

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO EN RELACIÓN CON EL FUNCIONAMIENTO Y PRODUCTIVIDAD DE LOS ECOSISTEMAS

Gonzalo Almendros Martín

*Centro de Ciencias Medioambientales (CSIC),
Serrano 115 B, 28006-Madrid, España, ccma@cc.csic.es*

Una proporción de la materia orgánica del suelo presenta composición química definida y características similares a las de los componentes macromoleculares de la biomasa formada por las plantas y microorganismos (celulosas, hemicelulosas, ligninas, cutinas, suberinas, proteínas, etc.). Estos componentes se transforman más o menos lentamente en CO₂ y H₂O a través de procesos de mineralización. Sin embargo, incluso en ambientes biológicamente activos, una cantidad significativa de la materia orgánica del suelo puede volverse recalcitrante, en una escala de siglos, como resultado de su modificación estructural y de interacciones con otros constituyentes del suelo. Este grupo de sustancias incluye a los materiales macromoleculares heterogéneos, fisicoquímicamente activos, resistentes a la biodegradación, designados genéricamente como **sustancias húmicas**, y que constituyen una mezcla polidispersa de macromoléculas con estructura caótica, donde no es posible establecer modelos estructurales estequiométricos.

Las sustancias húmicas constituyen el mayor reservorio de C terrestre, y actúan en procesos físicos y químicos que condicionan la estabilidad y productividad de los ecosistemas, influyendo en la sorción, complejación, movilización y degradación de prácticamente la totalidad de las especies químicas del suelo.

Estas sustancias se pueden clasificar operacionalmente en tres fracciones definidas en términos de sus características de solubilidad: i) ácidos húmicos, que se extraen del suelo con soluciones alcalinas y forman un precipitado insoluble a valores ácidos de pH, ii) ácidos fúlvicos, de color amarillento y solubles a todos los valores de pH, y iii) huminas, insolubles tanto en soluciones ácidas como alcalinas.

El aislamiento de las sustancias húmicas en el laboratorio para obtener subfracciones con estructura definida (por ejemplo, basado en el peso molecular, la polaridad etc.) no resulta posible en la práctica, puesto que estas sustancias conforman una población heterogénea donde se admite que no existen dos macromoléculas exactamente iguales. Por ello, las aproximaciones experimentales vigentes suelen plantear su caracterización estructural como un todo.

Caracterización molecular de los ácidos húmicos

Debido a que los ácidos fúlvicos y huminas son difíciles de aislar y de purificar en el laboratorio para obtener sustancias representativas sin alterar, la mayor parte de los estudios en materia orgánica de suelo se han centrado tradicionalmente en los ácidos húmicos. Éstos tienen un origen complejo y una estructura macromolecular que depende tanto de los materiales de partida como de las condiciones ambientales. En líneas generales, incluyen estructuras alifáticas (*O*-alquílicas y alquílicas), dominios aromáticos, así como grupos oxigenados en superficies con diversas reactividades.

A consecuencia de la carencia de una estructura química definida, la variabilidad natural entre sustancias húmicas de distinta procedencia se suele establecer por medio de descriptores analíticos generales como: i) la proporción de distintas unidades estructurales, grupos funcionales o tipos de carbono, ii) la presencia de regiones macromoleculares discretas selectivamente preservadas con semejanza estructural a las biomacromoléculas vegetales o microbianas, y iii) la presencia de compuestos diagnósticos *biomarcadores* con valor quimiotaxonómico.

Debido a las limitaciones actuales en el análisis estructural de las sustancias húmicas, su estudio suele abordarse a través de aproximaciones complementarias: por una parte, suelen someterse a degradación

química o térmica, seguida por la identificación de los fragmentos a través de técnicas tales como cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas, que permite identificar gran variedad de compuestos entre los que se cuentan α,β -diácidos alcanoicos, alcanos, ácidos grasos, OH-ácidos grasos, ácidos fenólicos, ácidos bencenocarboxílicos, furanos y compuestos de S y N. Sin embargo, cuando estas técnicas degradativas están basadas en reactivos o condiciones enérgicas, a menudo conducen a la pérdida selectiva de las “unidades” más lábiles y suelen producir rendimientos no-estequiométricos de los diversos componentes.

La segunda aproximación se basa en técnicas no destructivas, principalmente espectroscopías en los rangos visible, infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. Estas técnicas suministran información sobre las proporciones: de los principales constituyentes alquílicos, *O*-alquílicos, aromáticos, etc., en algunos casos permitiendo incluso cuantificar algunos grupos funcionales.

Actualmente no existe consenso acerca de la estructura tridimensional de las sustancias húmicas, ni siquiera sobre si consisten en una macromolécula continua o un agregado de subestructuras. Puede asumirse como una red flexible formada por una asociación jerárquica de micelas, en algunos casos incluyendo dominios bastante definidos que se asemejan a las macromoléculas presentes en los organismos vivos. En función de su estado de hidratación en el suelo pueden presentar una estructura microporosa, permitiendo la difusión de compuestos de bajo peso molecular. Presentan carácter anfifílico, con superficies hidrofóbicas e hidrofílicas internas y externas de distinta reactividad.

El color muy oscuro de los ácidos húmicos sugiere, además de gran variedad de grupos cromóforos y auxocromos, una alta concentración de radicales libres estables posiblemente de tipo semiquinona.

En líneas generales, podría asumirse que la concentración total y la conformación espacial de los grupos funcionales ejerce una función primordial en las propiedades ambientales de las sustancias húmicas. Mientras la exposición externa de superficies reactivas con una proporción de los grupos funcionales influye en sus propiedades coloidales, los grupos orientados hacia las superficies internas contribuirían a la estructura secundaria y terciaria, estabilizada mediante enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas, de transferencia de carga etc.

Hasta cierto punto, se podría considerar que las limitaciones de las técnicas analíticas e instrumentales actuales empleadas para su caracterización molecular se deberían a que al menos una parte de la estructura de los ácidos húmicos presenta el carácter de una “megamolécua” formada por una red de enlaces C–C y C–O sin unidades estructurales discretas. De hecho, el distinguir entre la variabilidad química resultante de la composición de monómeros dentro de las macromoléculas húmicas individuales o de la presencia de diversos tipos de micelas en un sistema polidisperso no presenta ningún significado especial en el estado actual de la química del humus.

Aproximaciones a la investigación de las sustancias húmicas

La investigación sobre sustancias húmicas suele abordar dos objetivos complementarios. Por una parte, extraer información ambiental a partir de su caracterización molecular, y por otra, establecer relaciones funcionales que expliquen y permitan mejorar las propiedades de los suelos.

1. Estudio ecológico de la humificación

La estructura química de las sustancias húmicas es compleja y diferente a la de las biomacromoléculas, y se encuentra condicionada por los factores ambientales, constituyendo un reflejo de la estructura del sistema trófico y del funcionamiento de los ecosistemas. Desde el punto de vista biogeoquímico, el humus se comporta como un compartimiento integrador de los factores ecológicos y como una fuente de información para el diagnóstico precoz de los impactos ambientales y para la monitorización de los procesos de degradación del suelo.

En los últimos años se han obtenido progresos en estas líneas mediante la aplicación de técnicas de degradación

analítica secuencial y progresiva, en ocasiones mediante el empleo de reactivos específicos para romper determinados tipo de enlace. El material húmico parcialmente degradado se puede caracterizar mediante métodos espectroscópicos (principalmente resonancia magnética nuclear de ^{13}C) y por separación cromatográfica de los productos liberados. En general, las degradaciones químicas suaves y parciales se han utilizado para diferenciar los constituyentes húmicos de reciente incorporación, de los que presentarían un tiempo de residencia mayor. También se ha utilizado pirólisis analítica en presencia de agentes alquilantes. En particular, se han alcanzado progresos mediante despolimerización analítica de fracciones húmicas de carácter polimetilénico (formas de C alifático recalcitrante del suelo) y pirólisis de lípidos condensados de muy alto peso molecular (no volátiles en condiciones normales de cromatografía de gases). Por otra parte, mediante espectroscopía visible derivatográfica pueden identificarse interesantes compuestos biomarcadores incorporados a la estructura de las sustancias húmicas, en tanto que a partir de espectros infrarrojos procesados con algoritmos para el aumento de su resolución es posible reconocer la medida en que las ligninas y suberinas contribuyen a la formación de sustancias húmicas.

2. La materia orgánica en la conservación y productividad del suelo

El humus es tradicionalmente considerado como una fuente de nutrientes en formas lentamente mineralizables, y como una reserva de coloides orgánicos que intervienen en los procesos de nutrición vegetal, la movilidad de iones, así como en la agregación, estructura, y retención hídrica de los suelos. A consecuencia de la progresiva disminución en los niveles de materia orgánica en los suelos agrícolas se han intensificado las investigaciones sobre el mantenimiento de los niveles óptimos de humus por medio del manejo de los residuos orgánicos. En estas investigaciones se está prestando atención simultánea a aspectos cuantitativos tales como el control de la erosión y desertificación de los suelos, y el secuestro de carbono, así como a aspectos de calidad o madurez de la materia orgánica, expresada tanto en términos de su resiliencia como por su actividad matricial y su efecto sobre las poblaciones de organismos del suelo.

En los últimos años se ha progresado en la caracterización molecular de la materia orgánica de los composts, con especial referencia a las sustancias bioactivas o fitotóxicas presentes o liberadas durante la descomposición de los residuos, y al estudio de las formas no-hidrolizables de nitrógeno por resonancia magnética nuclear de ^{15}N . Estas formas de N no parecen ser mayoritariamente heterocíclicas, sino amidas, toda vez que las primeras se forman en la materia orgánica cuando es afectada por impactos térmicos. También es habitual que las investigaciones apunten a las interacciones de las sustancias húmicas con plaguicidas y contaminantes, llevándose a cabo experimentos de sorción-desorción y quimisorción. Se han realizado investigaciones clásicas y recientes para controlar y comprender las propiedades de los ácidos húmicos—principalmente de recursos fósiles, aplicados como humatos solubles—por medio de su derivatización y modificación química. Otros estudios apuntan las posibilidades del empleo de formas de materia orgánica parcialmente compostada para el control de patógenos (biofumigación) o para aumentar la actividad enzimática, fúngica o bacteriana del suelo (biodegradación de contaminantes aromáticos).

Consideraciones finales

Distintas aproximaciones experimentales recientes asumen la imposibilidad de progresar en el conocimiento de la función ambiental de las sustancias húmicas mediante enfoques reduccionistas y plantean explicar su actividad en el suelo a partir de propiedades emergentes, cuantificables en términos de diversidad molecular y progresiva complejidad estructural, que es lo que permite a las sustancias húmicas contribuir a la resiliencia de los suelos. Tal complejidad proviene de la coexistencia de unidades estructurales no repetitivas y dominios macromoleculares con distinto grado de condensación. La información acumulada en la estructura de las sustancias húmicas determina, de hecho, preadaptaciones de la materia orgánica que se manifiestan cuando concurre una perturbación en el suelo, permitiéndole autoorganizarse en un nuevo estado a través de su capacidad de interactuar con el resto de constituyentes orgánicos y minerales del suelo.

Desde el punto de vista estructural se continúan investigando sustancias húmicas modelo (síntesis abiótica o enzimática) incluso de carácter alifático, como son los productos de condensación de lípidos insaturados, o de carbohidratos en medios reductores o afectados por el fuego, en el segundo caso evolucionando hasta la formación de residuos condensados o “*black carbon*”. Actualmente muchos de estos mecanismos son tenidos en cuenta para valorar la incidencia diferencial de las *distintas vías de humificación* y de *preservación selectiva* de biomacromoléculas que se traducen en el *potencial de secuestro de carbono* de los suelos.

Trabajo presentado en el XVII congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo. México-Septiembre 2007

Distintos modelos funcionales recientes de la materia orgánica del suelo han cuestionado que la aromaticidad de las sustancias húmicas sea un indicador de calidad desde el punto de vista agroecológico. Por el contrario, las estructuras flexibles en macromoléculas con constituyentes alifáticos, resistentes o no a la biodegradación, presentan mayores posibilidades de permitir el tránsito de compuestos de bajo peso molecular, de tal forma que las propiedades de superficie podrían estar favorecidas por la geometría variable de las estructuras húmicas, que modificarían su actividad en función de las condiciones cambiantes del medio.