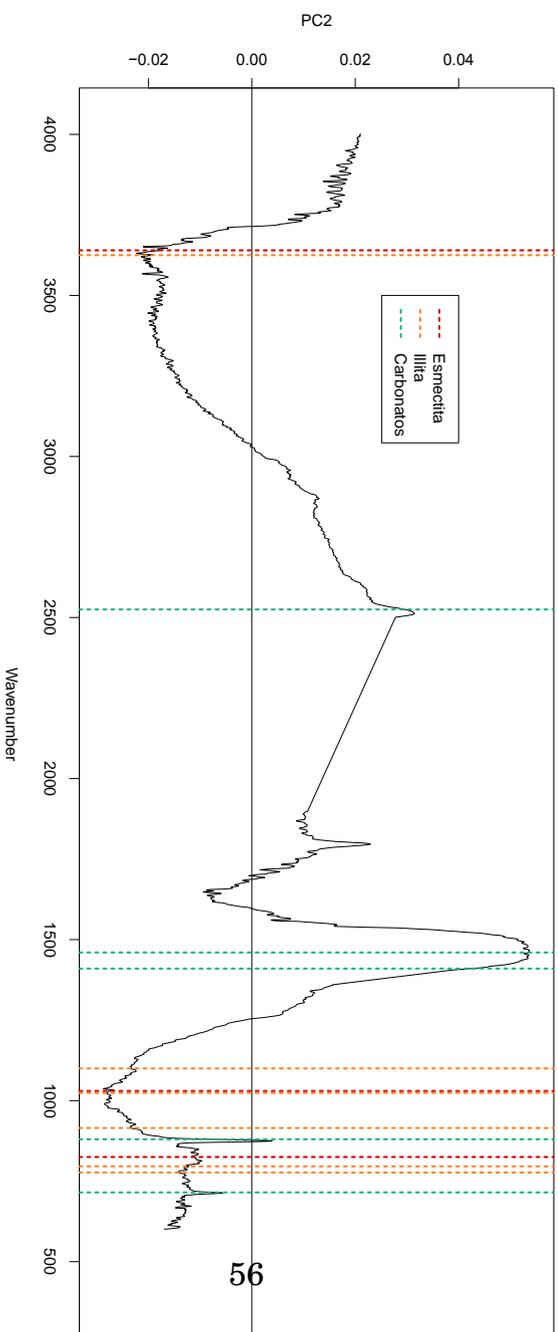


Figura 5.7: Carga para el Componente Principal 2. Se resaltan las señales del espectro representativas de componentes minerales del suelo.

tados en los dendogramas del Anexo A, indican la distancia euclidiana entre las muestras, y los grupos a los que pertenecen dentro del “árbol” del dendograma. En cambio, la clasificación basada en modelos representa los conglomerados en la misma gráfica que las coordenadas, indicando los diferentes grupos con colores distintos. Se decidió representar los resultados del análisis de conglomerados en el mismo tipo de gráfica que la CBM, para facilitar la comparación entre los tres métodos de análisis (Fig. 5.8). Como la CBM dividió las muestras en dos grupos, los dendogramas se cortaron a la altura requerida para tener dos grupos principales de acuerdo a esos métodos.

En los tres tipos de análisis se distinguió que uno de los grupos incluía todas las muestras de Vertisol bajo matorral y de mezquite. En el análisis aglomerativo, además de las parcelas con vegetación natural, en ese grupo se incluyeron las parcelas de Vertisol y Feozem de 50 años bajo riego, además de una parcela y media de Feozem de 99 años, una muestra compuesta de Leptosol de 84 años y una muestra compuesta de Vertisol de 99 años bajo riego. Finalmente, el análisis divisivo incluyó las mismas muestras que la CBM y el análisis aglomerativo, además de varias muestras compuestas de distintos tipos de suelo con diferentes años bajo riego (Leptosol de temporal, 23, 35 y 84 años bajo riego; Vertisol de 23 y 35 años bajo riego). En ningún caso se observa una distin-

ción clara por diferencias de tipo de suelo o años bajo riego, ni por tipo de cobertura. La única distinción importante es por tipo de manejo: suelos con vegetación natural contra suelos agrícolas.

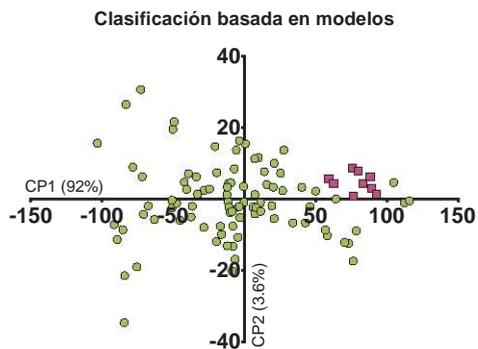
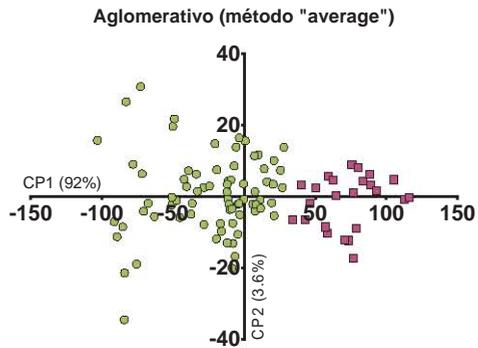
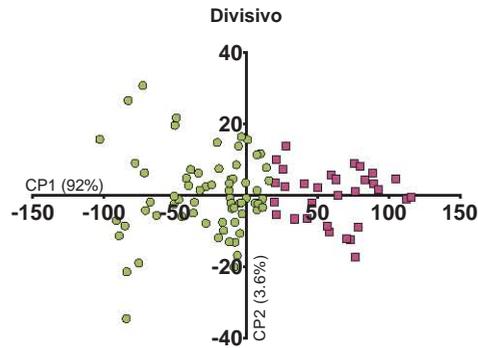


Figura 5.8: Gráficas de las distintas clases (círculos verdes vs. cuadrados morados) creadas por los métodos de análisis de conglomerados aglomerativo (por el método average), el divisivo, y la clasificación basada en modelos (CBM).

5.2. Comparación entre espectros de suelo completo y MOS

Se decidió realizar una comparación entre los espectros de suelo completo y los espectros de MOS de un grupo de muestras para observar cuál proporcionaría más información en el PCA (Fig. 5.9). Así pudimos observar que aunque en los espectros de la MOS sí se distingue un comportamiento distinto por unidad de suelo, no se ve un agrupamiento por años bajo riego. Si se considera además que en realidad todas las muestras se encuentran en la misma gráfica (y sólo se separaron por unidad de suelo por simplificación), el PCA no generó grupos definidos para esas muestras. Esto se confirmó al realizar los análisis de conglomerados y clasificación basada en modelos, dónde tampoco es posible distinguir grupos en función de tipo de suelo/años bajo riego. En contraste, para las muestras de suelo completo no sólo se distinguen diferencias entre los tres tipos de suelo, sino que también en los Feozems y Vertisoles las parcelas presentan una agrupación distintiva por sus años bajo riego.

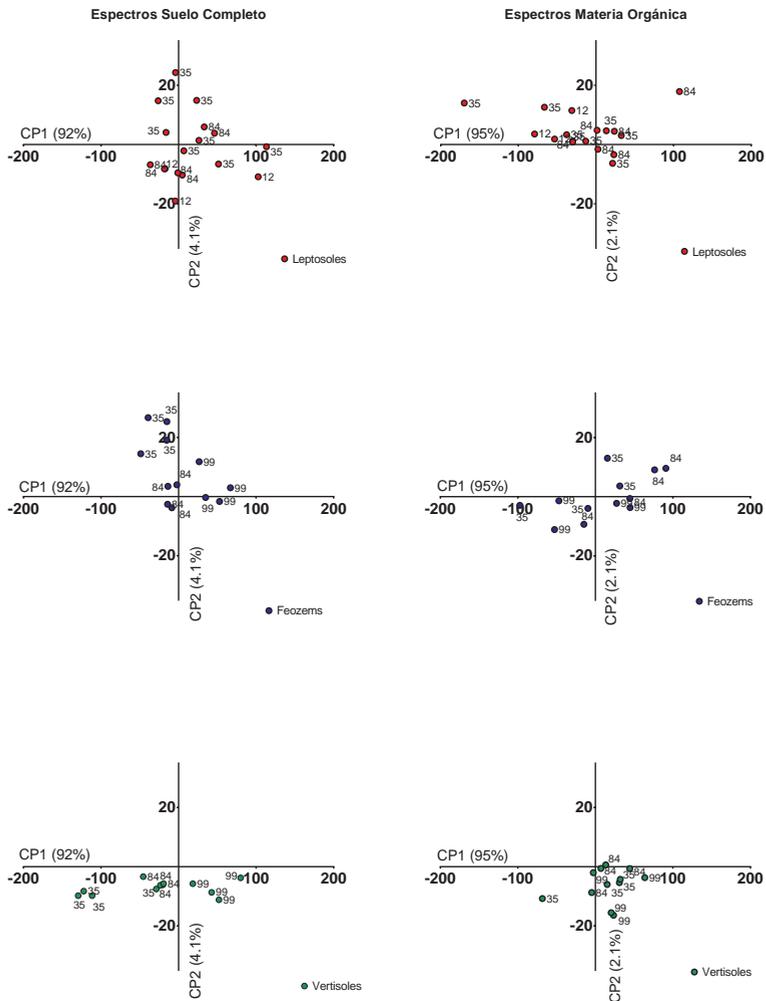


Figura 5.9: Comparación del análisis multivariado de espectros de suelo completo y espectros de MOS. La gráfica se separó por unidad de suelo para facilitar su visualización e interpretación. Los números indican los años bajo riego de cada muestra.

Capítulo 6

DISCUSIÓN

6.1. Efectos del tipo de suelo, años bajo riego y tipo de manejo, observados en los resultados del PCA

Los resultados muestran una fuerte influencia del manejo del suelo, además de la composición molecular de los residuos entrantes al sistema, sobre los espectros de suelo completo:

Desde la representación de los espectros en la Fig. 5.2, se observa de manera cualitativa que los tres tipos de suelo que proceden de parcelas agrícolas presentan tendencias parecidas que contrastan con los espectros de Vertisol que se encuentra bajo matorral y mezquital. Una vez realizado el PCA,

la distribución de las muestras con las coordenadas (Fig. 5.3) confirma esta observación al aparecer claramente separadas las muestras que se encuentran bajo diferentes tipos de manejo. También se puede observar un patrón a lo largo del espacio que va matorral/mezquital>riego con agua residual> agricultura de temporal, lo que indica una diferencia no sólo entre el tipo de manejo, sino que también de la composición de la cobertura que cada uno tiene: lignina>lignina/celulosa>celulosa. También se puede observar que las muestras de parcelas de Vertisol se distribuyen sobre todo a lo largo del primer componente, mientras que las de Feozems y Leptosoles lo hacen en función del primer y segundo componente, aunque las diferencias de estas tendencias no son tan marcadas como en las anteriores. Considerando que una de las premisas del PCA es no realizar suposiciones respecto a la pertenencia de las muestras en categorías previamente establecidas (Hanson, 2015), podríamos interpretar que en realidad las diferencias que existen respecto el tipo de suelo y el tiempo que lleva cada parcela bajo riego no son tan grandes como para agruparlos en clases específicas, a comparación de los cambios que provoca el tipo de manejo de suelo y el tipo de cobertura que esto implica, lo cual también se propuso que pasaría en la sección de hipótesis.

Al buscar otros patrones de distribución en las coordenadas, no fue posible distinguir tendencias asociadas a la posi-

ción de las muestras compuesta en las parcelas, lo que podría haber indicado un efecto de la posición respecto a los canales de entrada y salida de aguas negras, como se encontró en un estudio de suelos israelíes regados con agua residual tratada (Bernier et al., 2013), y en el Valle del Mezquital respecto a la concentración de metales pesados (Cayetano Salazar, 2010).

Una vez que se quiso identificar qué regiones del infrarrojo influyeron más en la distribución de las coordenadas, a partir de los nuevos espectros generados como “cargas” (Fig. 5.3-5.6), se encontró que las regiones que el PCA consideró más influyentes coinciden con las señales asociadas a los componentes minerales minerales del suelo, sobreponiéndose a las señales de la materia orgánica (Gezici et al., 2012; Reeves, 2012), aunque estas últimas presentaron una ligera influencia en la región de 1708 cm^{-1} del PC1.

Es importante tomar en cuenta que las interacciones entre los componentes órgano-minerales pueden provocar cambios significativos en la intensidad y las posiciones de bandas específicas (Gezici et al., 2012), afectando los análisis estadísticos. El ejemplo más evidente ocurre en el pico ancho que se observa en la región de alrededor de los 1030 cm^{-1} . En la literatura, la región de los 1040 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-O-Si de los silicatos derivados del cuarzo, pero también es una banda de absorción común de carbohidratos/polisacáridos

(Haberhauer et al., 2000; Rumpel et al., 2006). Al eliminar la materia orgánica (en el caso del estudio de Rumpel, por medio de ácido fluorhídrico) se puede observar una disminución en la señal de esa región. En este estudio se observa que en esa región coinciden señales orgánicas y minerales, sin poder distinguir entre una y otra. La posición y forma del pico observado coincide con los espectros de las arcillas del Valle del Mezquital observados por Sánchez-González et al. (2015).

Además de la interferencia en los espectros por parte de las arcillas, también se pueden observar bandas características de los carbonatos. Su presencia y concentración están en función del tipo de suelo, ya que por lo general, los Leptosoles tienen mayor contenido de carbonatos, seguidos por los Feozems y en menor grado los Vertisoles (Siebe, 1994).

La interferencia de la señal mineral y el gran peso que tiene sobre los componentes principales impiden en este caso distinguir qué macromoléculas juegan un papel en la distribución de las muestras en el nuevo espacio del PCA.

Al realizar los análisis estadísticos para encontrar grupos de muestras de acuerdo a su similitud, el análisis de conglomerados y la CBM distinguen dos grupos: uno que contiene las parcelas de vegetación natural y suelos con 50 años bajo riego y otro que incluye las muestras restantes. Es de extrañarse que las parcelas de Vertisol bajo matorral y mezquite

quedaran en el mismo conglomerado que parcelas de Vertisol y Feozem de 50 años bajo riego, sin embargo, esto se puede explicar porque el suelo de la parcela de Vertisol de 50 años fue nivelado hace pocos años, de tal forma que su horizonte Ah original quedó sepultado por material acarreado de la parte alta de la parcela (Sánchez-González et al., 2015). De esta manera es posible que horizontes más profundos y menos afectados por la agricultura de riego con agua residual son los que se muestrearon como el horizonte superficial, lo que provoca que tengan bandas en el IR parecidas al suelo de las parcelas de matorral y mezquital. Esto mismo podría estar pasando con el Feozem de 50 años, ya que se encuentra en la misma zona, en la cual las autoridades del distrito de riego al parecer promovieron la nivelación de parcelas con el fin de ahorrar agua.

Los distintos métodos de agrupamiento incluyeron en ese mismo grupo muestras pertenecientes a Leptosoles de temporal, 23, 35, y 84 años bajo riego; a muestras de Feozems de 99 años bajo riego; y a Vertisoles de 23, 35 y 99 años bajo riego. En este caso habría que considerar otras prácticas de manejo de suelo no documentadas en este estudio, como el uso de fertilizantes (que podría ocurrir en la parcelas de temporal) o el cultivo de un forraje diferente cuya composición molecular difiera de los usados comúnmente en la rotación de cultivos de las demás parcelas.

Lo que indican estos resultados es que los análisis de conglomerados y el CBM, a pesar de no distinguir entre tipos de suelo/años bajo riego, sí pudieron diferenciar por tipo de manejo de suelo: agrícola vs. vegetación natural (i.e. suelo no perturbado), y en una menor medida, la composición de la cobertura vegetal.

Estudios que analizan cambios en la composición de la MOS en función del uso del suelo han encontrado situaciones contradictorias. Varios reportan que la MOS no cambia entre suelos parecidos de diferentes regiones, incluso con cambios en la vegetación y la intensidad del manejo del suelo, mientras que en otros estudios la composición de la MOS varía notablemente debido al uso de suelo y tipo de vegetación. Esto lleva a Grandy et al. (2009) a concluir que no es posible determinar la dinámica y composición de la MOS solamente por la intensidad del uso del suelo, y aunque destaca la importancia de la textura y las propiedades del suelo estudiado, agrega, al igual que Malik et al. (2013) y Ng et al. (2014), que las características de las comunidades microbianas también tienen una gran influencia sobre la composición de la MOS. Por lo anterior resulta de gran interés complementar los estudios de la MOS del Valle del Mezquital con análisis de las comunidades microbianas de la zona. Un ejemplo parecido se describe en el trabajo de Gerzabek et al. (2006), donde en-

contraron, por medio de FTIR y análisis de conglomerados, cambios en la MOS al pasar de suelos de pradera a terrenos agrícolas, y explican que los cambios de las comunidades microbianas debido al cambio de uso de suelo alteran la calidad de las moléculas orgánicas, incluso afectando aquellas que por asociarse a la fracción mineral tienen tasas de recambio más lentas (Diekow et al., 2005; Leifeld y Kögel-Knabner, 2005). En el caso de esta tesis tenemos que las parcelas de matorral y mezquital presentan condiciones ambientales que han sido constantes por muchos años, y por lo tanto, existe un estado de equilibrio entre el aporte de residuos vegetales y la dinámica de descomposición de la MOS dentro del suelo, dependiente de las comunidades de microorganismos y las interacciones matriciales de la MOS con otros componentes edáficos. Este equilibrio cambia radicalmente al introducirse la agricultura. Una vez que se tiene este nuevo sistema de manejo, los efectos por el riego con agua residual pueden ser más difusos entre los tipos de suelo y años bajo riego, generando el resultado observado en el PCA y las clasificaciones.

Lo más probable es que la combinación de todos los factores mencionados anteriormente provocara que el PCA incluyera las señales de todos los elementos presentes en los suelos estudiados, provocando que las cargas y las coordenadas estuvieran influidas por todos ellos en lugar de sólo tomar en

cuenta las señales de las macromoléculas de materia orgánica. Esto evidencia que para poder utilizar eficientemente el análisis multivariado para interpretar espectros de IR, es necesario que la información que contengan esos espectros sólo incluya los compuestos de interés, o en todo caso, se tenga claro qué otras variables van a ser analizadas incluso antes de realizar los métodos estadísticos.

6.2. Uso de espectros de suelo completo vs. uso de espectros de MOS

Finalmente, cabe preguntarse si para este estudio hubiera valido la pena utilizar espectros de materia orgánica del suelo, obtenidos a partir de espectroscopía por sustracción. Este método fue el que utilizaron Sánchez-González et al., (2015) para estudiar los cambios en la composición de la MOS en perfiles de Vertisoles, y gracias a ello pudieron identificar moléculas específicas provenientes de la MOS, sin interferencia de la fracción mineral. Es posible que el hecho de que en ese estudio sólo se analizara un tipo de suelo permitiera que el análisis estadístico se enfocara en otras diferencias como los años bajo riego y la posición en el perfil.

La Fig. 5.9 de la sección de resultados mostró que al reali-

zar el PCA de muestras con los tres tipos de suelo, bajo manejo agrícola y distintos años bajo riego, los espectros de la MOS no mostraron ninguna tendencia, mientras que el PCA de los espectros de suelo completo agrupó parcelas de Vertisoles y Feozems de acuerdo al tiempo bajo riego. Aunado a eso, tenemos que la sustracción presenta desventajas mencionadas anteriormente, como problemas al separar la MOS que se encuentra asociada más fuertemente a la fracción mineral (Mikutta et al., 2006) o el grado de alteración que pudiera tener el pretratamiento químico sobre las estructuras moleculares de la materia orgánica (Rumpel et al., 2006; Sleutel et al., 2009; Derenne y Nguyen Tu, 2014); e incluso se considera que el proceso de sustracción de espectros es demasiado sensible a cambios y por lo tanto, se encuentra lejos de ser una técnica que dé resultados precisos (Reeves, 2012).

Al investigar alternativas que podrían usarse para analizar la materia orgánica por medio de FTIR, encontramos que la mayoría de los estudios se divide en dos enfoques diferentes: por un lado, realizar un fraccionamiento físico, químico o físico-químico de la MOS, sobre todo para el análisis de ácidos húmicos (Galantini y Rosell, 2006; Haynes, 2000; Kravchenko et al., 2012; Zhao et al., 2012; Seddaiu et al., 2013; Tivet et al., 2013; Nogueirol et al., 2014); mientras que en el segundo caso son estudios como los de Gerzabek et al. (2006), Bernier

et al. (2013) y Dalkmann et al. (2014), que optan por utilizar pocas muestras de suelo completo sin pasarlas por ningún pretratamiento y analizar la MOS en función de las relaciones entre las regiones características de picos hidrofóbicos e hidrofílicos, donde no se encuentra interferencia de la fracción mineral. Para poder complementar de mejor manera el enfoque usado en esta tesis (buscando las señales características de macromoléculas orgánicas específicas), podría utilizarse alguna de las técnicas de degradación química o térmica propuestas por Derenne y Nguyen Tu (2014), aunque en ese caso se perderían las ventajas que implica leer las muestras con FTIR, como la rapidez y el no destruir las muestras. Otra aproximación que podría resultar de utilidad es la que usaron Zaccheo et al. (2002) y Kelleher y Simpson (2006), donde se identifican las señales de las macromoléculas a partir de mezclas creadas en el laboratorio a partir de los compuestos puros y que se sustraen de la muestra que se desea estudiar. Sin embargo, el alto número de muestras de este estudio podría dificultar la interpretación de los análisis estadísticos, ya que a cada espectro adquirido se le tendrían que realizar varias sustracciones por cada compuesto puro que se quiera identificar.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

El PCA mostró dos tendencias importantes. La primera fue una clara diferencia entre las muestras de suelo bajo manejo agrícola y de suelo bajo vegetación natural, tanto en los espectros como en los análisis estadísticos, que definió diferencias importantes en la calidad de la MOS de las muestras. Por tanto, se demostró el impacto que origina el cambio de uso de suelo de vegetación natural a parcelas agrícolas, que afecta la composición de los residuos orgánicos, lo cual probablemente repercute en las comunidades microbianas y altera el estado de la MOS. Además, el PCA mostró patrones asociados al tipo de residuos orgánicos, los suelos bajo riego con agua residual, cuyos residuos orgánicos provienen de raíces de maíz (compuestas predominantemente por celulosa) y de al-

falfa (compuestas de lignina), se posicionaron entre los suelos de temporal, que reciben raíces de maíz como aporte principal, y los suelos de matorral y mezquite, cuya composición mayoritaria de raíces y ramas es la lignina. Esto indica que el origen de los residuos orgánicos influye en la composición de la MOS. Sin embargo, no se encontraron grupos específicos con el análisis de conglomerados.

El tipo de suelo y el tiempo bajo riego con aguas residuales no definió grupos específicos con diferencias en la composición de la MOS. Este efecto puede deberse a que el riego acumula materia orgánica de la misma calidad aportada por las raíces de los cultivos, de manera que aunque sean tres unidades de suelo diferentes, la dinámica de la MOS es parecida y acentúa solamente la calidad de los residuos de origen. Al realizar la espectroscopía por sustracción no se observaron tendencias en los análisis estadísticos, lo que sugiere que el método no fue el más indicado. Sin embargo esto contrasta el análisis de los espectros de suelo completo, ya que a pesar de que los componentes minerales influyeron sobre los componentes orgánicos de los espectros y llegaron a afectar las cargas del PCA, se pudieron distinguir los efectos de la composición química de las moléculas orgánicas y del tipo de manejo de suelo. Hubo factores no tomados en cuenta para este estudio, como la historia de manejo de cada parcela, que podría contribuir con señales

que no se identificaron en el presente trabajo. Finalmente, se sugiere acompañar este tipo de estudios con un método complementario, como el uso de técnicas de degradación química o la sustracción de señales en el IR a partir de mezclas creadas en laboratorio.

Capítulo 8

BIBLIOGRAFÍA

Abedrop, S. (2012). *El gran reto del agua en la Ciudad de México: Pasado, presente y perspectivas de solución para una de las ciudades más complejas del mundo*. México, D.F.: Sistema de Aguas de la Ciudad de México.

Acosta, M. (2007). *Determinación de metales pesados en suelos agrícolas del Valle del Mezquital, Hgo.* Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Adapa, P., Karunakaran, C., Tabil, L., and Schoenau, G. (2009). Potential applications of Infrared and Raman Spectromicroscopy for agricultural biomass. *Agricultural Enginee-*

ring International, XI: Manuscript 1081.

Anderson, J. (1961). An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 10:380– 388.

Bellon-Maurel, V. and McBratney, A. (2011). Near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopic techniques for assessing the amount of carbon stock in soils - Critical review and research perspectives. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(7):1398–14

Bending, G. D., Turner, M. K., and Jones, J. E. (2002). Interactions between crop residue and soil organic matter quality and the functional diversity of soil microbial communities. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(8):1073– 1082.

Bengtsson, H. (2014). R.utils: Various programming utilities. R package version 1.32.4.

Bernier, M. H., Levy, G. J., Fine, P., and Borisover, M. (2013). Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples. *Geoderma*, 209-210:233–240.

Brady, N. C. and Weil, R. (2008). *The Nature and Properties*

of Soils (14th ed.). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.

Britton, G. (1995). Structure and properties of carotenoids in relation to function. *The FASEB journal: Official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology*, 9(15):1551–1558.

Cayetano Salazar, M. (2010). *Cambio en las propiedades del suelo en un periodo de 20 años en una parcela regada con agua residual del Valle del Mezquital*. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.

Chapela-Lara, M. (2011). *Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con aguas residuales*. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.

Clapp, C. E., Hayes, M. H. B., Simpson, A. J., and Kingery, W. L. (2005). Chemistry of soil organic matter. En Tabatabai, M.A.& Sparks, D.L. (Eds.), *Chemical processes in soils* (1–150). Madison, WI: Soil Science Society of America.

Cleve, K. V. and Powers, R. F. (1995). Soil carbon, soil formation and ecosystem development. En McFee, W. W. & Kelly,

J. M. (Eds.), *Carbon forms and functions in forest soils* (155-200). Madison, WI: Soil Science Society of America.

Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. En Meyers, R. A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (10815–10837). Chichester, NY: John Wiley & Sons, Ltd.

Craul, P. J. (1985). Urban Soils. Proceedings of the *Fifth Conference of the Metropolitan Tree Improvement Alliance*. 45–61. New York, NY.

Dalkmann, P., Broszat, M., Siebe, C., Willaschek, E., Sakinc, T., Huebner, J., Amelung, W., Grohmann, E., and Siemens, J. (2012). Accumulation of pharmaceuticals, enterococcus, and resistance genes in soils irrigated with wastewater for zero to 100 years in central Mexico. *PLoS ONE*, 7(9):e45397.

Dalkmann, P., Willaschek, E., Schiedung, H., Bornemann, L., Siebe, C., and Siemens, J. (2014). Long-term wastewater irrigation reduces sulfamethoxazole sorption, but not ciprofloxacin binding, in mexican soils. *Journal of Environment Quality*, 43(3):964.

Derenne, S. and Nguyen Tu, T. T. (2014). Characterizing the molecular structure of organic matter from natural environments: An analytical challenge. *Comptes Rendus - Geoscience*, 346(3-4):53–63.

Diekow, J., Mielniczuk, J., Knicker, H., Bayer, C., Dick, D. P., and Kögel-Knabner, I. (2005). Soil C and N stocks as affected by cropping systems and nitrogen fertilisation in a southern Brazil Acrisol managed under no-tillage for 17 years. *Soil and Tillage Research*, 81(1):87–95.

Dungait, J. a. J., Hopkins, D. W., Gregory, A. S., and Whitmore, A. P. (2012). Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance. *Global Change Biology*, 18(6):1781–1796.

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

Fan, M., Dai, D., and Huang, B. (2012). Fourier Transform Infrared Spectroscopy for natural fibres. En Salih, M. S. (Ed.), *Fourier Transform - Materials Analysis* (45–68) INTECH.

Fraley, C., Raftery, A. E., Murphy, T. B., and Scrucca, L. (2012). *mclust* Version 4 for R: Normal Mixture Modeling for Model-Based Clustering, Classification, and Density Estimation Technical Report No. 597.

Friedel, J., Langer, T., Siebe, C., and Stahr, K. (2000). Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biology and Fertility of Soils*, 31:414–421.

Galantini, J. and Rosell, R. (2006). Long-term fertilization effects on soil organic matter quality and dynamics under different production systems in semiarid Pampean soils. *Soil and Tillage Research*, 87(1):72–79.

Gan, G., Ma, C., and Wu, J. (2007). *Data clustering: Theory, algorithms, and applications*. ASA-SIAM Series on Statistics and Applied Probability. Society for Industrial and Applied Mathematics.

Germán Venegas, E. (2014). *Análisis de la productividad vegetal aérea y subterránea de diferentes coberturas en el Valle del Mezquital y sus implicaciones en el contenido de carbono*

orgánico del suelo. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.

Gerzabek, M. H., Antil, R. S., Kögel-Knabner, I., Knicker, H., Kirchmann, H., and Haberhauer, G. (2006). How are soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: A spectroscopic approach, *European Journal of Soil Science*, 57(4):485–494.

Gezici, O., Demir, I., Demircan, A., Ünlü, N., and Karaarslan, M. (2012). Subtractive-FTIR spectroscopy to characterize organic matter in lignite samples from different depths. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 96:63–69.

Ghaffar, S. H. and Fan, M. (2013). Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy*, 57:264–279.

Gleixner, G., Poirier, N., Bol, R., and Balesdent, J. (2002). Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry*, 33(3):357–366.

Gnanasambandam, R. and Proctor, a. (2000). Determina-

tion of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 68:327–332.

Grandy, A. S., Strickland, M. S., Lauber, C. L., Bradford, M. A., and Fierer, N. (2009). The influence of microbial communities, management, and soil texture on soil organic matter chemistry. *Geoderma*, 150(3-4):278–286.

Gutiérrez-Ruiz, M., Sommer, I., and Siebe, C. (1995). Effects of land application of waste water from Mexico City on soil fertility and heavy metal accumulation: a bibliographical review. *Environmental Reviews*, 3(3-4):318– 330.

Haberhauer, G., Feigl, B., Gerzabek, M. H., and Cerri, C. (2000). FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: Changes induced through deforestation. *Appl. Spectrosc.*, 54(2):221–224.

Hanson, B. A. (2015). ChemoSpec: Exploratory chemometrics for spectroscopy. R package version 4.0.1.

Haynes, R. J. (2000). Labile organic matter as an indicator of organic matter quality in arable and pastoral soils in New Zealand. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(2):211–219.

Heredia-Guerrero, J. a., Benítez, J. J., Domínguez, E., Ba-

yer, I. S., Cingolani, R., Athanassiou, A., and Heredia, A. (2014). Infrared and Raman spectroscopic features of plant cuticles: a review. *Frontiers in Plant Science*, 5(June):305.

Herre, A., Siebe, C., and 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(2):277–284.

IUSS Working Group WRB (2014). *World reference base for soil resources 2014*, volume 106.

Jandl, G., Acksel, A., Baum, C., and Leinweber, P. (2015). Indicators for soil organic matter quality in no-till soils under perennial crops in Central Sweden. *Soil and Tillage Research*, 148:74–84.

Jimenez, B. and Chávez, A. (2004). Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: El Mezquital Valley case. *Water Science and Technology*, 50(2):269–276.

Jiménez, C. B. and Landa, V. H. (1998). Physico-Chemical and Bacteriological characterization of wastewater from Me-

xico City. *Water Science and Technology*, 37(1):1–8.

Kaiser, M. and Ellerbrock, R. (2005). Functional characterization of soil organic matter fractions different in solubility originating from a long-term field experiment. *Geoderma*, 127(3-4):196–206.

Kelleher, B. P. and Simpson, A. J. (2006). Humic substances in soils: Are they really chemically distinct? *Environmental Science and Technology*, 40(15):4605–4611.

Kögel-Knabner, I. (2000). Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Organic Geochemistry*, 31:609–625.

Kögel-Knabner, I. (2002). The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(2):139–162.

Kravchenko, Y., Rogovska, N., Petrenko, L., Zhang, X., Song, C., and Chen, Y. (2012). Quality and dynamics of soil organic matter in a typical Chernozem of Ukraine under different long-term tillage systems. *Canadian Journal of Soil Science*, 92(3):429–438.

Lehmann, J., Kinyangi, J., and Solomon, D. (2007). Orga-

nic matter stabilization in soil microaggregates: Implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. *Biogeochemistry*, 85(1):45–57.

Leifeld, J. and Kögel-Knabner, I. (2005). Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land-use? *Geoderma*, 124(1-2):143–155.

Madari, B. E., Reeves, J. B., Machado, P. L. O. a., Guimarães, C. M., Torres, E., and McCarty, G. W. (2006). Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*, 136(1-2):245–259.

Maechler, M., Rousseeuw, P., Struyf, A., Hubert, M., and Hornik, K. (2014). *cluster: Cluster Analysis Basics and Extensions*. R package version 1.15.2.

Malik, A., Blagodatskaya, E., and Gleixner, G. (2013). Soil microbial carbon turnover decreases with increasing molecular size. *Soil Biology and Biochemistry*, 62:115–118.

Marchessault, R. H. (1962). Application of infra-red spectroscopy to cellulose and wood polysaccharides. *Pure and Ap-*

plied Chemistry, 5:107-130.

Mastrolonardo, G., Certini, G., Krebs, R., Forte, C., and Egli, M. (2013). Effects of fire on soil organic matter quality along an altitudinal sequence on Mt. Etna, Sicily. *Catena*, 110:133–145.

Mikutta, R., Kleber, M., Torn, M. S., and Jahn, R. (2006). Stabilization of soil organic matter: Association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry*, 77(1):25–56.

Muñoz García, M. a. and Faz Cano, A. (2012). Soil organic matter stocks and quality at high altitude grasslands of Apolobamba, Bolivia. *Catena*, 94:26–35.

Næs, T., Isakson, T., Fearn, T., and Davies, T. (2002) *A User-friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester, NY: NIR Publications.

Naumann, A., Heine, G., and Rauber, R. (2010). Efficient discrimination of oat and pea roots by cluster analysis of Fourier transform infrared (FTIR) spectra. *Field Crops Research*, 119(1):78–84.

Ng, E. L., Patti, a. F., Rose, M. T., Schefe, C. R., Wilkin-

son, K., Smernik, R. J., and Cavagnaro, T. R. (2014). Does the chemical nature of soil carbon drive the structure and functioning of soil microbial communities? *Soil Biology and Biochemistry*, 70:54–61.

Nogueirol, R. C., Cerri, C. E. P., Silva, W. T. L. D., and Alleoni, L. R. F. (2014). Effect of no-tillage and amendments on carbon lability in tropical soils. *Soil and Tillage Research*, 143:67–76.

Otto, M. (2007). *Chemometrics. Statistics and computer application in analytical chemistry* (2nd Ed.). Weinheim: Wiley-VCH.

R Core Team (2014). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Rasse, D. P., Rumpel, C., and Dignac, M.-F. (2005). Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific stabilisation. *Plant and Soil*, 269(12):341–356.

Reeves, D. (1997). The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil and*

Tillage Research, 43(1-2):131– 167.

Reeves, J. B. (2010). Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? *Geoderma*, 158(1-2):3–14.

Reeves, J. B. (2012). Mid-infrared spectral interpretation of soils: Is it practical or accurate? *Geoderma*, 189-190:508–513.

Reyes-Reyes, B. G., Zamora-Villafranco, E., Reyes-Reyes, M. L., FriasHernandez, J. T., Olalde-Portugal, V., and Dendooven, L. (2003). Decomposition of leaves of huisache (*Acacia tortuoso*) and mesquite (*Prosopis* spp) in soil of the central highlands of Mexico. *Plant and Soil*, 256(2):359–370.

Romero-Álvarez, H. (1997). Case Study VII - The Mezquital Valley, Mexico. In Helmer, R. & Hespanhol, I. (Eds.) *Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles*. Suffolk, UK: WHO/UNEP.

Rumpel, C., Rabia, N., Derenne, S., Quenea, K., Eusterhues, K., Kögel- Knabner, I., and Mariotti, a. (2006). Alteration of soil organic matter following treatment with hydro-

fluoric acid (HF). *Organic Geochemistry*, 37(11):1437–1451.

Sánchez-González, 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, Universidad Autónoma Chapingo.

Sánchez-González, A. (2008). *Cambios en la calidad de la materia orgánica disuelta en suelos regados con agua residual*. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.

Sánchez-González, A., Chapela-Lara, M., Germán-Venegas, E., Fuentes-García, R., del Río-Portilla, F., and Siebe, C. (2015). Cambios en el almacén de carbono del suelo y su calidad a través de la historia de uso en el Valle del Mezquital. Manuscrito no publicado (en preparación).

Schmidt, M. W. I., Torn, M. S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I. a., Kleber, M., Kögel-Knabner, I., Lehmann, J., Manning, D. a. C., Nannipieri, P., Rasse, D. P., Weiner, S., and Trumbore, S. E. (2011). Persistence of soil or-

ganic matter as an ecosystem property. *Nature*, 478(7367):49–56.

Seddaiu, G., Porcu, G., Ledda, L., Roggero, P. P., Agnelli, a., and Corti, G. (2013). Soil organic matter content and composition as influenced by soil management in a semi-arid Mediterranean agro-silvo-pastoral system. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 167:1–11.

Siebe, C. (1994). Akkumulation, Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit städtischen Abwässern bewässerten Böden in Zentralmexiko. Tesis de doctorado, Hohenheim: Inst. für Bodenkunde und Standortslehre.

Siebe, C. (1998). Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. *Soil Use and Management*, 14:119–122.

Siebe, C. and Cifuentes, E. (1995). Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico: an overview. *International Journal of Environmental Health Research*, (5):161–173.

Siemens, J., Huschek, G., Siebe, C., and Kaupenjohann, M. (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuti-

cals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research*, 42(8-9):2124–2134.

Siregar, A., Kleber, M., Mikutta, R., and Jahn, R. (2005). Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *European Journal of Soil Science*, 56:481–490.

Sleutel, S., Leinweber, P., Ara Begum, S., Kader, M. A., and De Neve, S. (2009). Shifts in soil organic matter composition following treatment with sodium hypochlorite and hydrofluoric acid. *Geoderma*, 149(3-4):257–266.

Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts* (3rd Ed.). John Wiley & Sons, Ltd.

Solomon, D. and Lehmann, J. (2010). Nanoscale spatial biogeocomplexity of organomineral assemblages using C K-, Ca L2,3- and Fe L2,3-edges NEXAFS spectromicroscopy. *Canadian Light Source Activity Report*.32-33.

St. Luce, M., Ziadi, N., Zebarth, B. J., Grant, C. a., Tremblay, G. F., and Gregorich, E. G. (2014). Rapid determination

of soil organic matter quality indicators using visible near infrared reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 232-234:449–458.

Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. (2nd Ed.) John Wiley & Sons, Ltd.

Stockmann, U., Adams, M. a., Crawford, J. W., Field, D. J., Henakaarchchi, N., Jenkins, M., Minasny, B., McBratney, A. B., Courcelles, V. D. R. D., Singh, K., Wheeler, I., Abbott, L., Angers, D. a., Baldock, J., Bird, M., Brookes, P. C., Chenu, C., Jastrow, J. D., Lal, R., Lehmann, J., O'Donnell, A. G., Parton, W. J., Whitehead, D., and Zimmermann, M. (2013). The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 164(2013):80–99.

Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd.

Swift, R. S. (1996). Organic matter characterization. In Sparks, D. L., (Ed.), *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods* (1011–1069). Madison, WI: Soil Science Society of America.

Tivet, F., de Moraes Sá, J. a. C., Lal, R., Milori, D. M. B. P., Briedis, C., Letourmy, P., Pinheiro, L. A., Borszowskei, P. R., and da Cruz Hartman, D. (2013). Assessing humification and organic C compounds by laserinduced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols. *Geoderma*, 207-208(1):71–81.

Tsai, C. S. (2006). *Biomacromolecules: Introduction to structure, function and informatics*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Ltd.

Viscarra Rossel, R., Walvoort, D., McBratney, A., Janik, L., and Skjemstad, J. (2006). Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131(1-2):59-75.

Vohland, M., Ludwig, M., Thiele-Bruhn, S., and Ludwig, B. (2014). Determination of soil properties with visible to near- and mid-infrared spectroscopy: Effects of spectral variable selection. *Geoderma*, 223-225(1):88–96.

von Lützw, M., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Flessa, H., Guggenberger, G., Matzner, E., and Marschner, B. (2007).

SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. *Soil Biology and Biochemistry*, 39(9):2183–2207.

von Lützow, M., Leifeld, J., Kainz, M., Kögel-Knabner, I., and Munch, J. (2002). Indications for soil organic matter quality in soils under different management. *Geoderma*, 105(3-4):243–258.

Šimon, T. (2007). Characterisation of soil organic matter in long-term fallow experiment with respect to the soil hydrophobicity and wettability. *Soil and Water Research*, 2(3):96–103.

Wehrens, R. (2011). *Chemometrics with R. Multivariate data analysis in the natural sciences and life sciences*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Zaccheo, P., Cabassi, G., Ricca, G., and Crippa, L. (2002). Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach. *Organic Geochemistry*, 33(3):327–345.

Zhao, H., Lv, Y., Wang, X., Zhang, H., and Yang, X. (2012). Tillage impacts on the fractions and compositions of soil organic carbon. *Geoderma*, 189-190:397–403.

Capítulo 9

ANEXOS

Anexo A. Dendogramas resultantes de los análisis de conglomerados

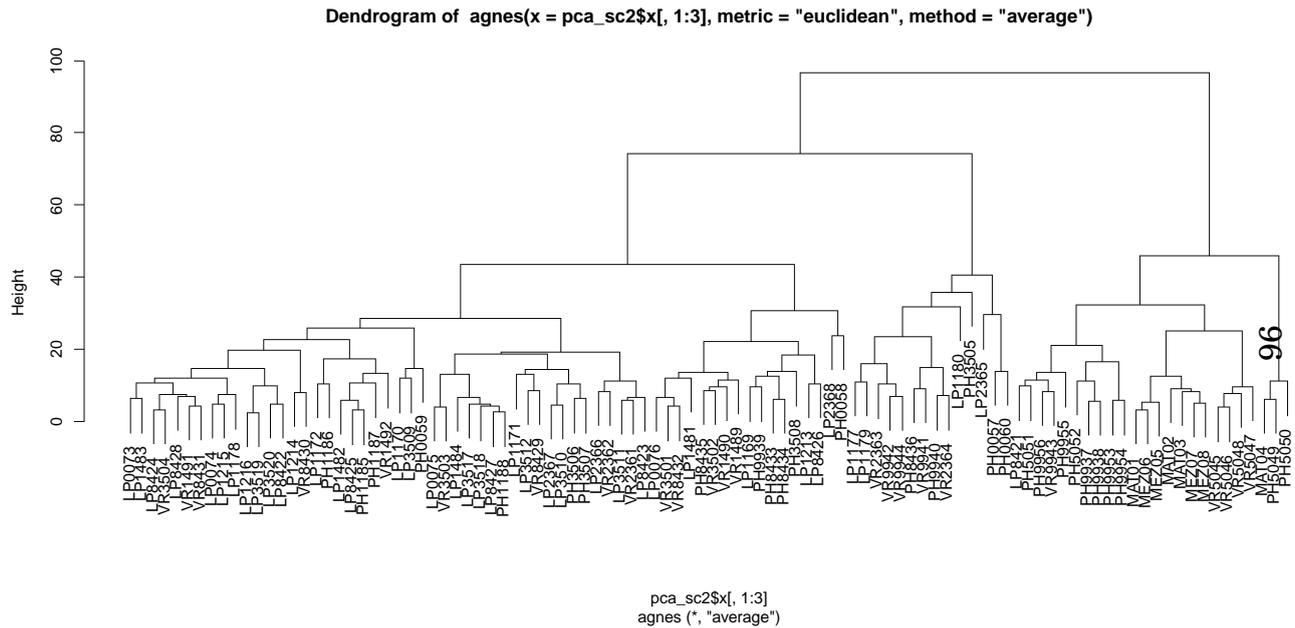


Figura 9.1: Dendrograma del análisis aglomerativo (método “average”)

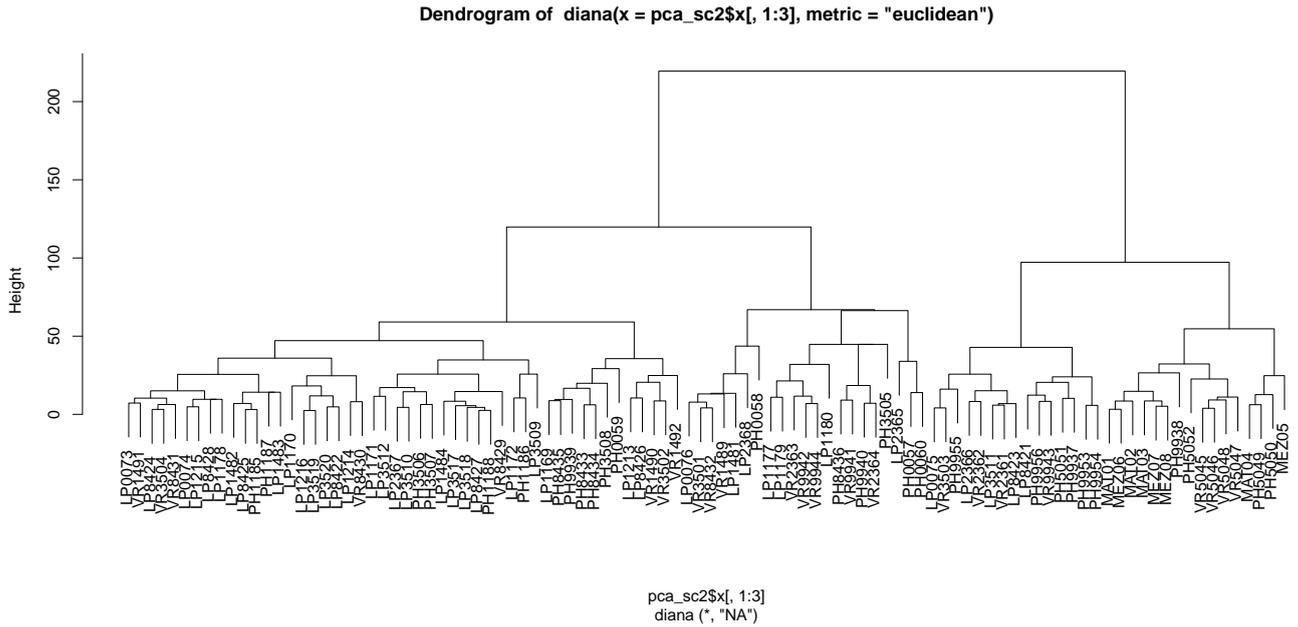


Figura 9.2: Dendrograma del análisis divisivo