



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Grado en Biología

Trabajo de Fin de Grado

Uso de espectros de infrarrojo, UV-Vis y fluorescencia para caracterizar la materia orgánica en suelos afectados por incendios forestales

Uso dos espectros de infravermello, UV-Vis e fluorescencia para caracterizar a materia orgánica nos suelos afectados por incendios forestais

Use of infrared, UV-Vis and fluorescence spectra to characterize organic matter in soils affected by forest fires



Elisabeth Delgado López

Septiembre, 2017

Director: Dr. Antonio Paz González

INDICE

Resumen/Abstract/Resumo

Palabras clave/Keywords

1.- Presentación

2.- Objetivos

3.- Introducción

4.- Material y Métodos

4.1.- Suelos analizados

4.2.- Caracterización de la materia orgánica

4.2.1.- Materia orgánica total o materia orgánica sólida

4.2.1.1.- Preparación de las muestras

4.2.1.2.- Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr, FTIR

4.2.2.- Materia orgánica disuelta

4.2.2.1.- Espectro UV-Vis

4.2.2.2.- Determinación de la fluorescencia

5.- Resultados y Discusión

5.1.- Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr, FTIR

5.2.- Espectro UV-Vis

5.3.- Determinación de la fluorescencia

6.- Conclusiones

7.- Conclusions

8.- Bibliografía

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio sobre los efectos de los incendios en la materia orgánica del suelo, considerando cómo afecta la intensidad, severidad y/o duración del fuego a la hora de que los compuestos orgánicos sufran transformaciones como procesos de aromaticidad, carbonización y/o condensación.

Para este análisis se emplearon una serie de técnicas de espectroscopia que incluyeron FTIR, UV-Vis y fluorescencia que permitieron determinar cuáles fueron los principales cambios de la materia orgánica en los suelos quemados que se analizaron. Todos los datos obtenidos se trabajaron desde una hoja Excel o con programas informáticos específicos (EssentialFTIR y Origin) que permitieron la obtención de los espectros para llevar a cabo un análisis descriptivo de las fracciones o compuestos más relevantes de la materia orgánica.

Los resultados obtenidos en los espectros mostraron diferentes cambios en la materia orgánica tanto sólida como disuelta, que se atribuyeron a cambios en la severidad del fuego.

Palabras clave: FTIR, UV-Vis, Fluorescencia, Materia orgánica del suelo, Fuego.

ABSTRACT

In the present work, the effects of the fire in the soil organic matter were analyze, considering how the intensity, severity and/or duration of the fire alters the organic compounds, which suffer transformations including aromatization, carbonization and/or condensation.

For this analysis, a series of spectroscopy techniques including FTIR, UV-Vis and fluorescence were used to determine the main transformation of the organic compounds in the analyzed burned soil. The manipulation of the data was carried out in Excel or in specific software (EssentialFTIR and Origin) that allowed the analysis of the spectra in order to identify the most relevant fractions or compounds of the soil organic matter.

The results obtained showed differences in the changes of organic matter transformations among the studied soils, which were attributed to differences in fire severity.

Keywords: FTIR, UV-Vis, Fluorescence, Soil organic matter, Fire.

RESUMO

No presente traballo levouse a cabo un estudo sobre os efectos dos incendios na materia orgánica do solo, considerando como afecta a intensidade, severidade e/ou duración do lume á hora de que os compostos orgánicos sufran transformacións como procesos de aromaticidade, carbonización e/ou condensación.

Para este análise empleáronse unha serie de técnicas de espectroscopía que inclúen FTIR, UV-Vis e fluorescencia que permitiron determinar cales foron os principais cambios da materia orgánica nos solos quemados que se analizaron. Todos os datos obtidos traballáronse desde una folla Excel e con programas informáticos específicos

(EssentialFTIR e Origin) que permitiron a obtención dos espectros para levar a cabo unha análise descriptiva das fraccións ou compostos mais relevantes da materia orgánica.

Os resultados obtidos nos espectros mostraron diferentes cambios na materia orgánica tanto sólida coma disolta, que se atribuíron a cambios na severidade do lume.

1.- PRESENTACION

La presentación de este proyecto de investigación sobre el “Uso de espectros de infrarrojo, UV-Vis y fluorescencia para caracterizar la materia orgánica en suelos afectados por incendios forestales” trata de explicar cuáles son las transformaciones que provoca el fuego en la materia orgánica del suelo empleando diferentes técnicas de análisis.

Este proyecto de investigación se ha desarrollado en el laboratorio de Edafología del Departamento de Física y Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña (UDC), donde se realizan actualmente investigaciones respecto a esta temática. El desarrollo de las técnicas de trabajo ha tenido lugar en la propia facultad de Ciencias, y en el Centro de Investigación de Ciencias Avanzadas (CICA) y los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI).

2.- OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio ha sido determinar el grado de afección provocado por el fuego en la materia orgánica del suelo y determinar cuáles son los compuestos más sensibles a una alteración por aumento de la temperatura, así como cuáles de ellos son más resistentes a dicho efecto.

Para alcanzar dicho objetivo, se han seguido una serie de pasos:

- Comprobar si el contenido en carbono del suelo se ve modificado a causa del fuego.
- Determinar los principales compuestos que forman la materia orgánica del suelo empleando los análisis de espectros de FTIR, UV-Vis y fluorescencia, comparando una zona quemada con una no quemada.
- Establecer una relación entre la intensidad, severidad y duración del fuego y la transformación de los compuestos orgánicos.

3.- INTRODUCCIÓN

Los incendios forestales, a pesar de ser un agente ecológico natural que ha intervenido en la modificación de los ecosistemas desde hace millones de años, son uno de los principales problemas ambientales en España, afectando a la mayor parte de comunidades autónomas, y han cobrado una mayor importancia desde finales de la década de los 70.

Las principales causas este aumento se han asociado al abandono del medio rural, que provoco una elevada acumulación de la biomasa forestal, ocasionando enormes daños ecológicos, además de repercusiones sociales y económicas (Cerdá y Jordán, 2010; Carballas et al, 2009). A escala humana y regional, el efecto de un incendio forestal es heterogéneo y, a veces, puede llegar a ser catastrófico (Bodi et al, 2012).

Los impactos que va a ocasionar el paso de un incendio son la alteración de la cubierta y composición de la vegetación y las consecuencias que esto acarrea, como el aumento de la escorrentía y el lavado de nutrientes y sedimentos, alteración de los procesos geomorfológicos, y la degradación del suelo. Esto provoca la alteración del

reciclaje del carbono y nitrógeno, entre otros elementos biogeoquímicos, además de controlar la calidad y cantidad de agua que se filtra y de afectar la química atmosférica debido a la volatilización de nutrientes junto con la emisión de gases de efecto invernadero (Carballas et al, 2009; Bodi et al, 2012; Pan et al, 2017).

El suelo es un componente básico del ecosistema forestal y su sostenibilidad y recuperación tras un incendio dependerá de procesos químicos, físicos y biológicos que ocurren durante y tras el fuego. Los cambios por el calentamiento y combustión que se producen en el suelo dependen principalmente de su severidad, que depende de la temperatura alcanzada durante el incendio y de la duración del mismo. En general, el resultado es un ligero aumento del pH y la conductividad eléctrica debido al aumento de carbonatos, cationes básicos e hidróxidos procedentes de las cenizas, y por la pérdida de ácidos orgánicos (Bodi et al, 2012; Molina et al, 2007; De la Rosa et al, 2013).

Una de las propiedades más afectadas por el fuego es el contenido y composición de la materia orgánica del suelo. La materia orgánica es un componente clave en los suelos forestales, teniendo una influencia directa y/o indirecta sobre prácticamente todas sus propiedades químicas y físicas y estando acoplada a factores bióticos como microorganismos y plantas (Vergnoux et al, 2011). Cuando hablamos de la materia orgánica del suelo nos referimos a los restos y residuos orgánicos más o menos transformados, como sustancias no húmicas que pueden estar libres o formando agregados y derivados de bajo peso molecular y tamaño (Pan et al, 2017), sustancias húmicas que son compuestos relativamente oxidados que forman una mezcla heterogénea y oscura de componentes aromáticos y alifáticos de alto peso molecular (Katsumi et al, 2016). Estas sustancias proceden mayoritariamente de los restos de tejidos vegetales ricos en lignina, resina, celulosa, hidratos de carbono o proteínas entre otros, y, de forma secundaria, de residuos animales. Su importancia radica en las propiedades que le aportan al suelo como intervenir en su formación, en el crecimiento de las plantas y microorganismos, movimiento y almacenamiento del agua, intercambio catiónico y como fuente de nutrientes (Porta et al, 1999).

Los principales componentes bioquímicos que podemos encontrar en un suelo natural son carbohidratos, proteínas, lignina, lípidos y carbón negro, pero sobre todo, sustancias húmicas (Cécillon et al, 2012). En estudios previos se ha observado que las propiedades bioquímicas y microbiológicas de estos compuestos muestran una mayor sensibilidad a la perturbación producida por el fuego, siendo muy útiles para evaluar el estado de los suelos afectados (Mataix-Solera et al, 2008). Análisis llevados a cabo en el laboratorio han demostrado que una mayor intensidad del fuego provoca cambios en la estructura del suelo, siendo habitual encontrarse moléculas orgánicas, de tipo carbón negro de carácter refractario, mientras que son destruidas moléculas de ácidos húmicos y los complejos arcillo-húmicos junto con una drástica disminución del contenido en nitrógeno y la capacidad de intercambio catiónico en las fracciones húmicas del suelo (Mataix-Solera y Cerdá, 2009). Los estudios llevados a cabo por Carballas et al (2009), demostraron que el descenso en el contenido de materia orgánica es más acusado en suelos de zonas ácidas, ya que son pobres en arcilla y ricos en materia orgánica, que actúa como principal cementante en la formación de agregados, por lo que el fuego disminuye la estabilidad estructural del suelo tras un incendio. También hay que tener en cuenta que la incorporación, tras el incendio, de

determinados residuos orgánicos mejoran las propiedades edáficas ya que se produce un aumento de ciertos nutrientes (Ca, Mg, K, Na, P) que promueven el crecimiento y restauración de la vegetación, reduciendo el riesgo de erosión y posterior degradación (Matraix-Solera et al, 2008; Bodi et al, 2012), cuyo efecto sería la mejora de la fertilidad del propio suelo, así como su materia orgánica (Knicker, 2011).

No obstante, el efecto de un incendios es muy variado dependiendo de la biomasa disponible, la intensidad, el área quemada, el tiempo transcurrido desde el último incendio, el tipo de suelo, la pendiente, la humedad y la vegetación (Bodi et al, 2012; Knicker, 2011). Los de baja intensidad y severidad, entendida como el grado de impacto en el ecosistema, pueden acumular materia vegetal semipirolizada en la superficie, y con ello aumentar el carbono orgánico total en el suelo promoviendo la vegetación herbácea, incrementando la disponibilidad de nutrientes y promoviendo que el bosque sea un hábitat más sano. A mayor temperatura, la materia orgánica de la superficie puede disminuir y sufrir cambios que la hacen más resistente a la descomposición biológica, aumentando la relación C/N por el aporte de biomasa en forma de cenizas y material carbonizado. Estudios previos han demostrado que tras el paso del fuego aumentan las tasas de mineralización del carbono orgánico por parte de los microorganismos y también modifica las tasas de descomposición, siendo el humus más resistente a la degradación microbiana debido a un incremento de la condensación macromolecular, siendo más recalcitrante, lo que favorece el secuestro de carbono. Además, provocan una disminución de la fracción orgánica particulada que forma parte de los agregados estables del suelo y de los ácidos fúlvicos y un aumento de los ácidos húmicos y la humina (Mataix-Solera y Cerdá, 2009; Bodi et al, 2012; González-Pérez et al, 2004; Jiménez-Morillo et al, 2016). El nitrógeno es uno de los elementos que se volatiliza con mayor facilidad ya que disminuye su absorción a consecuencia del aporte de cenizas, pudiendo llegar a perder grandes cantidades dentro del ecosistema (Bodi et al, 2012; Escudey et al, 2015), siendo una fracción importante dentro del contenido no leñoso como la hierba, hojas o frutos (Knicker, 2011).

Las sustancias húmicas pueden dividirse en tres fracciones principales en función del proceso de humificación de los compuestos que tienden a aumentar el grado de oscuridad y su resistencia a la biodegradación, siendo estos el ácido fúlvico, el ácido húmico y la humina, que van de menor a mayor grado transformación, respectivamente. El calentamiento da como resultado una mayor concentración de C aromático debido a la degradación de los carbohidratos, eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno, formación de compuestos heterocíclicos de N, reducción de la longitud de las cadenas de compuestos alquilo y disminución de las cantidades de ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, seguidos de un aumento de las cantidades de humina y carbón negro. (Katsumi et al, 2016; Jiménez-Morillo et al, 2016; Knicker, 2011). Por un lado los ácidos fúlvicos se transforman en materia orgánica ácida insoluble similar a los ácidos húmicos y estos, a su vez, sufren una descarboxilación y deshidratación que los transforma en una fracción insoluble de tipo humina, semejante al kerógeno, también conocido como carbón negro (Tinoco et al, 2006).

El carbón negro, definido como el carbón particulado negro que se produce por combustión y tiene una microestructura grafitica, es un material omnipresente en la

combustión incompleta de la vegetación, siendo un compuesto muy aromático. La formación de este tipo de carbón durante un incendio forestal reduce la liberación de gases de efecto invernadero, pero solo tiende a representar entre el 1 y 6% del carbono orgánico total del suelo (González-Pérez et al, 2004), tiene una alta resistencia bioquímica por lo que contribuye al secuestro de C y N a largo plazo, aunque aún se conocen pocos efectos de este compuesto en la calidad, cantidad y función de la materia orgánica del suelo de carácter ándico (De la Rosa et al, 2013; Alexis et al, 2012).

La influencia de los incendios forestales sobre la evolución del humus puede ser mayor que los factores biológicos, geológicos y/o climáticos. La combustión intensa o repetida puede conducir a la diferenciación del humus piromórfico y puede compararse con las diferencias atribuidas a procesos activos de biodegradación y humificación (Almendros et al, 1988). En la revisión llevada a cabo por González-Pérez et al, (2004), estos autores muestran como el calentamiento controlado de ácidos fúlvicos y ácidos húmicos durante distintos tiempos de oxidación, sufren cambios en su solubilidad y como incrementan su aromaticidad por pérdidas importantes de grupos funcionales oxigenados. En la figura 1 se muestra el proceso de transformación de estos compuestos con la posterior formación de humina insoluble.

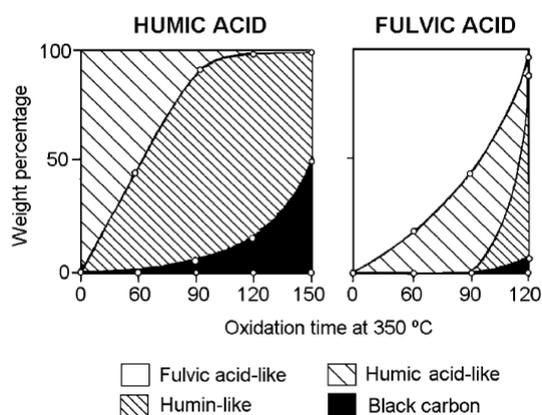


Figura 1. Progresiva transformación de los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos en una mezcla de polímeros de tipo húmico tras diferentes tiempos de oxidación bajo condiciones controladas de laboratorio (González-Pérez et al, 2004).

Estudios previos han demostrado también que un aumento en la aromaticidad de las sustancias húmicas y compuestos químicos condensados, les confiere resistencia a la hidrólisis química (Vergnoux et al, 2011; Jiménez-Morillo et al, 2016).

En cuanto a la porosidad y capacidad de retención de agua también se ve disminuida al cambiar la estructura del suelo y desaparecer la materia orgánica cuando la intensidad y severidad es elevada, a diferencia de lo que pasa con la repelencia al agua que puede aumentar, sobre todo si se trata de suelos de carácter ácido (Bodi et al, 2012). Las ceras, resinas, esteroides y materiales similares procedentes de los restos de tejidos vegetales pueden ser los principales responsables de este carácter hidrófugo del suelo (González-Pérez et al, 2004; Almendros et al, 1988) aunque los efectos de la hidrofobicidad son diferentes en función de la temperatura alcanzada durante el incendio.

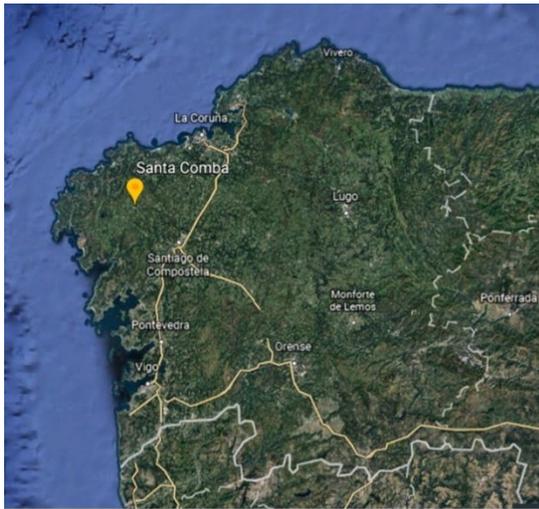
Por lo descrito anteriormente, puede entenderse que el efecto del fuego sobre la materia orgánica del suelo es muy variable, y depende tanto de la severidad del incendio como del contenido y composición de la materia orgánica del suelo. A esto hay que añadir las diferentes interacciones de los compuestos húmicos con la fracción inorgánica del suelo, lo que puede variar las transformaciones de estos compuestos durante el fuego. Si bien existen numerosos trabajos sobre las transformaciones de los compuestos orgánicos en diferentes suelos, pocos se han centrado en el análisis de los mismos en suelos cuya fracción arcilla está dominada por óxidos de hierro y aluminio amorfos o arcillas de tipo alofánico. Por esta razón, en este trabajo se ha analizado el efecto del fuego en suelos con características ándicas de dos regiones particularmente afectadas por el fuego: materiales volcánicos de las islas Canarias, y materiales básicos de Galicia. A estos suelos se ha añadido, con efectos comparativos, un suelo desarrollado sobre granitos en Galicia.

La incidencia del fuego en Galicia es particularmente acusada, soportando el 55% del número total de incendios en España y más del 45% de la superficie forestal total afectada (Carballas et al, 2009). En las zonas más afectadas por el fuego, los suelos son de carácter ácido, arenoso y altamente susceptible a la pérdida de nutrientes por lavado. Sin embargo, la alta concentración de materia orgánica va a ejercer un alto poder de amortiguación, aportando coloides orgánicos que contrarrestan la falta de coloides minerales ayudando a la formación de agregados y manteniendo unos niveles de pH ligeramente ácidos (Carballas et al, 2009). Por otra parte, el archipiélago Canario goza de un clima distinto al resto de España debido a su situación geográfica próxima al desierto del Sahara, sin embargo, los incendios tampoco son una realidad reciente ya que existen evidencias en paleosuelos. La principal causa y más probable serían las erupciones volcánicas, debido a las características de la zona, que constituyen un riesgo real a día de hoy, pero también su proximidad al desierto que se manifiesta en forma de aire seco que favorece la ignición y propagación del fuego. Al igual que lo que ocurre en la península, las sucesivas etapas de colonización y poblamiento de las islas supusieron un aumento importante en la tasa de incendios por la necesidad de tierras de cultivo y pastoreo. La naturaleza volcánica de los suelos de Canarias es otro factor a considerar. Los suelos manifiestan un carácter ándico en mayor o menor grado, resultante de la presencia de minerales amorfos en la fracción coloidal que derivan de la alteración de los vidrios volcánicos y de su interacción con las sustancias húmicas, presentando un elevado contenido en carbono orgánico, formando estructuras órgano-minerales de gran estabilidad (Notario del Pino, 2009; Porta et al, 1999; Molina et al, 2007; De la Rosa et al, 2013). Además, el fuego sobre este tipo de suelos, los andosoles, constituye un riesgo adicional que destruye la capa protectora superficial y promueve la erosión (De la Rosa et al, 2013).

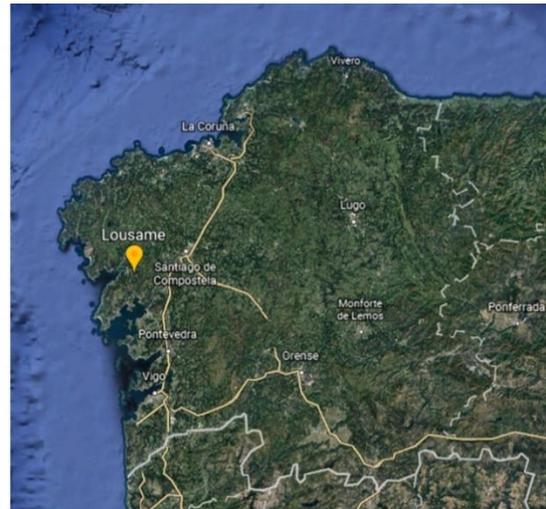
4.- MATERIAL Y MÉTODOS

4.1.- Suelos analizados

En la realización de este estudio, se han analizado suelos procedentes de cuatro zonas diferentes, las cuales se muestran en la figura 2: dos de ellos en Galicia, pertenecientes a las zonas de Santa Comba y Lousame; y otros dos de Tenerife, pertenecientes a las zonas de Candelaria y Vilaflor. En la tabla 1 se muestran las coordenadas en donde se ubican cada uno de los puntos de muestreo.



Santa Comba (Galicia)



Armada (Lousame, Galicia)



Candelaria (Tenerife)



Vilaflor (Tenerife)

Figura 2. Localizaciones de las zonas de estudio.

En Candelaria y Vilaflor encontramos suelos que presentan propiedades ándicas, conocidos como andosoles, formados sobre materiales volcánicos que forman un horizonte superficial o subsuperficial resultado de la meteorización moderada a causa de depósitos piroclásticos. Estas capas superficiales con propiedades ándicas contienen una elevada cantidad de materia orgánica ($\geq 5\%$), son comúnmente muy oscuros (colores Munsell con brillo y croma en húmedo de valor ≤ 3) presentando una textura franco-limosa o más fina. Las capas superficiales ándicas ricas en materia orgánica puede ser muy gruesas, con un espesor de ≥ 50 cm y las capas subsuperficiales, generalmente, son de un color algo más claro (IUSS Working Group WRB, 2015). El suelo de Santa Comba se eligió para comparar los anteriores con suelos con propiedades ándicas formados sobre rocas básicas plutónicas, junto con el suelo de Armada, formado sobre granito (De la Torre., 2016), se eligió para tener como referencia un suelo gallego típicamente afectado por el fuego.

Las zonas muestreadas se eligieron con el fin de comparar los efectos ocasionados tras los incendios en los diferentes suelos, que tuvieron lugar en 2015, y como afectaron estos a la materia orgánica. En las cuatro zonas se tomaron muestras de la superficie (0-20 cm de profundidad) de zonas quemadas y zonas adyacentes no quemadas como control, representantes de las condiciones naturales del suelo previas

al incendio. Las muestras se recogieron a esta profundidad por ser la zona más afectada por el fuego (Cerdá y Jordán, 2010). En Candelaria y Vilaflor se recogieron tres muestras de suelo con diferentes grados de afección en función de la intensidad del fuego en la zona, junto con una muestra control. En Santa Comba y Armada se tomaron dos muestras de cada zona, una perteneciente a una zona quemada y otra al control. Por lo tanto, el número total de muestras recogidas para este estudio fue de doce.

Las muestras fueron recogidas con la ayuda de una pala y trasladadas al laboratorio para su posterior procesado. Se secaron al aire y se tamizaron con un tamiz de 2 mm de luz de malla para poder separar los elementos gruesos de la fracción de tierra fina. Esta fracción fue empleada para analizar las propiedades generales de dichos suelos (De la Torre., 2016) y para realizar las determinaciones espectroscópicas.

4.2.- Caracterización de la materia orgánica

Para caracterizar la materia orgánica en las muestras de suelo, se ha procedido a emplear una serie de técnicas espectroscópicas que nos proporcionan diferente información. Además, el análisis se ha realizado en dos condiciones diferentes: por un lado, se ha estudiado la materia orgánica total del suelo, que incluye tanto compuestos solubles en agua como insolubles, y por otro lado se ha extraído la materia orgánica soluble, que aunque representa una pequeña fracción de la materia orgánica total, tiene gran importancia desde el punto de vista biológico, de evolución del suelo, y del transporte de nutrientes y contaminantes.

4.2.1.- Materia orgánica total o materia orgánica sólida

Para su caracterización se ha empleado la técnica de espectroscopia FTIR (Fourier Transform Infrared Reflectance), que permite determinar los principales grupos químicos del suelo como carbohidratos, lípidos, lignina, proteínas y carbón, utilizándolos como indicadores cuantitativo de la composición de materia orgánica del suelo, además de determinar su carácter hidrófobo, siendo una técnica rápida y barata de caracterización (Matějková y Simon, 2012; Cécillon et al, 2012; Baumann et al, 2016).

4.2.1.1- Preparación de las muestras

Partiendo de la fracción de tierra fina ($\varnothing < 2$ mm) procedentes de cada zona y embolsadas con su correspondiente identificación, se ha trabajado bajo condiciones estables de humedad y temperatura ambientales para la obtención de los resultados. Se pesaron 5 gr de suelo seco homogeneizado que se molieron en un mortero de Ágata, para evitar la interferencia del mortero en las propiedades naturales del suelo durante su preparación, puesto que éste no se ralla durante el machacado por lo que no hay transferencia del material de laboratorio a la muestra, hasta que se obtiene un polvo fino y homogéneo.

4.2.1.2.- Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr, FTIR

Para la obtención de espectros de infrarrojo en modo transmitancia empleando pastillas de KBr, se ha utilizado un espectrómetro de infrarrojo medio marca Bruker, modelo Vector22, equipado con un accesorio para ATR, marca Specac, modelo Golden Gate, con cristal de diamante y ópticas de KRs5. Permite identificar grupos

funcionales, sobre todo cuando se trata de grupos oxígeno en las sustancias húmicas (Porta, 1999), basándose en la integración entre la radiación electromagnética y las moléculas. La región del infrarrojo va a comprender un intervalo espectral que va desde los 2500 a los 40000 nm, de longitud de onda, y cada pico o banda de absorción que se obtenga del espectro a una determinada longitud de onda puede asociarse a un tipo de enlace característico, por lo que es una técnica que presenta especificidad. Por lo tanto, una mayor absorción indicara una mayor concentración de compuestos con ese enlace característico pudiendo ser asignado a un tipo de molécula (Guerrero, 2010), además de haber grupos funcionales que tienen franjas de absorción de infrarrojos características (Linker, 2011).

Para la elaboración de las pastillas se pesaron con una balanza analítica 0.1 gr de cada una de las muestras molidas y de 0.2 gr de KBr por cada una de las muestras.

Se emplea KBr porque, al tratarse de muestras de suelo de gran absorción, es necesario un compuesto que incruste la muestra “transparencia” para la región del espectro que se va a emplear (Guerrero, 2010; Linker, 2011) y mejora la relación señal/ruido (De la Rosa et al, 2013).

Una vez molidas conjuntamente el KBr y la muestra hasta obtener una mezcla homogénea, se transfirió el resultante a un molde prensor de una prensa hidráulica con sistema de vacío, llegando a aplicar una carga de hasta 10 tons. Al finalizar el proceso de prensado se obtuvo la pastilla, lista para proceder a la adquisición del espectro. El alcance de los espectros de infrarrojo presenta un intervalo espectral de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} y trabaja con un Software de control Bruker Opus versión 5.5. Los datos se procesaron con el programa informático EssentialFTIR y Excel (Microsoft Corp.)

4.2.2.- Materia orgánica disuelta

La materia orgánica disuelta se obtuvo en una disolución acuosa preparada de la siguiente forma: se pesaron 10 gr de suelo seco homogeneizado y se disolvieron en 20 ml de agua destilada. A continuación, las mezclas resultantes contenidas en tubos de plástico con tapón, se agitaron empleando un agitador reciproco durante un período de 2 horas. Después de la dispersión, se filtraron las muestras empleando un filtro Whatman 42 ($\varnothing 0.45\ \mu\text{m}$). El extracto así obtenido se diluyó para obtener un volumen final de 250 ml. Además de las muestras de suelo, se preparó un blanco con agua destilada que fue expuesto también a agitación y filtrado.

4.2.2.1.- Espectro UV-Vis

Para la obtención del espectro UV-Vis de los extractos obtenidos, se ha utilizado un espectrofotómetro de barrido UV-Vis provisto de un sistema óptico que permite obtener medidas de absorbancia o transmitancia, es decir, el grado de absorción de la luz por parte de la muestra. Esta técnica nos permite determinar el color de la muestra, haciendo posible inferir otras propiedades como la posible naturaleza de los componentes orgánicos del suelo (Porta, 1999). Los espectros de absorbancia se registraron en un rango entre los valores 1000 a 200 nm de longitud de onda con un intervalo de resolución de 2 nm. Los datos se procesaron con el programa informático Excel (Microsoft Corp.).

4.2.2.2.- Determinación de la fluorescencia

Para la determinación de la fluorescencia se ha utilizado el espectrofluorómetro FluoroMax-4P provisto de un sistema óptico que permite medir la emisión de luz de las muestras cuando son excitadas a diferentes longitudes de onda, una lámpara de Xenon, un monocromador de excitación y otro de emisión, además de accesorios adicionales que permiten monitorizar diferentes variables.

Partiendo de las muestras líquidas, se llenó la cubeta de cuarzo con la ayuda de pipetas Pasteur y se llevaron a medir al espectrofluorómetro que trabaja con el Software FluorEssence. Los parámetros de excitación para las muestras se establecieron entre 200 y 600 nm, mientras que los de emisión se establecieron entre 210 y 610 nm, ambos con un intervalo de resolución de 4 nm. Los datos se procesaron con el programa informático Origin 2017 y Excel (Microsoft Corp.).

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 3, se presentan los valores de algunas propiedades de los suelos empleados en este estudio, previamente analizadas por De la Torre Vaamonde (2016). Estas propiedades incluyen textura, pH en agua y KCl, carbono total y materia orgánica (MO). Los suelos volcánicos, junto con el suelo de Santa Comba, presentan texturas bastante equilibradas, mientras que el suelo granítico de Armada presenta un mayor contenido en arena. Por otra parte, los suelos más ácidos son los gallegos, mientras que los canarios son moderadamente ácidos. El fuego conduce a un aumento significativo del pH en todos los suelos.

En cuanto al carbono orgánico total (TOC) de las muestras quemadas, éste osciló entre 1.22 % y 11.08 %. El fuego provocó un aumento del carbono total del suelo, lo que indica que estos suelos sufrieron un fuego de baja severidad (Mataix-Solera y Cerdá, 2009). Una alta severidad produce a la desaparición de compuestos orgánicos, mientras que un fuego de baja intensidad (250-300 °C) o duración pueden resultar en acumulaciones de carbono en el suelo por la acumulación de restos de la combustión de materiales como la madera, la hojarasca o material vegetal vivo (Mastrodonato et al, 2014). En nuestros suelos hay, sin embargo, tres excepciones; los suelos llamados Quemado de Santa Comba y Quemado 2 en Candelaria y Vilafior, que se muestran en la tabla 2. En estos puntos, el fuego podría haber sido de mayor intensidad, lo que provocó una disminución en la cantidad de carbono orgánico del suelo. En la Armada Quemado, el fuego podría haber contribuido al incremento del carbono orgánico aumentando su disponibilidad en el medio. Además de estas variaciones en el contenido en materia orgánica, el fuego pudo producir cambios en la calidad de esa materia orgánica como la aromatización, condensación y/o reducción de los principales compuestos orgánicos del suelo, lo cual puede ser analizado mediante técnicas espectroscópicas de análisis.

Tabla 1. Valores de carbono disuelto en los diferentes suelos.

| Muestra | Carbono total (mg/L) | Carbono inorgánico (mg/L) | Carbono orgánico (mg/L) |
|-------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|
| Armada No Quemado | 23,03 | 3,17 | 19,86 |

| | | | |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Armada Quemado | 50,21 | 6,19 | 44,02 |
| Santa Comba No Quemado | 28,98 | 3,63 | 25,35 |
| Santa Comba Quemado | 15,37 | 1,95 | 13,42 |
| Vilaflor Quemado 1 | 33,47 | 8,59 | 24,89 |
| Vilaflor Quemado 2 | 15,49 | 4,73 | 10,76 |
| Vilaflor Quemado 3 | 20,92 | 9,35 | 11,57 |
| Vilaflor No Quemado | 19,93 | 1,58 | 18,35 |
| Candelaria Quemado 1 | 24,32 | 5,07 | 19,25 |
| Candelaria Quemado 2 | 30,38 | 20,75 | 9,63 |
| Candelaria Quemado 3 | 28,71 | 16,87 | 11,85 |
| Candelaria No Quemado | 28,09 | 3,72 | 24,38 |

5.1.- Espectro de infrarrojo en pastilla de KBr, FTIR

Los análisis del espectro de FTIR del suelo permiten determinar los principales enlaces químicos que componen la materia orgánica del suelo, como carbohidratos, lípidos, lignina, proteínas, sustancias húmicas y carbón negro. Esto permite utilizarlos como indicadores semicuantitativos de la composición de la materia orgánica del suelo, siendo una técnica rápida y barata de caracterización (Matějková y Simon, 2012; Cécillon et al, 2012; Hernández y Almendros, 2012). Sin embargo, en suelos quemados la mezcla física de la materia orgánica del suelo con el carbón negro o con la biomasa carbonizada dificulta su cuantificación y detección, ya que el material carbonizado puede enmascarar la señal de sustancias húmicas en diferentes grados de maduración (Tinoco et al, 2006).

Los espectros de FTIR del suelo de Santa Comba, que se presentan en la figura 3, para las muestras Quemado (Q) y No Quemado (NQ) son muy similares, salvo porque la absorbancia de la muestra NQ tiende a ser ligeramente menor que la de la muestra Q. Los principales picos que se observan en el espectro en ambas muestras a 2920-1720-1620-1420-1030 cm^{-1} se corresponden a las bandas características de la lignina (Hernández y Almendros, 2012; Tinoco et al, 2006), además de picos a 3420 y 2858 cm^{-1} para grupos carboxilo, fenol y alcohol y grupos C-H alifáticos, respectivamente. En torno a 2858 cm^{-1} se produce un descenso de la absorbancia relativa correspondiente a cadenas alifáticas y con el subsiguiente aumento de C heterocíclico, producido por un cambio de composición a causa del fuego (Tinoco et al, 2006), el pico de absorbancia máxima se encuentra a 1050 cm^{-1} indica la presencia de polisacáridos pero también se puede asignar adicionalmente a vibraciones de minerales de silicatos (Haberhauer et al, 1998), siendo bastante común cuando se realizan exploraciones en suelo completo sin ningún tipo de extracción previa (Simkovic et al, 2008). En la región comprendida entre 800-600 cm^{-1} se produce un incremento de absorbancia que puede deberse a posibles sustituciones policíclicas de materiales carbonizados (González-Pérez et al, 2004) o a una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos como arcilla y minerales de cuarzo (Dhillon et al, 2017).

Tabla 2. Fracciones texturales (%), textura, valores de pH, porcentajes de carbono (C) y materia orgánica (MO) en los diferentes suelos (De la Torre Vaamonde, 2016).

| | | Fracciones texturales (%) | | | Textura | pH | | Evaluación | %C | %MO. |
|------------|------------|---------------------------|-------|---------|----------------|------------------|-------|-----------------------|---------|--------------------|
| | | Arena | Limo | Arcilla | | H ₂ O | KCl | | | |
| Armada | Quemado | 80.54 | 8.34 | 11.12 | Arenoso franco | 6.86 a* | 6.46a | Neutro | 11.08a* | 19.05a |
| | No Quemado | 72.51 | 13.75 | 13.74 | Arenoso franco | 4.48b | 3.80b | Muy fuertemente ácido | 3.84b | 6.61b |
| St.Comba | Quemado | 48.48 | 37.96 | 13.56 | Franco limoso | 5.41a | 4.70a | Fuertemente ácido | 8.05a | 13.85a |
| | No Quemado | 60.29 | 31.20 | 8.51 | Franco arenoso | 4.71b | 4.14b | Muy fuertemente ácido | 7.08b | 12.18b |
| Candelaria | Quemado 1 | 57.51 | 31.16 | 11.33 | Franco | 6.39c | 5.80b | Ligeramente ácido | 5.93a | 10.20 ^a |
| | Quemado 2 | 57.13 | 37.51 | 5.36 | Franco | 7.22b | 6.97a | Neutro | 8.99b | 15.46b |
| | Quemado 3 | 54.88 | 39.81 | 5.31 | Franco | 7.58a | 7.24a | Moderadamente básico | 4.84c | 8.33c |
| | No Quemado | 45.51 | 41.52 | 12.97 | Franco limoso | 5.81d | 5.31c | Moderadamente ácido | 5.81cb | 10.00b |
| Vilaflor | Quemado 1 | 52.62 | 39.90 | 7.48 | Franco | 6.56b | 6.27b | Neutro | 5.29a | 9.10a |
| | Quemado 2 | 60.32 | 32.24 | 7.44 | Franco | 6.71b | 6.18b | Neutro | 2.24b | 3.86b |
| | Quemado 3 | 49.61 | 38.94 | 11.45 | Franco | 7.18a | 6.84a | Neutro | 1.22c | 2.09c |
| | No Quemado | 68.09 | 29.25 | 2.66 | Franco arenoso | 5.71c | 4.58c | Moderadamente ácido | 5.41a | 9.31a |

* Letras diferentes indican valores significativamente diferentes para un tipo de suelo, tratamiento y propiedad medida.

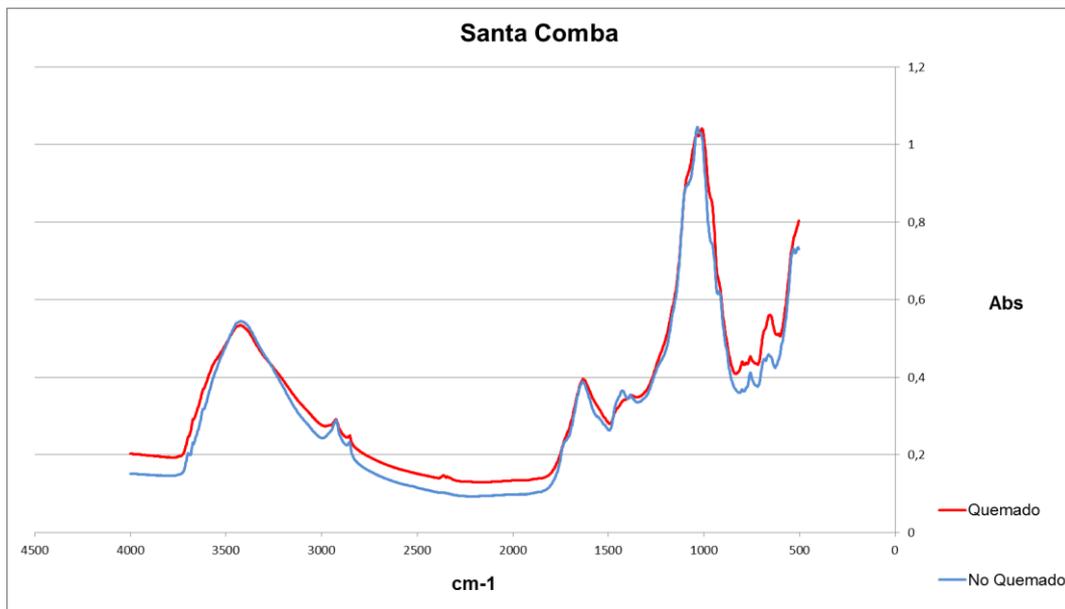


Figura 3. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras Quemado (Q) y No Quemado (NQ) de Santa Comba (Galicia), medido en el intervalo espectral entre 4000-500 cm^{-1} .

El espectro de la Armada de la figura 4, muestra una diferencia más clara de la absorbancia entre las muestras, siendo menor para la muestra NQ. Para la muestra Q se observa un el patrón de bandas correspondiente a la lignina, además de los grupos carboxilo, fenol y alcohol (3400 cm^{-1}), grupos C-H alifáticos (2858 cm^{-1}), grupos C-O aromáticos ($1740\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) y grupos alquilo ($1460\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$) debido a la condensación de la materia orgánica a causa de la temperatura (Baumann et al, 2016). La presencia de vibraciones de estiramiento en grupos C-N de la materia orgánica de la muestra Q, se revela por la presencia de un pico a 2330 cm^{-1} que no se observa en la muestra NQ (Mastrolonardo et al, 2014). La relación que se establece en torno al patrón de picos entre $1740\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ para C-O aromáticos aumenta tras el incendio, lo que nos puede indicar procesos de descarboxilación, condensación y aromatización (Tinoco et al, 2006; González-Pérez et al, 2004).

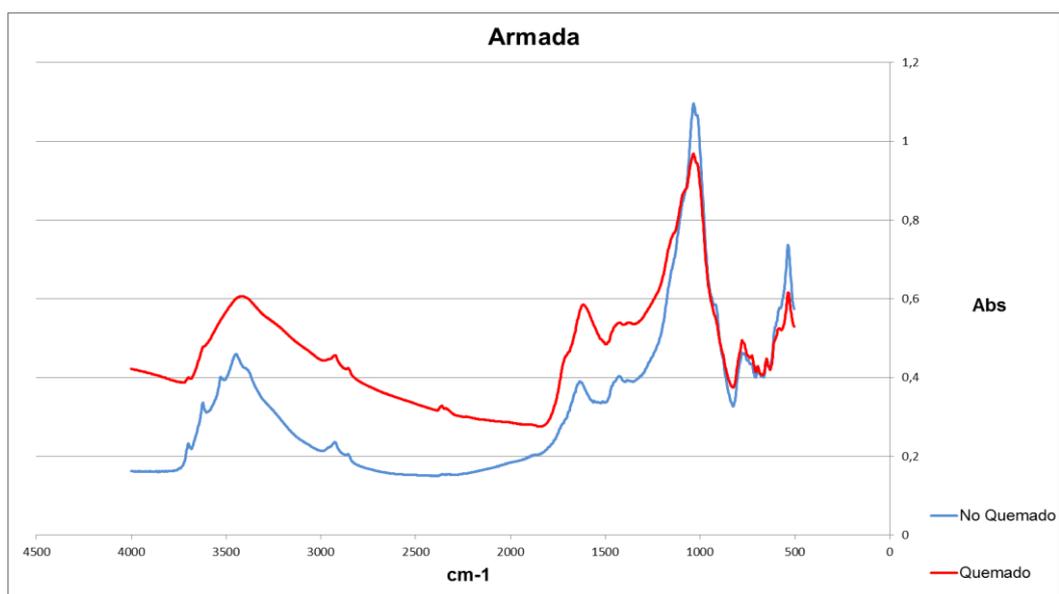


Figura 4. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras Quemado (Q) y No Quemado (NQ) de la Armada (Lousame, Galicia), medido en el intervalo espectral entre 4000-500 cm^{-1} .

En Candelaria el fuego provocó un aumento de la absorbancia de las muestras, como vemos en la figura 5, para los compuestos orgánicos principales. El patrón de lignina aumenta en las muestras Q1, Q2 y Q3, además de los grupos carboxilo, fenol y alcohol (3400 cm^{-1}) y grupos C-H alifáticos (2925 cm^{-1}), sin embargo, en Q1 el patrón para el grupo C-H alifático se mantiene similar a NQ, a diferencia de Q2 y Q3, quizás por la acumulación de necromasa relativamente fresca, enmascarando una posible reducción (Mastrolonardo et al, 2014). Los patrones de Q1 y Q3 son muy similares lo que nos indica que el grado de afección a causa de la temperatura ha sido el mismo. Por otra parte, Q2 presenta un patrón diferente al resto de muestras debido a un aumento de la absorbancia a $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ para grupos olefínicos y grupos aromáticos conjugados, y dos picos a 1430 y 1380 cm^{-1} para grupos alquilo (Tinoco et al, 2006; Baumann et al, 2016).

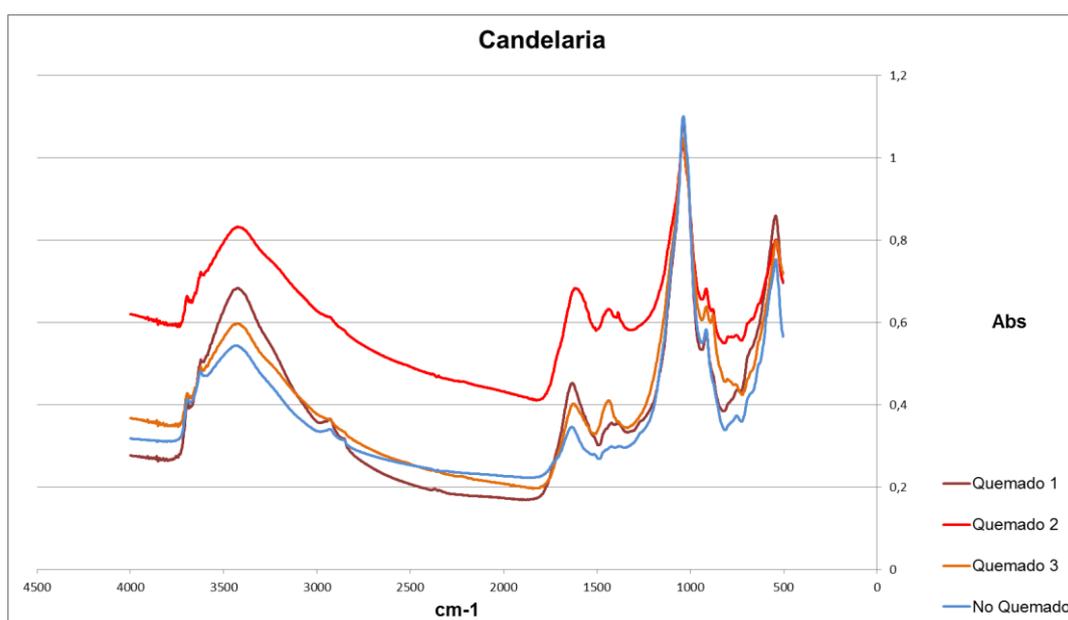


Figura 5. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras Quemado (Q1, Q2 y Q3) y No Quemado (NQ) de Candelaria (Tenerife), medido en el intervalo espectral entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

El fuego que afectó a Vilaflor no provocó grandes cambios en los compuestos orgánicos del suelo, como se observa en la figura 6. En las muestras quemadas se observa una pequeña disminución de la absorbancia a consecuencia de una reducción de los compuestos orgánicos principales. También se observa que el patrón de bandas de diagnóstico para la lignina, siendo la diferencia más notable una ligera reducción en el pico 2930 cm^{-1} para grupos C-H alifáticos, debido a procesos de descarboxilación (Baumann et al, 2016).

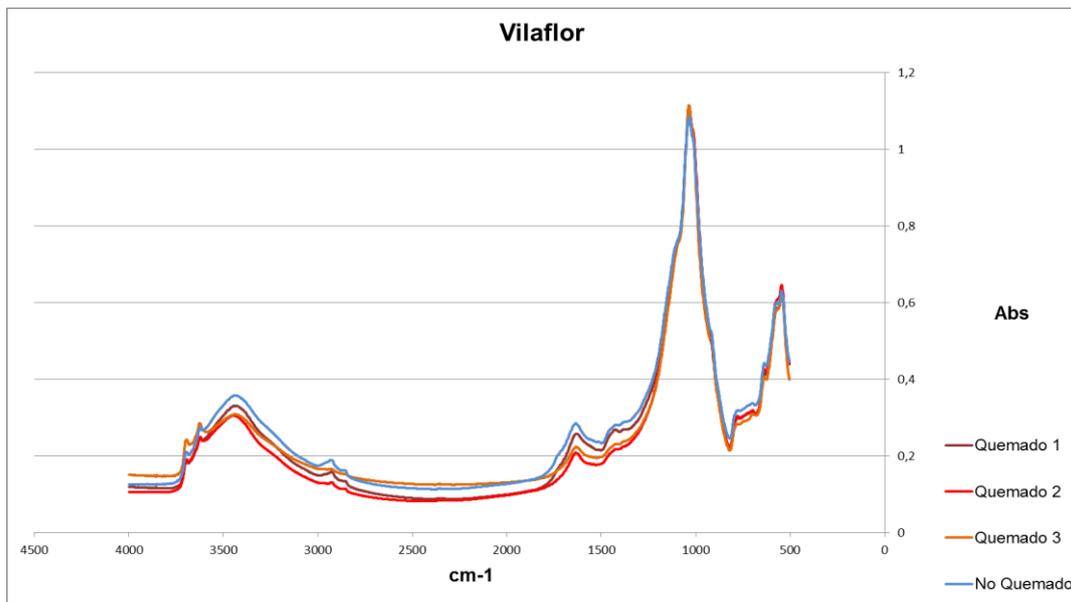


Figura 6. Espectro de FTIR en pastilla de KBr de las muestras Quemado (Q1, Q2 y Q3) y No Quemado (NQ) de Vilaflor (Tenerife), medido en el intervalo espectral entre 4000-500 cm^{-1} .

Los grupos alifáticos, amidas y carboxilos forman bandas muy fuertes, mientras que las estructuras aromáticas, de carácter más rígido, forman bandas de baja intensidad en un suelo natural (De la Rosa et al, 2013). A rasgos generales, el área de señal que va desde 3000 a 2800 cm^{-1} comprende grupos funcionales hidrófobos (grupos C-H alifáticos), mientras que el área de señal que va desde 1740 a 1600 cm^{-1} , comprende grupos funcionales hidrofílicos (grupos C-O aromáticos) (Matějková y Simon, 2012; Baumann et al, 2016).

La huella dactilar de la lignina se compone de las siguientes bandas características que toman los valores de 2920, 1720, 1640, 1620, 1540, 1510, 1460, 1420, 1330, 1270 y 1030 cm^{-1} en suelos naturales (Hernández y Almendros, 2012; Tinoco et al, 2006), no quemados que se muestran en las figuras 3, 4, 5 y 6. Las bandas espectrales establecidas para los ácidos húmicos, conjuntamente a la lignina, son las siguientes: a 3400 cm^{-1} para grupos carboxilo, fenol y alcohol, 2900 cm^{-1} para grupos C-H alifáticos, 1720 cm^{-1} para grupos C-O aromáticos, 1650-1600 cm^{-1} para grupos olefínicos y grupos C-O aromáticos conjugados, 1660-1630-1590-1540-1517 cm^{-1} para amidas, 1510 cm^{-1} para grupos C-C aromáticos, 1470-1460-1380 cm^{-1} para grupos alquilo, 1330-1325 cm^{-1} para anillos de siringilo, 1270 cm^{-1} para grupos éter y guayacilo, 1230 cm^{-1} para grupos O-H de carboxilo y 1120-1000 cm^{-1} para grupos C-O de alcoholes (Tinoco et al, 2006; González-Pérez et al, 2004).

El área que delimitan las siguientes bandas espectrales encontramos entre 814-818 cm^{-1} grupos CH aromático que permite evaluar el grado de condensación del carbón negro, 1035-1018 cm^{-1} grupos alcohol, éter y compuestos de sílice, 1485-1480 cm^{-1} grupos metoxi alifáticos de carbohidratos, proteínas y carbón negro (Cécillon et al, 2012), 1085-1033 cm^{-1} polisacáridos y en torno a 1634, 1564 y 1420 cm^{-1} grupos carboxilo y amida (Baumann et al, 2016).

La absorbancia de los diferentes compuestos de las muestras puede interferir con vibraciones de los compuestos de silicio y minerales de arcilla para bandas que toman valores inferiores a los 1000 cm^{-1} ya que tienden a enmascarar las bandas de

vibración de carbohidratos y/o polisacáridos (Haberhauer et al, 1998; Dhillon et al, 2017; Simkovic et al, 2008).

Salvo la muestra de Santa Comba y Vilaflor, en las cuales no se observa una gran transformación, Armada y Candelaria sufrieron un cambio relevante como consecuencia del aumento de la temperatura a causa del incendio. En Candelaria (Q1 y Q3) se produjo una disminución del patrón de la lignina, del grupo C-H alifático y de los grupos carboxilo, fenol y alcohol de los ácidos húmicos, debido a la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno a causa de la quema, casi completa, de la capa superficial de humus (Tinoco et al, 2006) y grupos funcionales O-H que estaría relacionado con un proceso de deshidratación térmica irreversible de polisacáridos (Simkovic et al, 2008). La reducción de estos compuestos orgánicos sugiere que sufrieron un fuego de mayor intensidad que el resto de muestras.

Los componentes de la muestra Q2 de Candelaria se vieron sometidos a una transformación hacia grupos aromáticos resistentes. Lo mismo ocurrió en Armada, en la que el efecto del fuego promovió la degradación de la lignina, pero no llegó a oxidarse por completo, y la incorporación de residuos orgánicos al suelo, como materia vegetal semipirolizada, probablemente debido a un incendio de baja intensidad y severidad, con temperaturas por debajo de los 400 °C (Mastrolonardo et al, 2014). Los datos de Santa Comba y Candelaria, para el porcentaje de materia orgánica, se corresponden con los que refleja la tabla 3. Los datos de Armada sugieren un aumento de la disponibilidad de materia orgánica como también se muestra en el porcentaje de la tabla, sin embargo, para Vilaflor no se observan grandes cambios pero si una gran reducción del porcentaje.

5.2.- Espectro UV-Vis

El análisis de la composición de la parte de la materia orgánica que es soluble en agua, o DOM (dissolved organic matter) se hizo empleando dos técnicas espectroscópicas: la espectroscopia UV-Vis y la espectroscopia de fluorescencia.

La espectroscopia UV-Vis proporciona datos sobre el color de la muestra (Porta, 1999) haciendo posible inferir el grado de condensación y aromaticidad de los ácidos húmicos. Se ha observado que la extinción específica de sustancias húmicas tiende a aumentar durante el proceso de humificación y con el grado de aromaticidad de las macromoléculas (Tinoco et al, 2006).

En cada una de las figuras se observa el espectro de la fracción de suelo Q junto con la fracción de suelo NQ. La absorbancia específica disminuye a medida que aumenta la longitud de onda. Los espectros tienden a ser muy similares, sin diferir significativamente. Puede definirse una banda principal de pendiente acusada que va desde los 200 a los 400 nm. Los suelos quemados exhiben compuestos de mayor tamaño molecular y mayor grado de aromaticidad (Vergnoux et al, 2011).

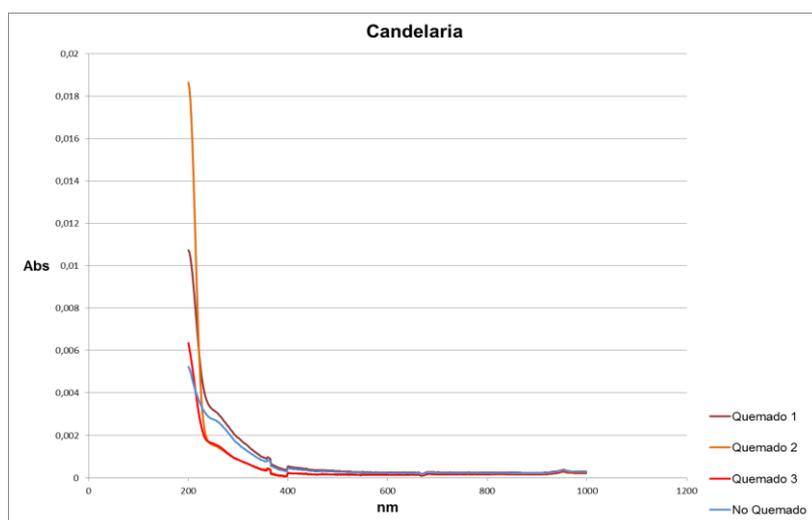


Figura 7. Ejemplo del espectro UV-Vis de las muestras Quemado (Q1, Q2 y Q3) y No Quemado (NQ) de Candelaria, medido en el intervalo espectral de 200 a 1000 nm.

Se estableció una relación entre los resultados obtenidos de la espectroscopia UV-Vis y los obtenidos del carbono orgánico total (COT) (mg/L) que se recogen en la tabla 3, con el fin de estimar el grado de aromaticidad relativa (Vergnoux et al, 2011).

Tabla 3. Resultados de la espectroscopia UV-Vis tomadas para cada una de las muestras Quemado (Q/Q1/Q2/Q3) y No Quemado (NQ) a una absorbancia de 465 nm en relación al carbono orgánico total (COT) que corresponden a cada zona.

| | Relación (10^{-4} mg/L) |
|--|----------------------------|
| AEUV ₄₆₅ -Santa Comba NQ ^a | 11.9 |
| AEUV ₄₆₅ -Santa Comba Q ^a | 28.9 |
| AEUV ₄₆₅ -Armada NQ ^a | 8.9 |
| AEUV ₄₆₅ -Armada Q ^a | 5.1 |
| AEUV ₄₆₅ -Candelaria NQ ^a | 3.1 |
| AEUV ₄₆₅ -Candelaria Q1 ^a | 3.6 |
| AEUV ₄₆₅ -Candelaria Q2 ^a | 1.7 |
| AEUV ₄₆₅ -Candelaria Q3 ^a | 1.6 |
| AEUV ₄₆₅ -Vilaflo NQ ^a | 21.8 |
| AEUV ₄₆₅ -Vilaflo Q1 ^a | 6.8 |
| AEUV ₄₆₅ -Vilaflo Q2 ^a | 4.7 |
| AEUV ₄₆₅ -Vilaflo Q3 ^a | 17.7 |

^a Absorbancia específica UV para cada una de las muestras a 465 nm entre el COT (Abs₄₆₅/COT).

A valores de 465 nm, los ácidos húmicos de las muestras quemadas aumentan considerablemente su densidad óptica, sobre todo para Santa Comba y Candelaria (Q1) (figura 7), que también se corresponde con el aumento de la relación calculada en la tabla 3, confirmando el aumento del grado de aromaticidad y condensación causada por el fuego (Tinoco et al, 2006), estos cambios estructurales los sufren cuando se exponen a temperaturas altas (350 °C), eliminando los grupos funcionales que contienen oxígeno, formando compuestos heterocíclicos de N y reduciendo la

longitud de las cadenas de alquilo, acelerando la humificación (Katsumi et al, 2016). En el caso de Candelaria (Q2 y Q3) y Vilaflor, las muestras Q presentan un espectro y una relación Abs_{465}/COT inferior a NQ, esto puede deberse a que esas zonas sufrieron un fuego de intensidad aun mayor, carbonizando gran parte de los compuestos orgánicos del suelo. También podría considerarse que ocurrió lo mismo para la muestra de la Armada, sin embargo, no se observan grandes diferencias entre NQ y Q, lo que podría deberse al resultado de fracciones menos aromáticas y humificadas, además de compuestos de menor peso molecular (Vergnoux et al, 2011).

Los incendios tienden a transformar la materia orgánica del suelo en ácidos fúlvicos y húmicos, mediante aromatización y condensación de los compuestos. El fuego en estos compuestos se considera como un factor que aumenta el grado de humificación con creciente aromaticidad y condensación térmica (Vergnoux et al, 2011) como ya hemos visto en la figura 1.

5.3.- Determinación de la fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es una técnica útil para evaluar el grado de humificación de las sustancias extraídas de materiales orgánicos de diferente origen y, este proceso, pueden observarse bastante bien en forma de cambios en el patrón de fluorescencia de las sustancias húmicas del suelo (Fuentes et al, 2006). La actividad de fluorescencia observada en la materia orgánica natural a longitudes de onda entre 200 y 600 nm está relacionada principalmente con la presencia de material proteico (triptófano, fenilalanina y tirosina) y sustancias húmicas que incluyen ácidos húmicos y fúlvicos (Borisover et al, 2009). Estos últimos presentan diferencias específicas en sus espectros de fluorescencia, ya sea de excitación, emisión o ambos. En los espectros de emisión, los ácidos húmicos suelen presentar una intensidad de fluorescencia menor que la correspondiente a los ácidos fúlvicos (Fuentes et al, 2006). Por otra parte, el proceso visual de selección de picos es complicado, porque los picos normalmente reflejan más de un fluoróforo subyacente (Ohno et al, 2008), pudiendo resultar en respuestas similares a compuestos húmicos, fúlvicos y/o proteicos (Vergnoux et al, 2011).

En las figuras 8, 9, 10 y 11 se muestran las matrices de excitación-emisión de extractos acuosos de los diferentes suelos objeto de estudio y sus firmas espectrales de fluorescencia. En todas ellas se observan dos picos de fluorescencia distintos. El primer pico, comúnmente denominado pico C (excitación: 310-332 nm; emisión: 422-446 nm), suele asociarse a fluorescencia de ácidos húmicos. El segundo pico, o pico A (excitación: 252-268 nm; emisión: 434-454 nm), suele atribuirse a fluorescencia relacionada con ácidos fúlvicos (Vergnoux et al, 2011).

La principal diferencia significativa comparando los resultados de la muestra de Santa Comba, que aparecen en la figura 8, son las variaciones en la intensidad de los dos picos, ambos aumentan su intensidad de fluorescencia en la muestra de suelo Q, sin embargo, la intensidad de fluorescencia de los ácidos fúlvicos es mayor en ambos espectros, por lo que el fuego podría promover el proceso de humificación, sobre todo para estas sustancias, provocando un aumento, a su vez, de los ácidos húmicos.

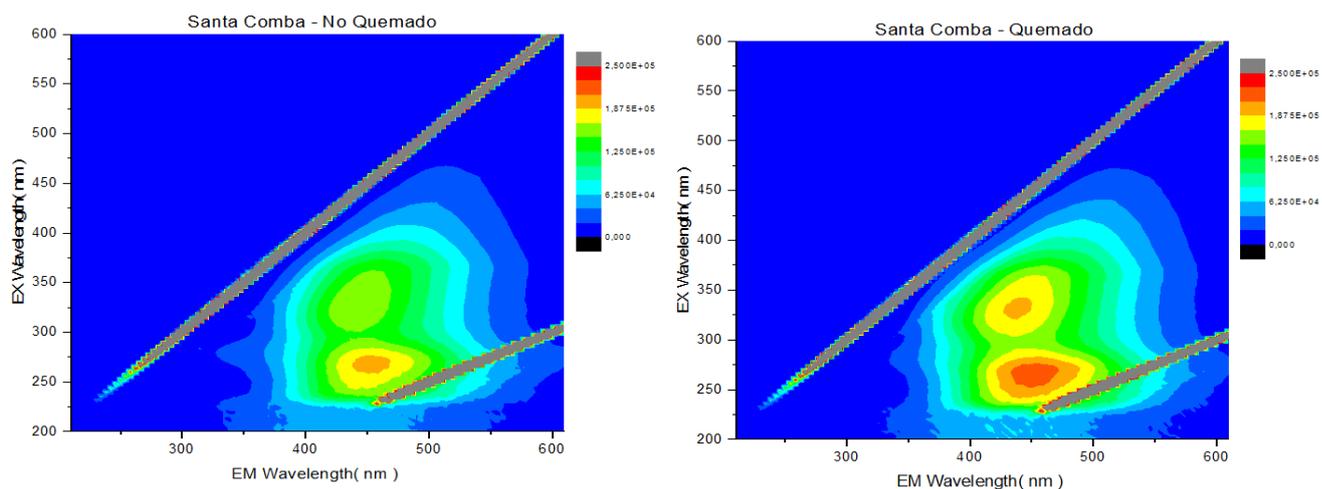


Figura 8. Espectro de fluorescencia de las muestras Quemado (Q) y No Quemado (NQ) de Santa Comba, medido en un intervalo de excitación entre 200 y 600 nm y un intervalo de emisión entre 210 y 610 nm.

En la muestra NQ de Armada hay un predominio del pico A frente al pico C, sin embargo se observa lo contrario en la muestra Q, siendo más intenso el pico correspondiente a compuestos húmicos por lo que el fuego habría promovido el proceso de humificación de la materia orgánica del suelo.

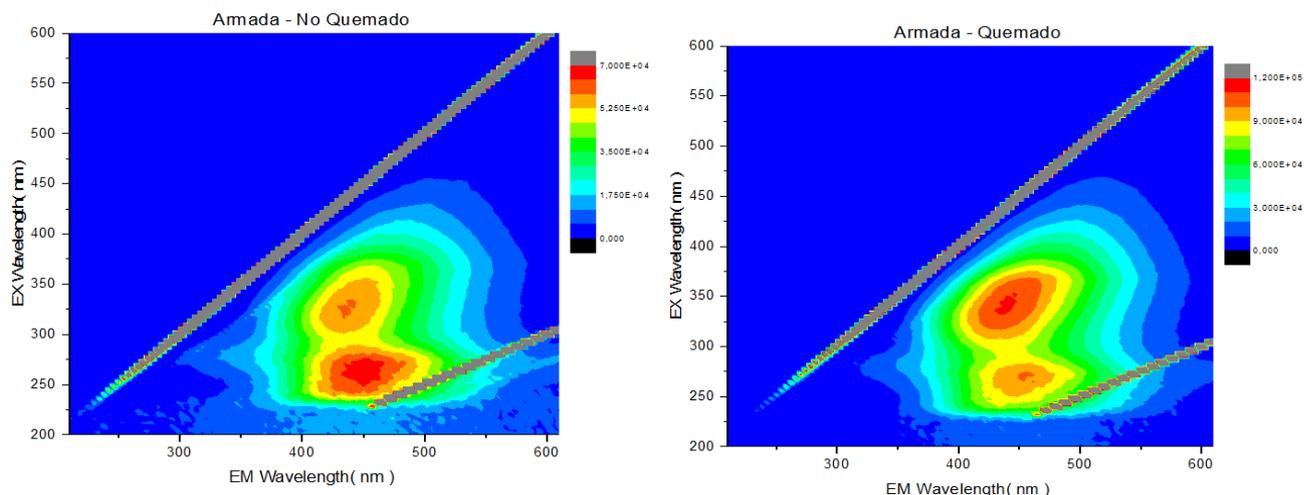


Figura 9. Espectro de fluorescencia de las muestras Quemado (Q) y No Quemado (NQ) de Armada, medido en un intervalo de excitación entre 200 y 600 nm y un intervalo de emisión entre 210 y 610 nm.

Para las muestras Q1 y Q2 de Candelaria que se muestran en la figura 10, predomina la intensidad de fluorescencia para los ácidos fúlvicos pero también se observa el pico correspondiente a los ácidos húmicos, sin embargo con una intensidad menor. En Q1 el fuego estaría provocando un inicio del proceso de humificación, en donde predominan las sustancias fúlvicas, mientras que en Q2 se observa un pico más intenso para sustancias húmicas, estadios posteriores al proceso de humificación. En cuanto a Q3, el fuego que afecto a esa zona podría haber sido de gran intensidad, carbonizando gran parte de los compuestos orgánicos del suelo.

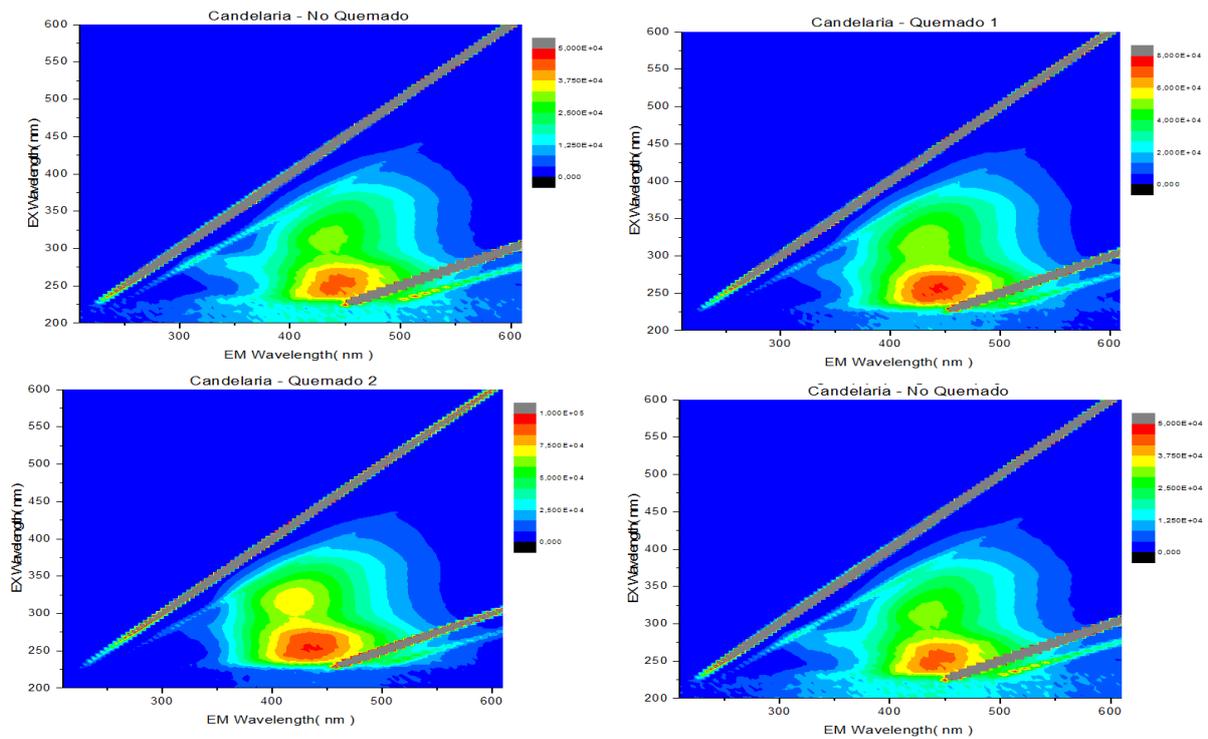


Figura 10. Espectro de fluorescencia de las muestras Quemado (Q1, Q2 y Q3) y No Quemado (NQ) de Candalaria, medido en un intervalo de excitación entre 200 y 600 nm y un intervalo de emisión entre 210 y 610 nm.

En Vilaflor, la muestra NQ presenta una intensidad mayor para sustancias húmicas, producto del proceso de humificación de forma natural. El fuego, sobre todo en Q1, promovió este proceso ya que el contenido en sustancias fúlvicas es más bajo. Por otra parte, Q2 pudo verse afectada por un fuego de mayor intensidad ya que la intensidad de los compuestos orgánicos se encuentra menguada.

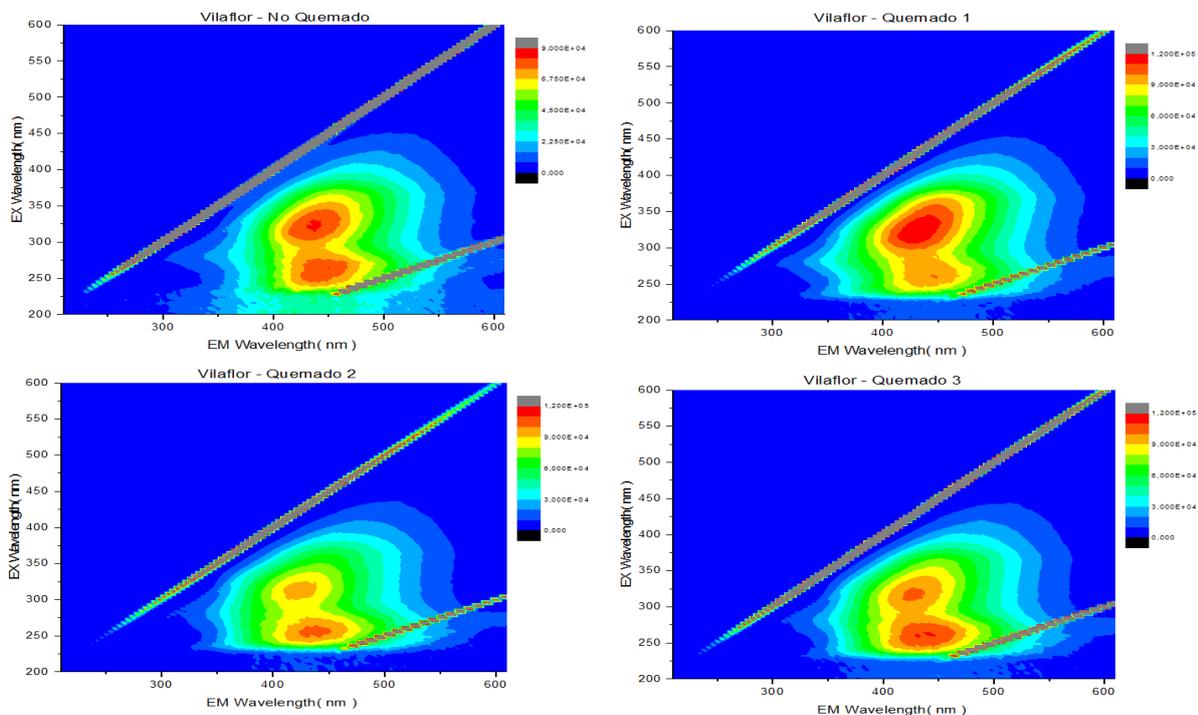


Figura 11. Espectro de fluorescencia de las muestras Quemado (Q1, Q2 y Q3) y No Quemado (NQ) de Vilaflor, medido en un intervalo de excitación entre 200 y 600 nm y un intervalo de emisión entre 210 y 610 nm.

Se estableció una relación entre los resultados obtenidos para la emisión de fluorescencia entre el pico A y el pico C (Pico A/Pico C) que se recogen en la tabla 4, con el fin de estimar el grado de humificación relativa (Vergnoux et al, 2011).

Tabla 4. Resultados de la espectroscopia de fluorescencia tomados para cada una de las muestras Quemado (Q/Q1/Q2/Q3) y No Quemado (NQ), en una matriz de excitación/emisión, que corresponden a cada zona.

| | Relación (λ) |
|--|------------------------|
| λ Em-Santa Comba NQ ^a | 1.20 |
| λ Em-Santa Comba Q ^a | 1.14 |
| λ Em-Armada NQ ^a | 1.17 |
| λ Em-Armada Q ^a | 0.91 |
| λ Em-Candelaria NQ ^a | 1.40 |
| λ Em-Candelaria Q1 ^a | 1.42 |
| λ Em-Candelaria Q2 ^a | 1.28 |
| λ Em-Candelaria Q3 ^a | 1.14 |
| λ Em-Vilaflo NQ ^a | 0.96 |
| λ Em-Vilaflo Q1 ^a | 0.89 |
| λ Em-Vilaflo Q2 ^a | 1.09 |
| λ Em-Vilaflo Q3 ^a | 1.08 |

^aRelación entre la longitud de onda de emisión del pico A entre el pico C (Pico A/Pico C)

La relación entre picos que se muestran en la tabla 5 para Santa Comba, Armada y Candelaria tiende a disminuir a causa del fuego, evidenciando un desplazamiento del pico A hacia el pico C. Esto se asocia a modificaciones estructurales debido al aumento de los anillos aromáticos, enlaces conjugados e incremento del peso molecular (Pan et al, 2017). En Vilaflo parece ocurrir lo contrario, la relación entre picos tiende a aumentar a causa del fuego lo que podría indicar un aumento de la disponibilidad de materia orgánica fresca al suelo.

El efecto de los incendios habría provocado que la fracción no humificada se transformara en ácidos fúlvicos por fenómenos de aromatización y condensación. Los compuestos que permanecen en esta fracción presentan una estructura más sencilla y de menor peso molecular. De forma secundaria, la fracción de ácidos húmicos y fúlvicos, sufrirían más procesos de aromatización, aumentando su peso molecular y condensación térmica, contribuyendo al proceso de humificación de esos compuestos del suelo (Vergnoux et al, 2011).

6.- CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos confirman que en todos los suelos, el fuego produce cambios estructurales en la materia orgánica que se reflejan en las respuestas obtenidas con las distintas técnicas espectroscópicas. Estos cambios incluyen procesos de pérdida de compuestos alifáticos y grupos carboxilo, al mismo tiempo que se produce un aumento de la aromaticidad y de la condensación, aromatización y descarboxilación. Estos procesos resultan en la maduración de la materia orgánica de forma similar a los

procesos de humificación (condensación de ácidos fúlvicos en ácidos húmicos). De forma más específica, se puede decir que:

- El contenido en carbono del suelo se ve modificado por la acción del fuego pudiendo verse incrementado, como en Armada, o disminuido, como en Santa Comba, su contenido en función de la gravedad del incendio.
- Los análisis de los espectros de FTIR, UV-Vis y fluorescencia son métodos eficaces que permiten determinar los principales compuestos que forman la materia orgánica, como ácidos fúlvicos y húmicos, así como su grado de humificación, revelando cuán afectados se han visto éstos por efecto del fuego.
- El efecto de los incendios transforma la fracción no humificada de la materia orgánica del suelo en ácidos fúlvicos. Éstos, junto con los ácidos húmicos, se transforman en humina mediante procesos de aromatización y condensación térmica, como se vio para Santa Comba y Armada.
- El proceso de humificación que reflejaron los espectros, los compuestos adquirieron una estructura más compleja y un mayor peso molecular.

Estos procesos no fueron iguales en todos los suelos analizados, e incluso dentro de cada suelo existen diferencias dentro de la zona quemada. Esto puede deberse a diferentes severidades del fuego dentro de esa zona.

7.- CONCLUSIONS

The results obtained confirm that in all soils fire leads to structural changes in the organic matter and these are reflected in the responses obtained through the different spectroscopic techniques. These changes include processes of loss of aliphatic compounds and carboxyl groups all the while an increase in aromaticity, condensation, aromatization and decarboxylation occurs. These processes result in the maturation of organic matter which is similar to the humification processes (condensation of fulvic acids into humic acids). We can say, in a more specific manner that:

- Soil carbon content is modified due to the action of fire. This can result in an increase of said content, as can be seen in Armada, or a decrease, as can be seen in Santa Comba, depending on the gravity of the fire.
- The analysis of FTIR, UV-Vis and fluorescence spectra are effective methods that allow us to determine the main compounds that make up organic matter (e.g. fulvic and humic acids) as well as its degree of humification, thus revealing how much these have been affected by the effect of fire.
- The effect of fires transforms the non-humified fraction of soil organic matter into fulvic acids. These, together with humic acids, are transformed into humin by means of aromatization and thermal condensation processes, as can be seen in Santa Comba and Armada.
- In the process of humification that was reflected in the spectra, the compounds gained a more complex structure and greater molecular weight.

These processes were not the same in all the soils that were analyzed. In fact, each soil presents differences within the burnt area. This may be due to the existence of different severities of fire within that area.

8.- BIBLIOGRAFIA

- Alexis, M. A., Rasse, D. P., Knicker, H., Anquetil, C., Rumpel, C. 2012. Evolution of soil organic matter after prescribed fire: A 20-year chronosequence. *Geoderma*, Vol. 189-190, pp 98-107.
- Almendros, G., Martín, F., González-Vila, F. J. 1988. Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. *Geoderma*, Vol. 42, Nº 2, pp 115-127.
- Baumann, K., Schöning, I., Schrupf, M., Ellerbrock, E. H., Leinweber, P. 2016. Rapid assessment of soil organic matter: Soil color analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Geoderma*, Vol. 278, pp 49-57.
- Bodi, M. B., Cerdá, A., Mataix-Solera, J., Doerr, S. H. 2012. Efectos de los incendios forestales en la vegetación y el suelo en la cuenca mediterránea: revisión bibliográfica. *Boletín de la Asociación de Geógrafos Españoles*, N.º 58, pp 33-55.
- Carballas, T., Matín, A., Díaz-Raviña, M. 2009. Efecto de los incendios forestales sobre los suelos de Galicia. Cerdá, A. Mataix-Solera, J. (Eds.). *Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles*, pp. 529. Càtedra de Divulgació de la Ciència. Universitat de València.
- Cécillon, L., Certini, G., Lange, H., Forte, C., Strand, L. T. 2012. Spectral fingerprinting of soil organic matter composition. *Organic Geochemistry*, Vol. 46, pp 127-136.
- Cerdá, A.; Jordán, A. 2010. Actualización en métodos y técnicas para el estudio de los suelos afectados por incendios forestales, pp. 521. Càtedra de Divulgació de la Ciència, Universitat de València, FUEGORED 2010. València.
- De la Rosa, J.M., González-Pérez, J. A., González-Vila, F. J., Knicker, H. 2013. Medium term effects of fire induced soil organic matter alterations on Andosols under Canary pine (*Pinus canariensis*). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 104, pp 260-279.
- De la Rosa, J.M., González-Vila, F. J., González-Pérez, J. A., Almendros, G., Hernández, Z., López-Martín, M., Knicker, H. 2013. How useful is the mid-infrared spectroscopy in the assessment of black carbon in soils. *FLAMMA*, Vol. 4, Nº 3, pp 147-151.
- De la Torre Vaamonde, S. 2016. Mitigación de la repelencia al agua en suelos quemados empleando polímeros orgánicos. Trabajo de fin de grado. Universidade da Coruña, A Coruña.
- Dhillon, G. S., Gillespie, A., Peak, D., Van Rees, K. C. J. 2017. Spectroscopic investigation of soil organic matter composition for shelterbelt agroforestry systems. *Geoderma*, Vol. 298, pp 1-13.
- Escudéy, M., Arancibia-Miranda, N., Pizarro, C., Antilén, M. 2015. Effect of ash from forest fires on leaching in volcanic soils. *Catena*, Vol. 135, pp 383-392.
- Fuentes, M., González-Gaitano, G., García-Mina, J. M. 2006. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry*, Vol. 37, pp 1949-1959.

- González-Pérez, J. A., González-Vila, F. J., Almendros, G., Knicker, H. 2004. The effect of fire on soil organic matter - a review. *Environment International*, Vol. 30, Nº 6, pp 855-870.
- Guerrero, C. 2010. Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) para la estimación de las temperaturas alcanzadas en suelos quemados. Cerdá, A., Jordán, A. (Eds.). *Actualización de Metodos y Técnicas para el Estudio de los Suelos Afectados por Incendios Forestales*, pp. 521. Cátedra de Divulgación de la Ciència, Universitat de València, FUEGORED 2010. Valencia.
- Haberhauer, G., Rafferty, B., Strebl, F., Gerzabek, M. H. 1998. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma*, Vol. 83, pp 331-342.
- Hernández, Z., Almendros, G. 2012. Biogeochemical factors related with organic matter degradation and C storage in agricultural volcanic ash soils. *Soil biology & biochemistry*, Vol. 44, pp 130-142.
- IUSS Working Group WRB, 2015. Base referencial mundial del recurso suelo 2014: Sistema internacional de clasificación de suelos para la nomenclatura de suelos y la creación de leyendas de mapas de suelos. *Informes sobre recursos mundiales de suelos 106*. FAO, Roma.
- Jiménez-Morillo, N. T., De la Rosa, J. M., Waggoner, D., Almendros, G., González-Vila, F. J., González-Pérez, J. A. 2016. Fire effects in the molecular structure of soil organic matter fractions under *Quercus suber* cover. *Catena*, Vol. 145, pp 266-273.
- Katsumi, N., Yonebayashi, K., Okazaki, M. 2016. Effects of heating on composition, degree of darkness, and stacking nanostructure of soil humic acids. *Science of the Total Environment*, Vol. 541, pp 23-32.
- Knicker, H. 2011. Pyrogenic organic matter in soil: Its origin and occurrence, its chemistry and survival in soil environments. *Quaternary International*, Vol. 243, pp 251-263.
- Linker, R. 2011. Application of FTIR spectroscopy to agricultural soils analysis. Nikolic, G. (Ed.). *Fourier Transforms - New Analytical Approaches and FTIR Strategies*. InTech, pp 385-404.
- MAPA (Google Inst. Geogr. Nacional). 2017. Recuperado de: <https://earth.google.com/web/>
- Mastrolonardo, G., Francioso, O., Di Foggia, M., Bonara, S., Rumpel, C., Certini, G. 2014. Application of termal and spectroscopic techniques to assess fire-induced changes to soil organic matter in Mediterranean forest. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 143, pp 174-182.
- Mataix-Solera, J., Cerdá, A. 2009. Los efectos de los incendios forestales en los suelos. Síntesis y conclusiones. Nuevos retos en la investigación y en la gestión. Cerdá, A. Mataix-Solera, J. (Eds.). *Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles*, pp. 529. Càtedra de Divulgació de la Ciència. Universitat de Valencia.

- Mataix-Solera, J., Guerrero, C., Arcenigui, V., Bárcenas, G., Zornoza, R., Pérez-Bejarano, A., Bodi, M.B., Mataix-Beneyto, J., Gomez, I., García-Orenes, F., Navarro-Pedreño, J., Jordán, M.M., Cerdá, A., Doerr, S.H., Úbeda, X., Outeiro, L. 2009. Los incendios forestales y el suelo: Un resumen de la investigación realizada por el grupo de edafología ambiental de la UMH. Cerdá, A. Mataix-Solera, J. (Eds.). Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles, pp. 529. Càtedra de Divulgació de la Ciència. Universitat de Valencia.
- Matějková, S., Simon, T. 2012. Application of FTIR spectroscopy for evaluation of hydrophobic/hydrophilic organic components in arable soil. *Plant, soil environment*, Vol. 58, Nº 4, pp 192-195.
- Molina, M., Fuentes, R., Calderón, R., Escudey, M., Avendaño, K., Gutiérrez, M., Chang, A. C. 2007. Impact of forest fire ash on Surface charge characteristics of andisols. *Soil Science*, Vol. 172, Nº 10, pp 820-834.
- Notario del Pino, J.S. 2009. Los incendios forestales en Canarias: una revisión. Causas, particularidades e impactos sobre el suelo. Cerdá, A. Mataix-Solera, J. (Eds.). Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles, pp. 529. Càtedra de Divulgació de la Ciència. Universitat de Valencia.
- Ohno, T., Amirbahman, A., Bro, R. 2008. Parallel Factor Analysis of Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectra of Water Soluble Soil Organic Matter as Basis for the Determination of Conditional Metal binding Parameters. *Environmental science & technology*, Vol. 42, pp 186-192.
- Pan, H., Yu, H., Song, Y., Liu, R., Du, E. 2017. Application of solid Surface fluorescence EEM spectroscopy for tracking organic matter quality of native halophyte and furrow-irrigated soils. *Ecological Indicators*, Vol. 73, pp 88-95.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Roquero, C. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. 2ª Edición. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, 1999.
- Simkovic, I., Dlapa, P., Doerr, S. H., Mataix-Solera, J., Sasinkova, V. 2008. Thermal destruction of soil water repellency and associated changes to soil organic matter as observed by FTIR spectroscopy. *Catena*, Vol. 74, pp 205-211.
- Tinoco, P., Almendros, G., Sanz, J., González-Vázquez, R., González-Vila, F. J. 2006. Molecular descriptors of the effect of fire in soils under pine forest in two continental Mediterranean soils. *Organic Geochemistry*, Vol. 37, pp 1995-2018.
- Vergnoux, A., Di Rocco, R., Domeizel, M., Guiliano, M., Doumenq, P., Théraulaz, F. 2011. Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils: UV-vis and fluorescence spectroscopy approaches. *Geoderma*, Vol. 160, pp 434-443.