

OCTAVIO CARPENA ARTÉS

ESTADO ACTUAL DE LA QUIMICA  
DE LAS SUSTANCIAS HUMICAS

DISCURSO LEIDO EN LA SOLEMNE APERTURA  
DEL CURSO ACADEMICO 1969-1970



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
Facultad de Medicina  
Biblioteca

PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA  
1969

DPT

2-2

87



DISCURSO LEIDO EN LA SOLEMNE APERTURA  
DEL CURSO ACADEMICO 1969-1970

1870  
1871

R. 1309

CPT  
22  
87

OCTAVIO CARPENA ARTÉS

ESTADO ACTUAL DE LA QUIMICA  
DE LAS SUSTANCIAS HUMICAS

DISCURSO LEIDO EN LA SOLEMNE APERTURA  
DEL CURSO ACADEMICO 1969-1970



Univ. Murcia

319



1746471

279367

PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA  
1969

OCTAVIO CARRETA ARTÉS

ESTADO ACTUAL DE LA QUÍMICA  
DE LAS YUSTANCIAS HUMANAS

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
SERIE DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE LOS ANGELES

MAGNIFICO Y EXCMO. SR.,  
EXCMOS. E ILMOS. SRES.,  
SEÑORAS Y SEÑORES :

*Es costumbre tradicional iniciar esta intervención con un breve resumen de los acontecimientos más destacables en el curso anterior.*

*Cumplo este deber que, con respecto al primer grupo de referencias, es a la vez grato y penoso. Lo primero, porque es motivo de alegría reseñar el merecido nombramiento del Doctor Rubio García como Secretario General de nuestra Universidad, y la incorporación a su Claustro de Profesores tan prestigiosos como D. Francisco Gomar Guarner, Comisario Decano de la Facultad de Medicina, siquiera sea transitoriamente; D. Luis Josafat Alías Pérez, para la Cátedra de Geología, y D. Antonio García Berrio, como Profesor Agregado de Gramática General y Crítica Literaria. Y no exento de tristeza al citar el traslado a la Universidad de Valencia de los Profesores D. José de Benito Mampel y D. Vicente María Roselló Verger, Catedráticos de Derecho Mercantil y de Geografía, respectivamente; los de D. Marino Barbero Santos y D. Manuel Rodríguez Gallego, a las Universidades de Valladolid y Granada; de D. Mariano López Alarcón, Profesor Agregado de Derecho Canónico, a la Universidad de Madrid, tras de profesar un curso entre nosotros con tal categoría obtenida en brillantísimas oposiciones, y el de D. Juan Sancho Gómez, a la Universidad Autónoma de Madrid, como Decano de su Facultad de Ciencias. Vinculado este último a nuestro Claustro, du-*

rante más de veinticinco años, ha dejado, como hombre importante, huella profunda; estamos seguros que en su nueva misión realizará una tarea espléndida.

Permitidme ahora hacer mención de una serie de acontecimientos de notable trascendencia:

En primer lugar, la feliz realidad de la puesta en marcha, para el presente curso, de la ansiada Facultad de Medicina. Es deber de justicia dejar constancia de los desvelos de nuestro Rector y Decano Comisario, así como de la primera Autoridad Provincial y de las Corporaciones Locales, y muy especialmente del decidido esfuerzo y ayuda económica de la Excm. Diputación Provincial, que, con su Presidente, han contribuido decisivamente a este logro.

Otra circunstancia importante arranca de la decisión tomada por nuestro Gobierno al acordar las obras del complejo Tajo-Segura. Nos encontramos ante una coyuntura extraordinaria para el Sureste, a la cual no puede estar ajena esta Universidad. Se trata de acometer el desarrollo integral y total de la Región, utilizando como agente impulsor el aumento de las disponibilidades hidráulicas; y yo me atrevo, arrojándome una representación que no merezco, a decir que nuestra Universidad, consciente de la responsabilidad histórica del momento que vivimos, está dispuesta a servir a esa obra que, para ser realmente completa, precisa de la elevación del nivel cultural, acompañada del esfuerzo investigador. Es necesario, para que esta magna empresa no se malogre, formar hombres en todos los aspectos del saber, que continúen cuanto se va a emprender.

Y para darle el énfasis que merece, he dejado para finalizar esta reseña el establecimiento, por persona que quiere conservar el anonimato, del Premio "José Loustau" al espíritu universitario y los valores humanos, cuya primera convocatoria tiene lugar en el presente curso. Al honrar así la figura señera de Loustau, tan ligada a toda la historia de esta Universidad, también ésta se honra.

---

Y ahora unas breves palabras que atañen muy directamente a mi vivencia universitaria:

Es notorio para la mayoría de los que me escuchan que toda mi actividad intelectual está preferencialmente enmarcada en esta casa. Perdonaréis, pues, que no resista a esta evocación emocionada, llena de anécdotas y sentimientos indefinibles, que han señalado de modo rotundo

toda mi vida, pues si faltaba poco, aquí, y cursando estudios comunes, tuve la suerte de conocer a la que es mi esposa y compañera, conviviendo con ella gran parte de los estudios de Licenciatura y todo el periodo de mi iniciación investigadora. Fue también en este lugar donde encontré a quien definitivamente me impulsó por ese camino difícil pero maravilloso de la Investigación Científica, nuestro actual Decano de Ciencias. Y para no empalidecer ningún afecto, contemplo agradecido, en esta ocasión, a varios de los que fueron mis profesores, mis maestros, y muy especialmente a nuestro Rector, que me ha distinguido siempre extraordinariamente y con pareja intensidad, tanto de alumno, ayudante o adjunto, como ahora de catedrático. A todos, y muy particularmente a los que por imperativos de las leyes biológicas ya no están aquí, mi gratitud y mi recuerdo.

La elección de un tema de carácter científico relacionado con la especialidad que se cultiva, premisa al parecer obligada en discursos de esta naturaleza, me ha impulsado a presentaros esta modesta aportación a un asunto de indudable trascendencia científica. Pero hay otra motivación de mayor entidad, íntimamente relacionada con nuestros alumnos; me refiero a que los estudios realizados hasta el presente, de ese complejo material que llamamos HUMUS, ofrecen un ejemplo del que-hacer científico, de la actividad investigadora durante siglo y medio, tan sugestivo, tan aleccionador, que puede mostrar a nuestros discípulos, los intelectuales de un mañana muy próximo, el extraordinario panorama que ofrece la búsqueda de la verdad cuando se impregna del deseo noble de servir a los demás.

A vosotros, pues, queridos amigos, dedico las palabras que siguen, áridas por fuerza, pero impregnadas de sincero afecto y de esperanza en vuestro futuro. No olvidéis que, como señaló Albareda en su ejemplar libro "Consideraciones sobre la Investigación Científica", se puede hacer mucho sabiendo poco, y se puede hacer poco sabiendo mucho.

Y si caprichosamente demandase una recompensa a mi esfuerzo, me daría por suficientemente retribuido si este discurso fuese capaz de suscitar siquiera una vocación por la Investigación Científica.



# Estado actual de la química de las sustancias húmicas

## I.—EL PROBLEMA MUNDIAL DEL HUMUS

La primera inquietud del hombre ha sido dominar la Naturaleza y sus fuerzas. Hasta hace pocos años, la relación entre objetivos y conquistas era pequeña; pero ahora, conseguida la liberación de la energía nuclear, las posiciones se han invertido en parte, si bien más que dominar, hemos llegado sólo a desvelar sus inmensas posibilidades.

Otro tanto podríamos decir del considerable desarrollo de la Astronáutica, con el espléndido acontecimiento que hemos tenido la fortuna de presenciar este mismo año, de que plantas humanas pisen por vez primera una superficie extraterrestre. También aquí es mucho más lo desconocido; se han abierto horizontes sugestivos a la mente humana, pero hemos de reconocer a la vez las enormes dificultades que habrán de vencerse en este camino de éxitos extraordinarios.

El problema crucial de estos momentos históricos, por parte del hombre, es saber utilizar adecuadamente los recursos conseguidos con este poderoso avance científico-técnico del siglo actual. Tal vez deberíamos decir que la batalla virtualmente está ganada; pero hay que aprovechar la victoria. En este juego está el porvenir de la Humanidad.

Podríamos aceptar con Ortega (1) que el hombre se realiza merced a la Técnica, que le ayuda a vencer, a modificar, el medio que le circunda; pero cabe también preguntarnos si no ha llegado la hora de acomodar estos deseos del hombre a los condicionantes que ese mismo

---

(1) Ortega y Gasset, J.—*Meditación de la Técnica*. Revista de Occidente. (1968), 28.

medio le impone. Hay que arbitrar soluciones que, sin disminuir las esperanzas puestas en el progreso, nos permitan una marcha armoniosa. Muchos reconocen que la condición esencial de la vida reside en respetar el orden y el equilibrio de las leyes naturales que regulan la renovación y el crecimiento vitales.

La observación científica y, sobre todo, la lección de la experiencia, aconsejan una nueva alianza del hombre con las fuerzas permanentes de la Naturaleza, que consista, principalmente, en poner el progreso al servicio de la vida. Es muy deseable la adaptación metódica y la cooperación del orden antiguo a la utilización de los descubrimientos, para así obtener un progreso fecundo y duradero. Un caso particular de aplicación de esta idea, nos lleva a aceptar la necesidad de una expansión del mundo vegetal a su nivel máximo. Y es lo cierto, como haremos ver en el presente discurso, que una palanca formidable de esta fuente de renovación y crecimiento reside precisamente en una sustancia natural de notable complejidad, a la que llamamos genéricamente HUMUS, lazo orgánico entre la vida que muere y la vida que renace.

El hombre de la tierra, arrastrado por el progreso industrial, ha cubierto el campo de ingenios mecánicos; ha reemplazado el estiércol por el abono mineral, más fácil de distribuir, y ha abandonado la búsqueda del equilibrio natural de protección de sus cultivos. No debemos lamentarnos de ello; pero, sin embargo, algunos hechos motivados por tal progreso deben invitarnos a la reflexión: en U.S.A., 135 millones de Has. dañadas en siglo y medio; de ellas, 35 millones irremediablemente perdidas en los últimos 80 años. Se trata del total de tierras fértiles de Francia, y vez y media de las de nuestra Patria.

En el período citado, el 20 % de las tierras cultivadas del planeta, unos 300 millones de Has. fueron destruidas de la misma manera. Si consideramos que, mientras la superficie de suelos aptos ha disminuido un quinto, la población mundial se ha cuadruplicado en el mismo tiempo (de 600 a 2.700 millones), se comprende que la llamada "muerte del suelo" es el problema principal que ha de resolver la generación presente. Por eso, una de las primeras decisiones de la O. E. C. E. fue disponer el estudio del problema europeo del humus.

Nuestros antepasados veían como agente fundamental de la continuidad y de la progresión de la vida una materia preciosa: EL HUMUS. Ellos establecieron las relaciones que deben existir entre las superficies de bosques, praderas y cultivos: "sylva, saltus et ager", decían ya los romanos.

La Naturaleza, actuando libremente, es de una fecundidad prodigiosa. ¿Mediante qué sortilegio puede construir el edificio gigante de una Sequoia —que en el Yosemite Park, de California, sobrepasan los

80 metros de altura— sin el concurso del hombre, de sus instrumentos de cultivo, de sus abonos, de sus insecticidas? ¿Qué preside este orden viviente, perpetuamente renovado y siempre tan magnífico?

La aparición de un vegetal, de una planta, permite el inicio y desarrollo de toda una cadena de vida orgánica, que, entre otros fenómenos, conduce a la formación de un material negrozco y esponjoso, comúnmente designado como humus. Este proceso se verifica de manera permanente en nuestro planeta, y aparece como una de las leyes esenciales de la continuidad de la vida.

Cuando construimos un perfil edáfico, es posible apreciar el humus repartido en capas siguiendo los horizontes del suelo. El estudio de tales horizontes, permite juzgar el estado de vitalidad de un suelo. Así, la vida reposa en algunos centímetros superficiales, en cuyo seno se constituye el humus, y donde él ejerce su acción vivificante. Como ha dicho Pierre Sauvageot (2): “Toda la civilización que han creado las Pirámides, el Partenón, Notre Dâme de París o el Empire State Building, nace sobre los tres centímetros de suelo viviente, progresa con la fecundidad de esta pequeña capa, degenera y desaparece con ella”.

¿Qué es científicamente el humus? Nosotros entendemos por humus la reliquia, el valioso residuo resultante de la transformación del conjunto de hojas, ramas y residuos vegetales de todas clases, por todos los seres vivos que allí viven y les digieren. La capa de material vegetal ocuparía varios metros, en un siglo, si no fuese transformada por el incesante trabajo de este laboratorio viviente.

Las relaciones que existen entre el humus y la fertilidad del suelo, de una parte, y entre la calidad de las cosechas y la salud de los seres vivos, de otra, conduce a numerosas reflexiones. En 1939, Carrel (3), escribía: “Nosotros estamos hechos literalmente del polvo de la tierra. Los trabajos actuales, en esa línea, nos llevan a la noción biológica del suelo y a una relación estrecha con la salud del hombre. Para André Birre (4), cuando el humus desaparece el hombre se va. No se puede hablar del drama de la tierra que se muere, sin evocar el del humus que se pierde.

Regiones muy productivas en otro tiempo, como las del Norte de Africa (granero del Imperio Romano), el Valle del Tigris y Eufrates y áreas extensas de India y China, han disminuido su producción o se han convertido en regiones desérticas por el agotamiento del humus. En la conferencia internacional de Ciencia del Suelo, celebrada en Aberdeen, en septiembre de 1966, se contempló que la población humana

(2) Sauvageot, P.—Vid. loc. cit. (4), 52.

(3) Carrel, A.—*La incógnita del hombre*. Ed. Iberia <sup>1a</sup>(1953), 97.

(4) Birre, A.—*Un grand problème humain: L'Humus*.—Organisation Scientifique pour l'Entretien de la Vie. París (1959), 43.

llegará a 6.000 millones en este siglo, y que los niveles de alimentos revelan que la mayoría de la población está mal nutrida: 800 millones pueden morir de desnutrición en ese tiempo. No es extraño que el Real College de Agricultura de Suecia (la Universidad Agrícola) (5) haya establecido que "el problema del hambre en grandes zonas del mundo confiere a la agricultura una importancia capital en la mayor parte de los países. La posibilidad de producir alimentos suficientes constituye la acción más trascendental del futuro inmediato".

La investigación agrícola ha hecho indirectamente contribuciones importantes a la Humanidad, y debe continuar haciéndolo. Si los hombres de este siglo desean dejar algún recuerdo a la posteridad, deberán prestar más atención a la conservación del suelo y a otros recursos naturales

## II.—ANTECEDENTES HISTORICOS

De muy antiguo se supo que los estiércoles y restos de animales y vegetales aumentaban la fertilidad del suelo, dando base al dicho: "La corrupción es madre de la vegetación". La explicación de los fenómenos de fertilidad del suelo y desarrollo de las plantas se centraba para los científicos del siglo XVII y principios del XVIII en la búsqueda del llamado "principio" de vegetación. Para Kùlbel (1741), éste consistía en un "magma unguinosum" obtenible del humus (6).

En 1761, Wallerius presentó a la Universidad de Upsala su libro "De Humo", primera orientación científica de la Química Agrícola. En él se encuentran indicaciones de la formación del humus durante la descomposición del material vegetal, y algunas de sus propiedades, como la naturaleza hidrofílica y la capacidad de absorber nutrientes.

Las oscuras ideas sobre las sustancias húmicas toman forma más definida cuando se aíslan de productos naturales. Ackard (1786) (7) obtuvo por vez primera sustancias húmicas a partir de turba, mediante tratamiento con disoluciones alcalinas. Por ulterior acidificación, las separó en forma de un precipitado amorfo oscuro.

(5) Dhar, N. R.—*Study Week on Organic Matter and Soil Fertility*.—Academia Pontificia de Ciencias, John Wiley & Sons, Inc. (1968), 243-250.

(6) Rusell, E. J. y Rusell, E. W.—*Las condiciones del suelo y el desarrollo de las plantas*.—Ed. Aguilar (1954), 4, 5.

(7) Kononova, M. M.—*Soil Organic Matter*.—Pergamon Press (1966), 15.

De Saussure (8) fue el primer investigador que demostró que el humus contiene más carbono y menos hidrógeno que los residuos vegetales originarios. Esto sirvió de indicación indirecta de la complejidad del proceso de formación de humus. Demostró también, en vasos de vegetación, que las sustancias húmicas son directamente asimiladas por los vegetales.

La teoría de la nutrición húmica de las plantas fue desarrollada plenamente por Thaer (1809) en su libro "The Basis of Rational Agriculture", según la cual la fertilidad del suelo depende principalmente de la acumulación de humus; se aceptó durante varias décadas hasta Boussingault (1841) (9) y Liebig (1840) (10), los fundadores de la teoría de la nutrición mineral. Liebig, oponiéndose a la idea de que el humus era una fuente directa de nutrientes de la planta, rechazaba la teoría del humus en la nutrición vegetal, afirmando que el contenido elevado de humus en un suelo no es la causa sino el resultado de las altas cosechas.

Pertenecen a este período los intentos de Braconnot (1819) (11) para obtener sustancias húmicas artificialmente, por el tratamiento de hidratos de carbono y otras sustancias vegetales con ácidos minerales. Puso el nombre de Ulmina a la sustancia parda soluble en álcalis, obtenida por este camino, la que consideró semejante a la ulmina natural aislada anteriormente de numerosos productos naturales.

La falta de conocimiento sobre los microorganismos del suelo y su participación en el proceso de humificación, determinó que se considerara la formación del humus como un proceso puramente químico. En el período 1839-1890, de florecimiento espléndido de la Química Orgánica, hay dos tendencias: 1.ª, búsqueda de especies nuevas en el humus; y 2.ª, los que consideran al humus como una sola especie química.

El principio del estudio sistemático de la naturaleza química de las sustancias húmicas, está estrechamente ligado al nombre de Sprengel (1837) (12), el primero en dar una descripción detallada y el análisis del ácido húmico. Averiguó que éste contenía más del 50 % de carbono; describió sus propiedades más importantes y la de los humatos, llamando "Carbón de humus" a la forma de ácido húmico débilmente soluble en agua.

(8) Saussure, Th. de.—*Recherches chimiques sur la végétation*.—París. Ann. 12 (1804), 162.

(9) Boussingault, J.—*De la discussion de la valeur relative des assolements par les résultats de l'analyse élémentaire*.—Ann. Phys., (3), 1 (1841), 203.

(10) Liebig, J. von.—*Die chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie*.—Braunschweig: Vieweg (1840).

(11) Braconnot, H.—Ann. Chim. Phys., 12 (1819).

(12) Sprengel, C.—*Die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden*.—Leipzig (1837).

El gran científico sueco Berzelius (13) hizo ver que además de las sustancias negras del humus, los ácidos húmicos, había otras de color amarillo brillante capaces de combinarse con el hierro, a las que llamó ácidos crénico y apocrénico.

Apoyándose en el criterio predominante de que las sustancias húmicas eran compuestos químicamente individuales, creció el número de sustancias aisladas del humus. Cada investigador repetía el error de sus predecesores, considerando a la sustancia aislada como un compuesto individual y de naturaleza química específica, al que asignaba una fórmula y un nombre. Así, aparecieron el ácido múcico de Johnston, fúmico de Thenard, lignoico de Hesse, y un poco más tarde el ácido himatome-lánico de Hoppe-Seylel.

La presencia de un número creciente de sustancias húmicas, cuya existencia independiente no fue confirmada por investigaciones adecuadas, y la confusión resultante en la terminología, produjo serias dudas sobre la existencia en el suelo de sustancias húmicas como un grupo separado de compuestos orgánicos de naturaleza específica. A ello contribuyó el hecho de que el único medio de aislamiento de ellas eran las extracciones alcalinas, a menudo en caliente.

En la última década del siglo XIX, comenzaron los estudios sobre las propiedades coloidales del humus, en concordancia con el desarrollo en ese período de la Coloidoquímica. Los resultados de estos primeros trabajos no sirvieron para dar idea sobre la naturaleza de las sustancias químicas, sino que incluso ponían en evidencia su existencia.

Los trabajos de Tarkhov (14), 1881, y Van Bemmelen (15), establecieron que aunque el ácido húmico formaba sales minerales, la reacción era más compleja de lo que podía esperarse según la estequiometría, pues estaban enmascaradas por la formación de compuestos de adsorción, y concluían que los ácidos crénico, apocrénico, úlmico y húmico, e incluso la humina y la ulmina, no eran sustancias homogéneas, con lo que las fórmulas que las representaban no tenían un significado real. Van Bemmelen, como la mayor parte de sus predecesores, consideraba al ácido húmico libre de nitrógeno, si bien sus intentos para separarlo de este elemento fueron inútiles.

En 1872, Grandeau, presentó una nueva teoría de la nutrición organomineral de las plantas, según la cual las sustancias húmicas actuaban como "agentes" especiales entre las plantas y el suelo. Esta teoría reconcilió las ideas de Thaer y Liebig, al mismo tiempo que explicaba propie-

(13) Berzelius, J.—Vid. loc. cit. infra 7, 17.

(14) Tarkhov, K.—Vid. loc. cit. infra 7, 23.

(15) Bemmelen, J. van.—Vid. loc. cit. infra 7, 23

dades de las sustancias húmicas, tales como su participación en reacciones de adsorción e intercambio en el suelo.

En esta atmósfera de puntos de vista contradictorios y oscuros, aparecieron nuevas ideas sobre la naturaleza y origen de las sustancias húmicas y su papel en el suelo. Las brillantes investigaciones de Pasteur ponían los cimientos de la Ciencia de la Bioquímica de los microbios. Siguiendo sus descubrimientos, Von Post (1862), Darwin (1882), Kostychev (1886), Müller (1887), Ranann (1888) y otros, establecieron el hecho importante de que la formación del humus no es un proceso químico o físico, sino biológico, resultante de las actividades diversas de microorganismos.

Casi simultáneamente, los trabajos de Schloesing (16) y otros, demostraron que el humus es una fuente de nutrientes, principalmente nitrógeno, para la planta, siendo convertidos en formas utilizables durante la descomposición. También mostraron el papel del humus en la formación de la estructura del suelo y en promocionar las mejores condiciones de aireación y régimen hídrico.

La aparición de este nuevo aspecto biológico en el estudio del humus del suelo, fue muy importante, debido a que en este período Dokuchaev y Kostychev establecieron los fundamentos de la ciencia del suelo, en los que éste se reconocía como un cuerpo natural, formado a través de la acción combinada de factores naturales. El humus se consideró entonces como el constituyente del suelo más importante y de gran significación en los procesos de formación y en la fertilidad del suelo; su presencia en él era el factor cualitativo que distinguía al suelo de la roca madre. El desarrollo de la Edafología y la Microbiología en el último período del pasado siglo, significaron mucho en el establecimiento sobre bases correctas de los importantes problemas que entraña la formación del humus.

En las dos últimas décadas del siglo XIX, se llevaron a cabo notables investigaciones sobre la descomposición de las sustancias vegetales y su papel en la formación del humus. Destacan los estudios sobre la bioquímica de la descomposición de sustancias orgánicas, particularmente celulosa, en fases anaeróbica y aeróbica. Por este tiempo, Deherain (17) sugirió la hipótesis de que la formación de las sustancias húmicas se debía a la síntesis entre proteínas y sustancias incrustantes (lignina); este punto de vista fue desarrollado posteriormente por Waksman (1936) (18), en su teoría sobre el complejo lignoproteico como núcleo del humus.

(16) Schloesing, Th.—*Etudes sur la terre arable*.—C. R. Acad. Sci. 135 (1902), 601.

(17) Deherain, P.—*Traité de Chimie Agricole*.—Paris (1902).

(18) Waksman, S. A.—*Humus, Origin, Chemical Composition and Importance in Nature*.—Bailliére, Tindall y Cox (1936).

En el siglo actual aparecen notables divergencias sobre la naturaleza del humus; mientras que para unos investigadores las sustancias húmicas constituyen un grupo de compuestos específicos, otros consideran que la mezcla compleja de especies orgánicas resultante de la descomposición de los residuos de origen vegetal y animal, da lugar a aquéllas durante la extracción alcalina del suelo.

En este período no había ya duda de la presencia de nitrógeno en el humus. Las investigaciones de Doyarenko (19) y Kelley (20), entre otros, habían revelado la naturaleza proteínica de la fracción nitrogenada de los ácidos húmicos.

Maillard (21) intentó sintetizar sustancias húmicas por medio de la reacción entre aminoácidos e hidratos de carbono. Los experimentos fueron llevados a cabo en condiciones muy lejanas a las naturales. Sin embargo, su idea de que las sustancias húmicas eran productos sintetizados a partir de otros más simples, durante la descomposición de los residuos vegetales fue en efecto correcta.

En este tiempo, una gran cantidad de datos mostraban que los residuos vegetales sufren transformaciones bioquímicas complejas durante la humificación. Así Beijerinck estableció que un actinomiceto producía compuestos aromáticos de tipo quinona; Perriers, encontró que los salicilatos se convertían en productos oscuros, como resultados de la acción de hongos y bacterias. De gran interés fueron las investigaciones de Bertrand (22), que demostraron la oxidación de la tirosina y algunos polifenoles por oxidasa, convirtiendo estas sustancias en productos de condensación oscuros.

Ocupan un lugar importante, los trabajos de Trusov (23). Para él los materiales vegetales no utilizados fácilmente por microorganismos, sufrían el proceso de humificación, bajo la secuencia siguiente: 1, descomposición hidrolítica, con formación de sustancias más simples de naturaleza aromática; 2, oxidación de estas últimas, con formación de quinonas; 3, posterior condensación de las quinonas y su conversión en productos oscuros (sustancias húmicas). Estas ideas han sido confirmadas posteriormente.

Shmuk (24), en 1924, fue el primero en establecer la naturaleza aromática de los ácidos húmicos del suelo, demostrada ya por otros en la turba y en el carbón. Concluyó que en la molécula de ácido húmico había dos componentes: un compuesto orgánico conteniendo nitrógeno, de ori-

(19) Doyarenko, A. G.—Vid loc. cit. infra 7, 31.

(20) Kelley, W. y Thompson, A.—J. Amer. Chem. Soc. 36, (1914), 429.

(21) Maillard, L. C.—Ann. Chim. Phys. 9, 5 (1916), 258.

(22) Bertrand, C. E.—C. R. Acad. Sci. Paris. 127 (1898), 767.

(23) Trusov, A. G.—Vid. loc. cit. infra 7, 32.

(24) Shmuk, A. A.—Zh. opyt. Agron. 15 (1914), 139.

gen microbiano, y el anillo bencénico. El creía que estos dos componentes existían enlazados químicamente, y no en forma de una mezcla sencilla.

Estas ideas han conducido a la teoría actual de que los ácidos húmicos son productos de condensación de un compuesto aromático, oxidado bioquímicamente a quinona, con otro conteniendo nitrógeno de origen proteico.

Merecen citarse en esta síntesis histórica los trabajos de Williams (25), que se apoyaban en la idea de que la formación del humus era consecuencia de la interacción de fenómenos biológicos gobernados por la ley de la continuidad de la vida. A Williams se debe también la demostración indudable de la existencia natural de las sustancias húmicas, pues en experimentos llevados a cabo con lisímetros, obtuvo en el agua de drenaje disoluciones diluidas de sustancias húmicas. Los trabajos de Williams confirmaron gran parte de los resultados obtenidos por Berzelius.

Con gran humildad, escribió: "De acuerdo con las investigaciones de Berzelius, generalmente confirmadas por mi trabajo, las sustancias húmicas naturales del suelo están representadas por tres ácidos, cuyos nombres prefiero que sean los ya usados en el desarrollo histórico de la Ciencia: úlmico, húmico y crénico. Las propiedades de los ácidos húmicos fueron ya conocidas por Berzelius, y mis investigaciones han sido meramente suplementarias".

Los puntos de vista más generalmente aceptados en los años 1920 a 30, fueron los de Fischer (26) y Fuchs (27), para los que la lignina era la principal fuente de ácidos húmicos, la cual, durante la humificación, experimentaba un número grande de transformaciones complejas, principalmente de carácter fisicoquímico (oxidación y condensación). Los principales argumentos a favor de esta teoría fueron: 1, semejante naturaleza de los ácidos húmicos y las ligninas —presencia en la molécula de anillos aromáticos y algunos grupos funcionales como el metoxilo, oxhidrilo y fenol—; 2, la oxidación alcalina en autoclave de la lignina produce sustancias de carácter húmico, mientras que similares condiciones con la celulosa sólo permitieron a Willstätter y Zechmister obtener compuestos ligeramente coloreados de bajo peso molecular; 3, la relativa resistencia de la lignina a la acción microbiana, frente a la descomposición rápida de los componentes hidrocarbonados, en especial la celulosa, que conduce a sustancias de bajo peso molecular y productos completamente mineralizados.

No obstante, un examen crítico de esta teoría arroja dudas sobre su

(25) Williams, V. R.—Soil Science (Pochvovedenie), 1 (1914).

(26) Fischer, F. y Lieske, R.—Biochem. Z. 203 (1928), 351.

(27) Fuchs, W.—Die chemie der Kohle.—Berlin. Springer (1931).

completa validez. Así, el primer argumento, basado en la presencia de anillos aromáticos, no puede considerarse como convincente, a causa de que las plantas también contienen sustancias aromáticas de origen no lignico, tales como los taninos, polifenoles, catalizadores respiratorios y compuestos aromáticos de origen secundario, consecuencia de la actividad microbiana.

La teoría del origen del ácido húmico a partir de la lignina, fue muy popular y ha tenido como defensor importante a Waksman. El ilustre premio Nobel define así el humus: "Mezcla de combinaciones amorfas de color negruzco, se origina en el suelo como resultado de la descomposición, por los microorganismos, de sustancias orgánicas de origen vegetal y animal, en condiciones de aerobiosis y de anaerobiosis; consta predominantemente de materias resistentes a la descomposición (lignina), de materias que se encuentran en estado de descomposición (ácidos orgánicos y bases, etc.) y de materias sintetizadas por los microorganismos (combinaciones nitrogenadas y hemicelulosa)" (28).

### III.—LA FORMACION DE HUMUS EN EL SUELO

Todos los días acontece en la superficie de la tierra, de modo aparentemente natural, un fenómeno extraordinario, de consecuencias tan singulares que ha sido comparado por sabios ilustres a la fotosíntesis. Pero además de tal fenómeno conduce, en los avatares de su ejecución, que brevemente bosquejaremos, a la obtención de una sustancia muy compleja y un tanto extraña. El fenómeno a que me refiero se llama HUMIFICACION; el producto resultante, HUMUS.

El desarrollo del abonado mineral exclusivo, iniciado por Liebig, partía de la noción de un ciclo de vida triangular: MINERAL-VEGETAL-ANIMAL. La nutrición se efectuaba por el transporte de disoluciones minerales, y la función clorofílica suministraba el carbono. Pasteur y Bernard, primero, y numerosos investigadores después, han permitido la elaboración de un concepto más completo al incluir la participación de los microorganismos. El proceso vital no se cumple siguiendo el circuito simple de un triángulo, sino el de dos, ensamblados por numerosas conexiones.

El suelo alberga innumerables formas de vida animal y vegetal, que

(28) Waksman, S. A.—Vid loc. cit. infra. 15.

contribuyen a su formación y evolución. Puede decirse que cuantos fenómenos acontecen en él son, directa o indirectamente, de naturaleza bioquímica.

En condiciones ordinarias, un gramo de suelo seco puede contener un millón de hongos, de 15 a 20 de actinomicetes y más de 3 billones de bacterias, lo que supone un total de materia microbiana viva del orden de 2'5-3 Tms./Ha.

Los microorganismos del suelo juegan un papel esencial en la economía de la biosfera, que podría esquematizarse así:

1.—*Frente a las sustancias orgánicas.*—Los microorganismos son de una parte destructores, mineralizándolas con liberación de nutrientes; de otra, son creadores, por cuanto los introducen en la arquitectura de los tejidos orgánicos, especialmente el nitrógeno.

2.—*Frente a las sustancias minerales.*—Actúan como movilizadores, asegurando la solubilización de las reservas nutritivas edáficas, la incorporación a organismos y su retorno al suelo.

3.—*Frente a los vegetales superiores.*—Coadyuvando a su nutrición.

Los procesos microbianos aparecen, pues, como un eslabón indispensable del ciclo de la vida en la Tierra. Merced a su diversidad de funciones, coadyuvan al equilibrio de la biosfera. Así, por ejemplo, el elevado consumo de carbono y nitrógeno de los vegetales superiores agotaría rápidamente las reservas existentes, de no actuar los microorganismos de forma continua, mineralizando de nuevo el carbono y nitrógeno orgánicos procedentes de los residuos animales y vegetales.

Las principales fuentes de sustancias húmicas en el suelo son los residuos orgánicos de origen animal y vegetal. La humificación depende de la composición de estos residuos y de las condiciones del suelo que influyen la actividad de los microorganismos.

Los materiales orgánicos experimentan cambios en el suelo sin intervención microbiana, motivados por procesos físicos o mecánicos, oxidaciones e hidrólisis, e incluso cambios químicos por acciones enzimáticas, preferentemente oxidativas. A pesar de la importancia de estas acciones, hemos de subrayar que ninguna de ellas, ni todas en conjunto, pueden llevar a cabo la humificación en ausencia de microorganismos animales (29).

Definitivamente, todos los residuos animales y vegetales vuelven al suelo, y están sujetos a la descomposición microbiana. Como resultado, los elementos que fueron originariamente consumidos por las plantas en síntesis orgánica, son devueltos a la circulación para ser reutilizados. Afortunadamente, los residuos animales y vegetales no sufren una mineralización rápida ni completa, sino que modificados por la flora del

(29) Kononova, M. M.—Vid loc. cit. infra 7, 111.

suelo forman complejos pardos y negros muy resistentes. Tales complejos constituyen el humus del suelo.

De acuerdo con ello, el humus es un material complejo, amorfo y de naturaleza coloidal, que surge de los residuos vegetales modificados y del tejido microbiano sintetizado. La caracterización del humus dista mucho de estar completa, y los conceptos relacionados con el proceso de su formación son, en gran extensión, especulativos.

El inmenso proceso digestivo que, por la acción microbiana, tiene lugar en el suelo, conduce a los resultados siguientes:

- a) Gran liberación de energía, absorbida por los microorganismos o disipada como calor. Un suelo de 4% de materia orgánica, lo que supone unas 100 Tms./Ha. de materia seca, tiene una energía potencial de unos 400 millones de calorías, 50-60 Tm. de antracita.
- b) Productos finales simples,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SOH}_4^-$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.
- c) Formación de sustancias húmicas, macromoleculares, de naturaleza específica.

### *Primeras teorías de la humificación*

Fischer y Schrader (30) consideraban que la lignina complejada con las proteínas de origen microbiano, suministraban la fuente principal de las sustancias húmicas. La semejanza entre la estructura aromática de la lignina y la encontrada en la fracción ácidos húmicos, unida a la relativa resistencia de la lignina a la degradación enzimática, justificó la gran aceptación de la teoría del complejo lignina-proteína, debida fundamentalmente a Waksman (31).

Básicamente, la lignina es un polímero formado a partir de derivados sustituidos del fenilpropano. La lignina es primeramente degradada oxidativamente, con formación de sus grupos estructurales primarios (vanilina, aldehidos siríngico, p-hidroxibenzoico, etc.). Después, con pérdidas de sus grupos metoxilo, se oxidan a quinonas, las cuales son polimerizadas y condensadas con aminoácidos para formar ácidos húmicos (32).

Pero la demolición biológica de la lignina puede derivar a otros procesos que, por fisión del anillo, conducen a compuestos alifáticos, en cuyo caso ya no intervienen en la formación del humus.

Los taninos simples y condensados, pueden contribuir a la formación del humus, mediante liberación de polifenoles, que son oxidados y condensados con aminoácidos o proteínas.

(30) Fischer, F. y Schrader, H.—Brennstoffchemie, 2 (1921), 37.

(31) Waksman, S. A.—Vid loc. cit. infra 13.

(32) Flaig, W.—Trans. Intern. Congr. Soil Sci. 7th Congr. 2 (1960), 648.

Sin embargo, estudios recientes sugieren que compuestos de origen distinto de la lignina pueden ser también fuente de "unidades estructurales". Este es el caso de los subproductos de hongos, actinomicetos y bacterias (33), de estructura aromática, fácilmente oxidables y condensables con aminoácidos o péptidos, para formar sustancias semejantes a las encontradas en el humus.

Finalmente, hay evidencia de que sustancias de naturaleza hidrocarbonada, descompuestas principalmente durante los primeros estados de la humificación, pueden servir como fuentes primarias de unidades estructurales en las moléculas de sustancias húmicas, a través de diversas transformaciones durante el metabolismo microbiano. Se ha demostrado que precursores de compuestos aromáticos, el ácido siquímico, por ejemplo, se forman en cultivos de hongos y bacterias usando azúcar como fuente energética, lo que da gran interés para responder a la cuestión de si los hidratos de carbono toman parte en la formación del humus (34), (35).

El criterio más general es que las moléculas húmicas son productos de condensación de compuestos de tipo fenol con aminoácidos y proteínas. Recientes investigaciones han aclarado el mecanismo de la condensación: los polifenoles son previamente oxidados a quinonas que poseen una alta reactividad química. Esta oxidación se verifica en el suelo preferentemente por vía bioquímica, a través de fenoloxidasas producidas por muchos grupos de microorganismos (36).

La clasificación antigua de las sustancias vegetales en dos grupos: fuentes directas de humus (lignina) e indirectas (celulosa) no tiene sentido hoy. Puesto que los materiales vegetales están sometidos a tan complejos cambios durante la humificación, todas sirven como fuentes indirectas del humus.

Los microorganismos, en resumen, descomponen el material original, incluso las unidades estructurales de lignina, taninos, etc.; sus productos metabólicos y de resíntesis (aminoácidos, aminoazúcares, proteínas, etc.) toman parte como unidades estructurales en la formación de moléculas de humus. Y por último, los polifenoles son oxidados biológicamente en el suelo a quinonas por enzimas producidas por hongos, actinomicetos y bacterias.

En el suelo tienen lugar simultáneamente dos grandes procesos de descomposición: degradación de los sustratos orgánicos frescos y descomposición del humus. Los residuos animales y vegetales añadidos al

(33) Bremner, J. M.—*J. Soil Sci.* 2 (1951), 67; *ibid.* 5 (1954), 214.

(34) Davis, B.—*J. Biol. Chem.* 191 (1951), 315; *ibid.* 213 (1955), 787.

(35) Srinivasan, P. R. y colaboradores.—*J. Biol. Chem.* 220 (1956), 477.

(36) Forsyth, W. G. C. y Quesnel, V. C.—*Biochim. biophys. Acta.* 25 (1957),

suelo son inicialmente degradados a sus unidades básicas estructurales por enzimas extracelulares. Estas unidades son absorbidas y oxidadas por microorganismos para producir energía. A pesar de la semejanza de polisacáridos, proteínas y sustancias aromáticas, es notable que después de su degradación inicial microbiana sigue la misma pauta general en la producción de energía. Como consecuencia de estas actividades, los elementos esenciales (C, N, P y S) son liberados en forma utilizable por las plantas. Y al mismo tiempo, sin embargo, cantidades apreciables de ellos están siendo inmovilizados durante la formación de nuevo tejido microbiano o subproductos metabólicos. Estos, a su vez, están sujetos de nuevo a descomposición con ulterior mineralización (37).

En tanto progresa el proceso de descomposición en el suelo, la actividad microbiana decrece gradualmente, acumulándose las estructuras más resistentes y los subproductos metabólicos. Como resultado de ello, cantidades apreciables de nutrientes esenciales permanecen temporalmente retenidos en forma de humus. A pesar de que la fracción orgánica del suelo está continuamente transformándose merced a los microorganismos, permanece ostensiblemente estable en cantidad y naturaleza. Tal estado de equilibrio se debe al balance mantenido entre los procesos de inmovilización y mineralización. Así, se encuentra que los elementos constituyentes de los residuos animales y vegetales sufren una alteración cíclica en el suelo, existiendo en estado libre inorgánico, o combinados orgánicamente, bien en seres vivos o en el humus.

#### IV.—AVANCES RECIENTES EN EL CONOCIMIENTO DE LAS SUSTANCIAS HUMICAS

El concurso de la Química al problema del humus, como ha dicho Laatsch (38), se concreta en dos grandes aspectos: analíticos y biológicos. Los primeros tratan de aislar las distintas sustancias que lo integran y averiguar su estructura; los segundos, en cambio, tratan de poner en claro sus procesos de formación.

(37) Stevenson, I. L.—*Chemistry of the Soil*. Reinhold Publishing Corporation. VI<sup>2</sup>(1965), 242-291.

(38) Laatsch, W.—*Modernos conceptos sobre el Humus*.—C. S. I. C. Monografías de Ciencia Moderna.—35 (1952), 6.

La tarea de identificar y caracterizar todas las posibles sustancias húmicas es realmente formidable. La variedad de estructuras que existen en los productos naturales es infinita (39), (40)

Los métodos de separación de la fracción orgánica del suelo son todavía empíricos, y a menudo producen modificaciones, con lo que lo extraído puede ser muy diferente de lo que realmente existe.

La extracción es también más difícil por la adsorción de la materia orgánica sobre los constituyentes minerales del suelo; debido a la enorme superficie y preponderancia de puntos de adsorción, los minerales de la arcilla adsorben los componentes del humus con tal intensidad que los hace insolubles en los extractantes corrientes. Según Jacks (41), la unión de las fracciones inorgánica y orgánica, para formar el complejo organomineral de los suelos, es tan esencial para la continuidad de la vida como la fotosíntesis.

Los resultados del siglo pasado, fundados en el color y en criterios de solubilidad, agrupaban las sustancias húmicas del modo que se indica en el esquema explicativo (42).

A esta época pertenece el modelo de Fuchs (43) para el ácido húmico, muy reiteradamente expuesto en la literatura del pasado, pero sólo considera la participación de la lignina en la formación de los ácidos húmicos.

Dragunov (44), en cambio, ha propuesto un esquema de estructura del ácido húmico en el que se representa no sólo la participación de sustancias aromáticas (lignina y no lignina en origen), sino también compuestos conteniendo nitrógeno y sustancias reductoras que tienen su fuente en el plasma microbiano.

### Métodos analíticos

A continuación resumimos los resultados obtenidos o confirmados en los últimos quince años:

Las sustancias húmicas no poseen una estructura cristalina clara. Frente a las membranas de diálisis, presentan propiedades coloidales;

(39) Miller, M. W.—*The Pfizer Handbook of Microbial Metabolites*.—Mc. Graw-Hill Book. Co. Inc. (1961).

(40) Roderich, W. R.—*J. Chem. Educ.* 39 (1962), 2.

(41) Jacks, G. V.—*Soils and Fertil.* 26 (1963), 147-150.

(42) Scheffer, F. y Ulrich, B.—*Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde III Teil*.—Humus und Humusdüngung.—F. Enke. Verlag. (1960), 41.

(43) Fuchs, W.—*Vid Kononova loc. cit. infra* 7, 74.

(44) Dragunov, S. S., Zhelokhovtseva, N. N. y Strelkova, E. T. *Pochvovedenie* (7), (1948), 409.

## H U M U S

(Residuos orgánicos de los suelos)

Sustancias  
no húmicas

Sustancias  
húmicas

Residuos animales y vegetales poco coloreados, así como productos en descomposición. Solubles en bromuro de acetilo.

Algunos tipos de suelos, sustancias coloreadas de oscuro.

Acidos fúlvicos (Oden)		Acidos húmicos (Berzelius)		
Acido crénico	Acido apocrénico (Berzelius)	Acido himato- melánico (Hoppe Seyler)	Acidos húmicos pardos (Springer, 1938)	Acidos húmicos grises
Amarillo débil	Pardo amarillento	Pardo	Pardo oscuro	Negro grisáceo
Solubles en bromuro de acetilo.			Insolubles en bromuro de acetilo.	
Solubles en NaOH diluída.				
Solubles en NaOH concentrada.				Precipitables por electrolitos.
No precipitables con ácidos.		Ligeramente pre- cipitables con ácidos	Precipitables con ácidos.	
Solubles en agua y alcohol.		Solubles en alcohol.	Solubles en álcalis; reaccio- nan con los disolventes.	
50 % C		48-62 % C	50-60 % C	58-62 % C

ello y su difícil solubilidad en diferentes disolventes orgánicos, habla, entre otras propiedades, en favor de su estructura macromolecular.

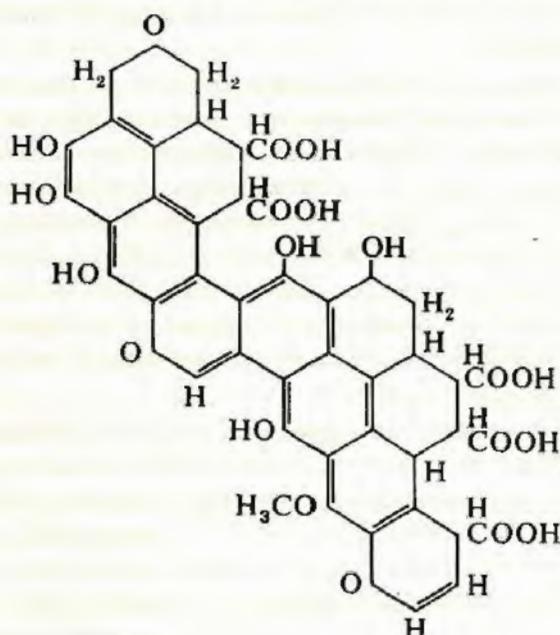


Fig. 1.—Acido húmico, según Fuchs

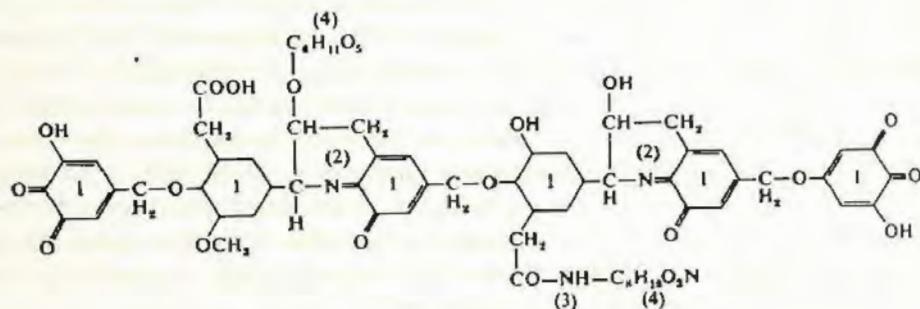


Fig. 2.—Acido húmico, según Dragunov

Los estudios con microscopio electrónico, especialmente los de Flaig (45), demuestran que los ácidos húmicos son esferocoloides, capaces de unirse en cadenas y de constituir agregados en forma de racimos, análogamente a la fibrina de la sangre. A bajo pH, estas partículas son ca-

(45) Flaig, W.—Contribución al estudio de los Ácidos Húmicos.—C. S. I. C. Monografías de Ciencia Moderna. 46 (1955), I.

paces de experimentar el fenómeno de la coacervación. Con esta técnica se determinó su diámetro, entre 60-80  $\text{\AA}$  en notable concordancia con los resultados de Jung (46) al estudiar la adsorción de sustancias húmicas sobre montmorillonita.

Los pesos moleculares de los ácidos húmicos no han sido todavía definitivamente establecidos. Mientras que la osmometría, crioscopía, viscosimetría y medidas de difusión dan valores comprendidos entre 700 y 2.700 (47), Flaig, usando la ultracentrífuga, los situó entre 30.000 a 50.000 (48); finalmente, Mehta (49), mediante separación con Sephadex, ha establecido el rango de 2.000 a más de 100.000. Las fracciones de peso molecular bajo parecen ser algo diferentes de las más pesadas, teniendo casi todas ellas los átomos de oxígeno en grupos funcionales, y ninguno en las unidades centrales de la molécula. Esto parece impartir mayor acidez a la fracción fúlvica.

Algunas características importantes de los ácidos húmicos, tales como la velocidad de sus reacciones de intercambio, la movilidad del nitrógeno y también sus propiedades hidrofílicas, dependen de la relación entre la estructura aromática y alifática. La pronunciada naturaleza hidrofílica de los ácidos húmicos de los suelos podzólicos, se explica por el predominio de la estructura alifática; al contrario, los ácidos húmicos de chernozems que tienen una estructura claramente aromática, son menos hidrofílicos.

En la actualidad se acepta que las sustancias húmicas son polímeros por condensación. El proceso de policondensación se lleva a cabo por interacción intermolecular de compuestos con no menos de dos grupos funcionales y que sean capaces de esterificación, deshidratación, oxidación, etc. En realidad se trata de una heteropolicondensación, puesto que las sustancias húmicas se forman a partir de estructuras diferentes. Esto explica su carácter estrictamente amorfo y quizás su resistencia a los microorganismos. La composición es dependiente de varios factores "incidentales", tales como el tipo de residuos vegetales, microorganismos presentes, temperatura, humedad, aireación, pH, composición de los constituyentes inorgánicos del suelo, etc.

La determinación de la estructura de materiales poliméricos, tales como los que nos ocupan, requiere que en alguna etapa del proceso el polímero sea degradado adecuadamente para su caracterización. A partir de las formas resultantes y con los datos sobre el tipo de enlace, puede

(46) Jung, E.—*Bodenkunde u. Pflanzenernährung* 32 (1943), 325.

(47) Scheffer, F.—*Vid loc. cit. infra* 27, 54.

(48) Flaig, W.—*Potassium Symp. Instituto de la Potasa*. (1958), 109.

(49) Mehta, N. C., Dubach, P. R. y Denel, H. Z.—*PflErnähr. Düng.* 102 (1963), 128.

obtenerse una imagen más clara de la estructura polimérica. Las técnicas de degradación han fallado en la mayor parte de los casos, porque ordinariamente no se consigue degradar más de un 5% del humus, salvo que se utilicen procedimientos muy drásticos, que proporcionan resultados poco satisfactorios, ya que separan fragmentos moleculares tan pequeños como carbónico, amoníaco, agua, acético y oxálico, con lo que se pierde casi toda la información sobre la estructura original.

Probablemente la razón de ello sea, en opinión de Felbeck (50), que los enlaces entre los monómeros dentro del polímero son esencialmente equivalentes en fuerza a los del propio monómero. De ser esto cierto, un pequeño incremento en la potencia degradativa podría pasar del estado de no reacción al de completa destrucción del polímero.

Esta suposición elimina todos aquellos enlaces entre monómeros que son sustancialmente más débiles que los intramonoméricos, por ejemplo, los enlaces iónico, pectídico y glucosídico, ya que ellos generalmente no aparecen dentro de estructuras aromáticas alicíclicas, alifáticas o heterocíclicas, que son las que se suponen existen entre las unidades monoméricas de sustancias húmicas.

Numerosos experimentos han demostrado que los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos son heterogéneos y constan de fracciones generalmente semejantes. Es posible, según Kononova (51), que ambos representen, más que grupos independientes de sustancias, una sola secuencia ligada por la cadena de interconversiones. En efecto, Schlichting, fraccionando ácido húmico, demostró la existencia de formas intermedias a las que llamó ácidos humo-fúlvicos (52). Y Campbell (53) ha demostrado que las fracciones fúlvico y húmico tienen 470 y 1.235 años, respectivamente. Coincide con esta idea la observación de Flaig (54), referente a la formación de sustancias húmicas con intervención de estreptomycetos, que resultan similares a los ácidos húmicos naturales después de un período de "envejecimiento".

En resumen, la discusión de la naturaleza fisico-química de la conversión de ácido húmico en ácido fúlvico y el proceso inverso, que ocurre como resultado de cambios en el tamaño molecular, conduce a que la división de las sustancias húmicas en ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, como grupos individuales, ha perdido su importancia. En la actualidad, la mayoría de los investigadores comparten el criterio de que los ácidos

(50) Felbeck, G. T. Jr.—*Advances in Agronomy*.—Academic Press 17 (1965), 331.

(51) Kononova, M. M.—*Vid loc. cit. infra* 7, 106.

(52) Schlichting, E. Z.—*PflErnähr, Düng* 61 (1953), 97.

(53) Campbell, C. A.—Paul, E. A., Reunie, D. A. y McCallum, K. J.—*Soil Science* 104. (1967), 81-85.

(54) Flaig, W.—*Vid loc. cit. infra* 29. III, 98.

fúlvicos son formas iniciales de los productos de descomposición de los ácidos húmicos (55), (56).

El análisis elemental revela que el contenido de carbono es mayor en los himatomelánicos y húmicos grises (hasta 62%), seguido de los pardos y los fúlvicos (57), (58). Mayor relación carbón/hidrógeno indica más alto grado de condensación (59).

Experimentalmente, se ha demostrado la presencia de núcleos con anillos iso y heterocíclicos de 5-6 C y anillos condensados: benceno, nafaleno, antraceno, furano, pirrol, indol, piridina, quinolina (60). Son posibles también, como núcleo, estructuras benzoide y quinoide. Últimamente (61), se ha demostrado la existencia de anillos aromáticos con nivel diverso de termolabilidad en una fracción de peso molecular 4.000, obtenida con Sephadex (\*). El espectro visible de un ácido húmico "verde" ha sugerido la presencia del anillo porfirínico (63).

No hay duda, en la actualidad, de que los ácidos húmicos del suelo contienen nitrógeno en cantidad aproximadamente del 3.5 al 5%. Durante la hidrólisis del ácido húmico por medio de clorhídrico 6 normal, parte del nitrógeno pasa a la solución, habiéndose encontrado en el hidrolizado 22 aminoácidos (64). El nitrógeno puede formar puentes abiertos o dobles con anillo cerrado, tipo fenacina y fenoxacina.

Recientemente (65) se ha sugerido que parte del nitrógeno no identificado en los suelos puede estar en compuestos heterocíclicos (derivados

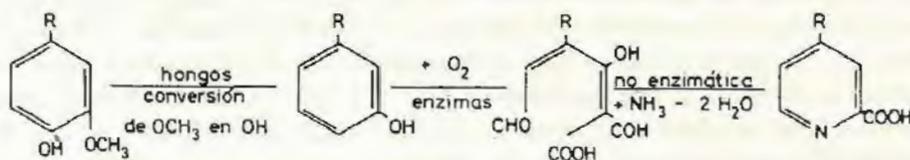


Fig. 3.

- (55) Freytag, H. Z.—PflErnähr. Düng, 63 (1955), 123.  
 (56) Aleksandrova, L. N. y Andreeva I. M.—Pochvovedenie (7), (1963), 20.  
 (57) Springer, U. Z.—PflErnähr. Düng, 69 (1955), 66.  
 (58) Flaig, W., Scharrer, K. y Judel, G. K.—Z. PflErnähr. Düng, 68, (1955), 97, 203.  
 (59) Kononova, M. M. y Beltschikowa, N. P.—Trans. VI. Int. Congr. Soil Sci. París B. (1956), 557.  
 (60) Hansen, E. H. y Schnitzer, M.—Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33 (1969), 29-36.  
 (61) Dell'Agnola y Ferrari, S.—Agrochimica, XIII (1969), 4.5.  
 (\*) La técnica de gel-filtración, con resinas tipo Sephadex, ofrece enormes posibilidades para el fraccionamiento del humus. Actualmente se utiliza con éxito en nuestros laboratorios y en otros del país (62).  
 (62) Dorado Bernal, E.—Anal. Edaf. XXVIII. (1969), 269-283.  
 (63) Kumada, K. y Sato, O.—Soil Sci. Plant. Nutr. 8. (1962), 31.  
 (64) Kononova, M. M. y Aleksandrova, I. V.—Pochvovedenie, (5), (1956), 86.  
 (65) Bremner, J.—Vid loc. cit. infra 6, 145-185.

piridínicos) formados por descomposición microbiana de lignina y otras sustancias fenólicas en suelos.

Este esquema justifica las apreciables cantidades de nitrógeno del suelo no hidrolizable y la capacidad del humus para quemar metales.

El grupo carbonilo fue reconocido primeramente por Willstätter (66) y confirmado por espectroscopía infrarroja (67).

El metoxilo es distintivo de las sustancias húmicas. Generalmente, el contenido es inferior al 2%. Los de % alto proceden de derivados de la lignina poco transformados; en cambio, los producidos por descomposición microbiana no tienen prácticamente  $-\text{OCH}_3$ .

El tratamiento ácido tiene muy poco efecto en la hidrólisis de la fracción húmica. La fracción fúlvica experimenta con mayor facilidad la hidrólisis ácida y rinde más  $\text{NH}_3$  que la húmica (68). Anderson (69) ha identificado derivados del ácido desoxiribonucleico en el hidrolizado de la fracción ácido húmico.

La hidrólisis alcalina parece ser suficientemente vigorosa para producir una variedad de sustancias fenólicas procedentes del humus sin degradar completamente la unidad central de la molécula. Este hecho experimental conduce a considerar que las unidades fenólicas no son parte de la unidad central, sino que más bien están unidas a ella por un tipo de enlace que se hidroliza mediante el tratamiento vigoroso con álcali. La presencia de un enlace éster fue indicada por Farmer y Morrison (70), que encontraron evidencia de ello en los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos de turba. Tyurin (71) sugiere que los ácidos fúlvicos se combinan con los húmicos por enlaces éster, ya que esto podría explicar la no extractabilidad del ácido fúlvico del suelo antes del tratamiento con álcali.

Las sustancias húmicas parecen ser muy sensibles a la oxidación. En contraste con la hidrólisis ácida y alcalina, en la que es corriente obtener bajos rendimientos, los procesos oxidativos generalmente son demasiado drásticos, proporcionando grandes cantidades de carbónico, acético y oxálico. La mayor parte de los esfuerzos en este camino se han dirigido a moderar el efecto, con objeto de obtener adecuados rendimientos de fragmentos moleculares grandes.

El poder de reducción aumenta al disminuir el grado de polimerización; los fúlvicos, los más. El sistema fúlvico  $-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  muestra,

(66) Willstätter, G. y Cramer, K.—Ber. d. dtsh. Chem. Ges. 43 (1906), 2.976

(67) Ziechmann, W.—Brennst. Chem. 39 (1958), 353.

(68) Stevenson, F. J.—Soil Sci. 88 (1959), 201.

(69) Anderson, G.—Nature, 180 (1957), 287.

(70) Farmer, V. C. y Morrison, R. I.—Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. A 7 (1960), 85-104.

(71) Tyurin, I. V.—Vid Kononova, loc. cit. infra 7, 86.

según Béres (72), muchas analogías en sus reacciones con un sistema enzimático.

Los potenciales redox de las sustancias húmicas no son reversibles e instantáneos. Esto se comprende porque un proceso de oxidación en el que las sustancias húmicas actúan como reductoras, origina por lo general fenómenos de polimerización; una oxidación conduce frecuentemente a cambios irreversibles en la estructura molecular. Bajo estas circunstancias no puede esperarse que las sustancias húmicas se comporten como un sistema redox, identificable por métodos termodinámicos. Los procesos de reducción tienen más carácter de reacciones reversibles que los de oxidación. Esto hace suponer que muchos grupos quinoides se pueden convertir de manera reversible en los correspondientes grupos OH fenólicos, mientras que los primitivos grupos OH son oxidados a CO de forma no reversible.

Los métodos reductivos no solamente causan una saturación de enlaces múltiples C-C, y un cambio en las funciones oxigenadas, sino que también conducen a menudo a la rotura de algunos enlaces éter.

Dado que existe una amplia creencia de que los enlaces éter son una estructura esencial en los materiales húmicos, la aplicación de métodos que puedan romper tales enlaces sería muy informativa. Recientemente se han aplicado la reducción con amalgama de sodio y la hidrogenolisis. Por hidrogenolisis a alta presión se aisló un hidrocarburo normal C-25 (73). Con la primera, Zetsche y Reinhart (74) consiguieron reducir los ácidos húmicos. Los productos de la reacción, de coloraciones diversas, son altamente oxidables y pueden ser transformados en derivados estables por metilación y acetilación. Al agitar con aire se consigue el color original, lo que prueba las características redox de los ácidos húmicos.

Con termobalanzas muy sensibles y un programa de calentamiento lineal, se han obtenido curvas de análisis térmico diferencial que muestran dos ciclos para el ácido húmico, uno a baja temperatura, unos 280°, y otro por encima de 380°. Por el contrario, las curvas correspondientes a los ácidos fúlvicos sólo exhiben ciclos de alta temperatura (75)

Acidez total.—El carácter ácido disminuye al aumentar el grado de polimerización. Los métodos que implican el intercambio de un ion hidrógeno procedente de un grupo funcional, miden generalmente la acidez total de la sustancia húmica. Idealmente, puede hacerse una separación por estos métodos entre los grupos carboxilo, que son generalmente más ácidos, y los fenólicos, que lo son menos.

(72) Béres, T.—Vid Scheffer-Ulrich loc. cit. infra 27, 69.

(73) Felbeck, G. T.—Jr. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 29 (1965), 48-55.

(74) Zetsche, F. y Reinhart, H.—Brennstoff Chemie, 11 (1930), 372.

(75) Schnitzer, M. y Hofman, I.—Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, (1965), 520-525.

El problema sin resolver por el momento es el de la determinación de los hidróxilos alcohólicos, dado que su reactividad es más baja que la de los grupos fenólicos, con lo que detectar los primeros en presencia de los segundos es prácticamente imposible.

La determinación de los grupos funcionales, el análisis elemental y el peso molecular, ha permitido el cálculo de fórmulas moleculares, de valor limitado, puesto que las preparaciones son heterogéneas (76).

Los resultados obtenidos por los métodos químicos de análisis de grupos funcionales son a menudo difíciles de interpretar e incluso contradictorios. Hay numerosas razones que justifican este inconveniente: a) orígenes divergentes de las sustancias húmicas y falta de criterios adecuados de pureza; b) pesos moleculares variables, conduciendo a reacciones incompletas, adsorción de reactivos y fraccionamientos indeseables durante las operaciones; y c) proximidad de muchos y diferentes grupos que influyen la reactividad de unos a otros y la especificidad de los reactivos usados en su detección y medida.

No obstante, Schnitzer y Gupta (77) concluyen que el análisis de los grupos funcionales es el instrumento más importante disponible en la actualidad para caracterizar la reactividad de los extractos de materia orgánica purificada. Ellos basan su conclusión, en parte, en la observación de que el trabajo sobre compuestos "modelo" puede ser erróneo, debido a que las características principales de la estructura de los ácidos fúlvico y húmico no son del todo conocidas.

Los métodos espectrográficos figuran entre los métodos no destructivos más útiles para examinar compuestos químicos desconocidos. El rango de los espectros cubre la región de los rayos X y ultravioleta, a través del visible e infrarrojo, hasta el área de las radiofrecuencias mostradas por resonancia magnética nuclear. La utilidad de cada uno de estos procedimientos es proporcional a la pureza de los compuestos a examinar.

En contraste con los ultravioletas, los espectros infrarrojos se caracterizan por una gran complejidad. Sobre la base de los mismos se ha confirmado que las sustancias húmicas contienen grupos oxidrilos, aromáticos y alifáticos, CH, COOH, C=O y C=C. Las principales entidades estructurales consisten en diversos compuestos aromáticos y alifáticos incluyendo enoles, quinonas, éteres y alcoholes.

La espectroscopía infrarroja ha confirmado también (78), (79), la exis-

(76) Mortensen, J. L. y Himes, F. L.—*Chemistry of the Soil*.—V. Reinhold Publishing Corporation. <sup>2</sup>(1965). 222-223.

(77) Schnitzer, M. y Gupta, U. C.—*Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29, (1965), 274-277.

(78) Ziechmann, W.—*Vid loc. cit. infra* 34 34.

(79) Kononova, M. M.—*Vid loc. cit. infra* 7, 33.

tencia de puentes de un solo átomo —O—, —N=, —S— o de grupos atómicos, —NH—, —CH<sub>2</sub>—, que confieren al humus su estructura esponjosa.

Los datos obtenidos por espectroscopía de resonancia magnética (80), sugieren que el ácido húmico consiste de una red polimérica de semi-quinona (I) y de un radical tipo quinhidrona (II).

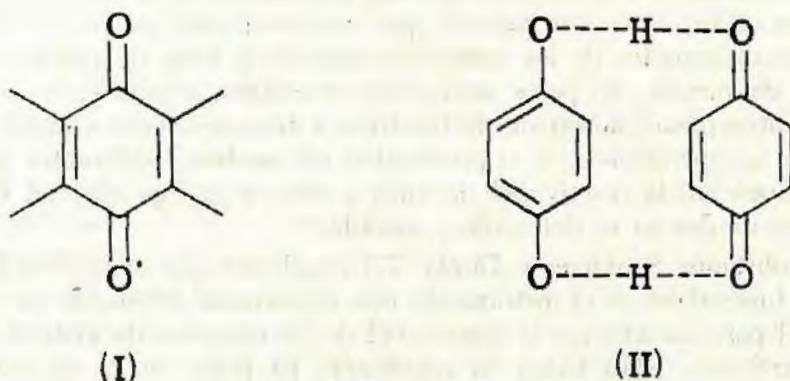


Fig. 4.

### Métodos de síntesis

Las dificultades para el conocimiento de las reacciones de formación de las sustancias húmicas reside en la alta velocidad de reacción y en la inestabilidad de los productos intermedios. Por ello, los estudios se efectúan con sustancias modelo, cuya reactividad puede controlarse e incluso aislar las sustancias intermedias.

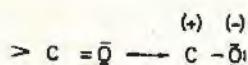
W. Eller (81) preparó ácidos húmicos sintéticos, partiendo de polifenoles, y Flaig (82), con el mismo método modificado, encontró que en la oxidación alcalina de polifenoles, sólo los que pasan por la fase quinona originan productos similares a los ácidos húmicos.

La reacción fundamental en la polarización observada en quinonas en disolución acuosa, es:

(80) Steelink, C. y Tollin, G.—*Biochim. Biophys. Acta* 59 (1962), 25-34.

(81) Eller, W., Meyer, H. y Saenger, H.—*Liebigs Ann. Chem.* 431 (1923) 133.

(82) Flaig, W.—*Zeitschr. f. Pflanzenem, Düng Bodenkd.* 51 (96) (1950), 193.



que para anillos de 6 C puede representarse así:

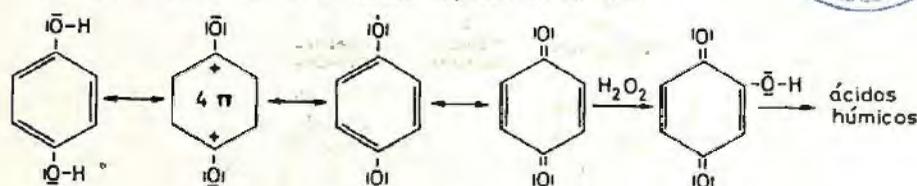


Fig. 5

En la formación de los ácidos húmicos sintéticos a partir de hidroquinona, Flaig (83), teniendo en cuenta la característica de esferocoloides por él demostrada, propuso como fórmula estructural la siguiente:

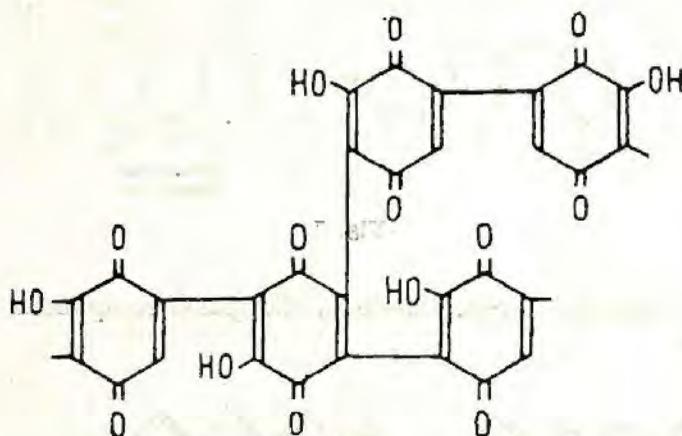


Fig. 6.—Acido húmico, según Flaig.

En otro tipo importante de reacciones está presente el nitrógeno. Los anillos de fenoxacina se consideran como elementos estructurales de los ácidos húmicos, según el esquema siguiente (84):

(83) Flaig, W.—Vid loc. cit. infra 30, 63.

(84) Laatsch, W.—Vid loc. cit. infra 26, 9.

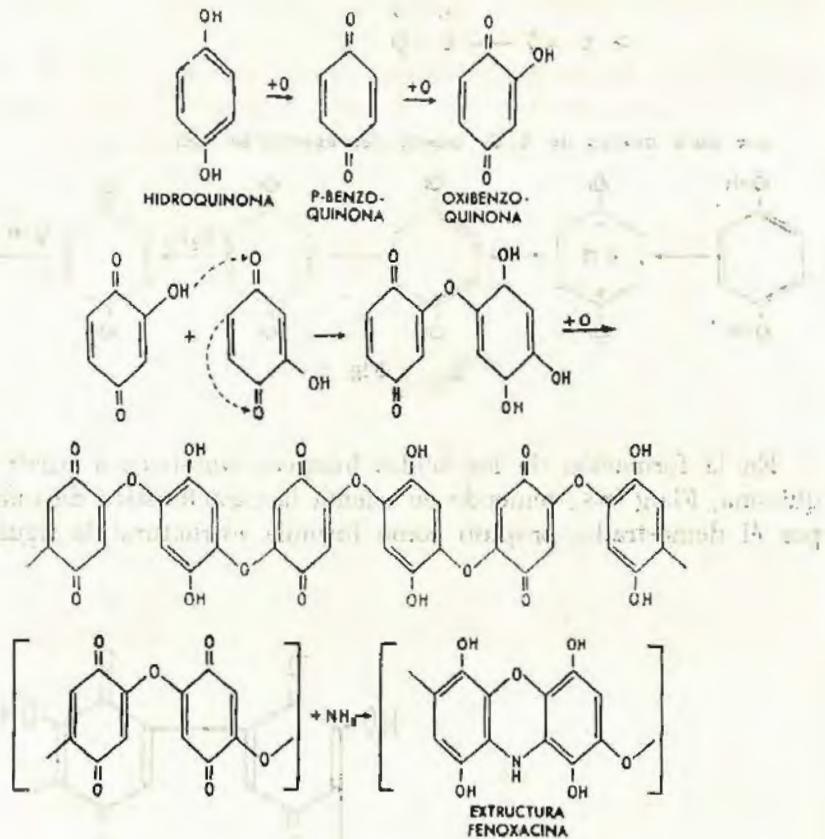


Fig. 7

Otro ejemplo es la reacción de la dioxiparabenzquinona con orto-aminofenol.

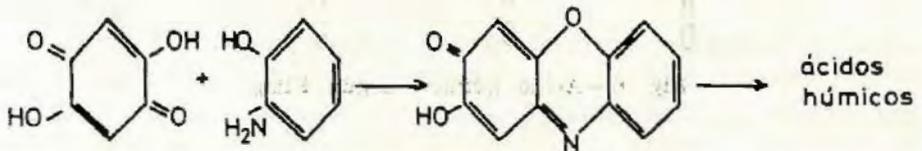


Fig. 8.

La oxidación enzimática puede conducir a la descomposición de algunos aminoácidos dando quinonas y ulteriormente sustancias similares a las húmicas. Este es el caso de la conversión tirosina-melánina.

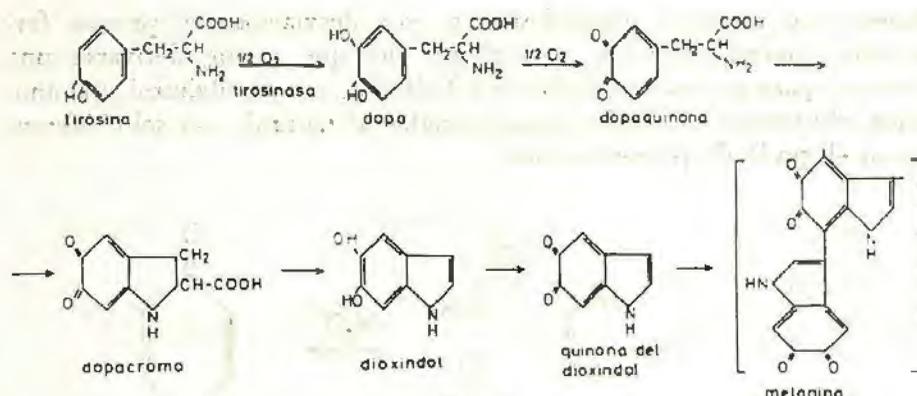


Fig. 9

También pueden actuar los agentes catalíticos que inducen las reacciones de autooxidación. Así, a partir de hidroquinona, se pueden sintetizar ácidos húmicos en medio neutro o ácido débil, en presencia de  $Fe^{3+}$ .

Los aminoácidos pueden catalizar la autooxidación quinona-hidroquinona. Esta reacción explica el acoplamiento del nitrógeno, así como la formación de aminoquinonas y aminofenoles, los cuales por polimerización dan sustancias húmicas.

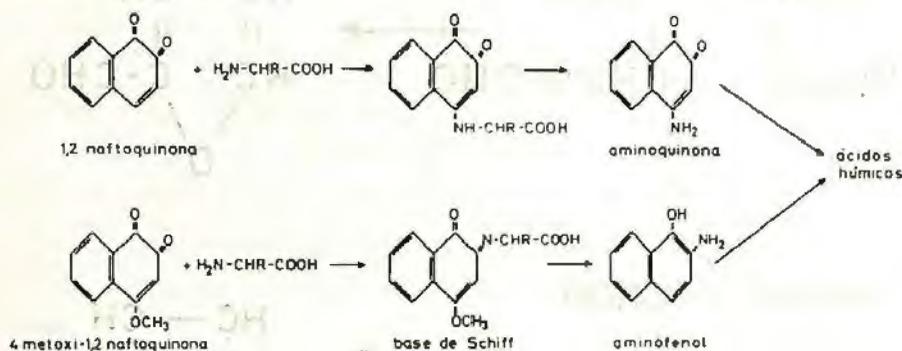


Fig. 10

Para interpretar desde el punto de vista biológico la formación de ácidos húmicos, Flaig partió de hongos, que formaron quinonas con productos metabólicos y después de algún tiempo productos pardo negruzcos similares a los ácidos húmicos. Sólo los hongos con polifenoloxidasas eran capaces de formarlos a partir de los componentes quinoides.

Los ácidos húmicos pueden formarse a partir de hidratos de carbono. Como es sabido, uno de los productos de la demolición biológica de la

glucosa es el aldehído glicosofosfórico; por desviación del proceso fermentativo puede obtenerse metilglioxal del que puede derivarse una estructura para quinona. Schuffelen y Bolt (85), con metilglioxal y aminoácidos, obtuvieron un ácido húmico similar al natural, con sólo diferencias en el grado de polimerización.

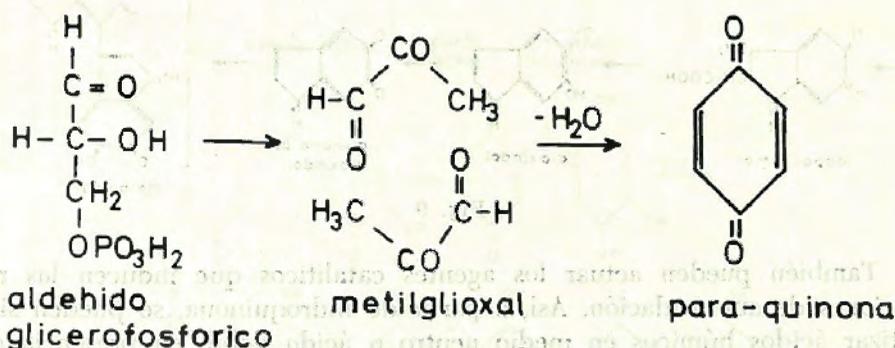


Fig. 11

En disolución ácida la pentosana se transforma en furfural y la hexosana en 5-oximetilfurfural. (Fig. 12).

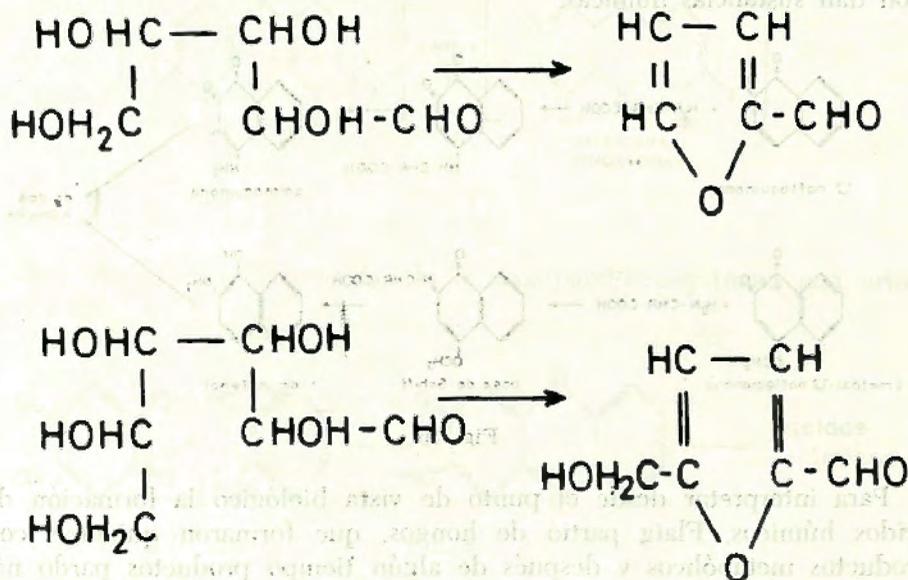


Fig. 12

(85) Schuffelen, A. C. y Bolt, G. H.—Landbonwkunding Tijdschrift, 62, (1952), 333.

En presencia de ácido clorhídrico, el furfural se condensa a sustancias húmicas (86), (87). Para esta polimerización se han indicado varios caminos, por ejemplo, condensación sobre el grupo aldehído. La unidad estructural o monómero podría ser, según Schmidt (88) (Fig. 13):

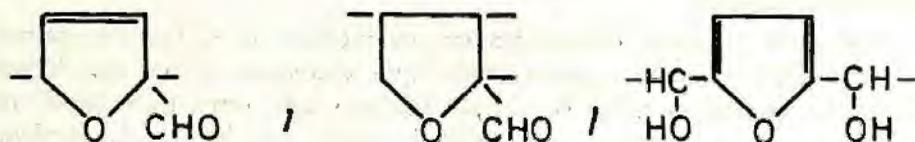


Fig. 13

### Origen de las sustancias húmicas

La información obtenida acerca del humus, durante casi dos siglos de Investigación Científica, podría resumirse así:

— Composición elemental:

Carbono	—	45 a 65 %
Oxígeno	—	30 a 48 %
Nitrógeno	—	2 a 6 %
Hidrógeno	—	~ 5 %

— Peso molecular de 1.000 a 300.000. Cuando aumenta éste, aumenta el carbono y color; disminuyen el oxígeno y la acidez.

— Naturaleza ácida, debida a grupos COOH y OH.

— Presencia de las funciones éter, carbonilo y oxígeno heterocíclico. Los C=O pueden reducirse y probablemente son de naturaleza quinoide.

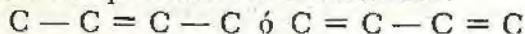
— La hidrólisis ácida produce aminoácidos, lo que indica la presencia del nitrógeno débilmente ligado; otra parte del nitrógeno resiste la hidrólisis, por estar inserto en el núcleo central como nitrógeno heterocíclico.

— La hidrólisis alcalina y la reducción con amalgama de sodio liberan compuestos fenólicos.

— Son sistemas redox, muy sensibles a la oxidación.

— Son muy probables estructuras aromáticas en el núcleo.

— Se ha demostrado el estado de no saturación debido al doble enlace, con dos posibilidades estructurales:



(86) Marcusson, J.—Angew. Chem. 34 (1921), 437.

(87) Eller, W., Mayer, H y Seanger, H.—Liebigs Ann. Chem. 431, (1923), 162.

(88) Schmidt, C. H.—Angew. Chem. 67, (1955), 317.

- Son polímeros tridimensionales.
- Las fracciones clásicas (fúlvico, himatomelánico, etc.) son químicamente homogéneas; difieren en el peso molecular.
- No es posible representar adecuadamente al humus con una fórmula estructural específica, ni siquiera para cada uno de los grupos de sustancias húmicas.

Todas las hipótesis elaboradas en los últimos años, basadas principalmente en los hechos experimentales que acabamos de resumir, tienen de común el asignar a las sustancias húmicas una estructura "tipo" en la que se incluyen los aspectos fundamentales, sin detallar la localización específica de otras partes de la molécula, tales como los grupos funcionales. Difieren, por el contrario, en la naturaleza del núcleo, si es bencénico, fenólico, quinónico o heterocíclico.

Von Thiele y Kettner (89) sugieren que la microestructura de las unidades básicas o monómeros consta de núcleo, grupo reactivo y puente de unión, según el esquema siguiente:

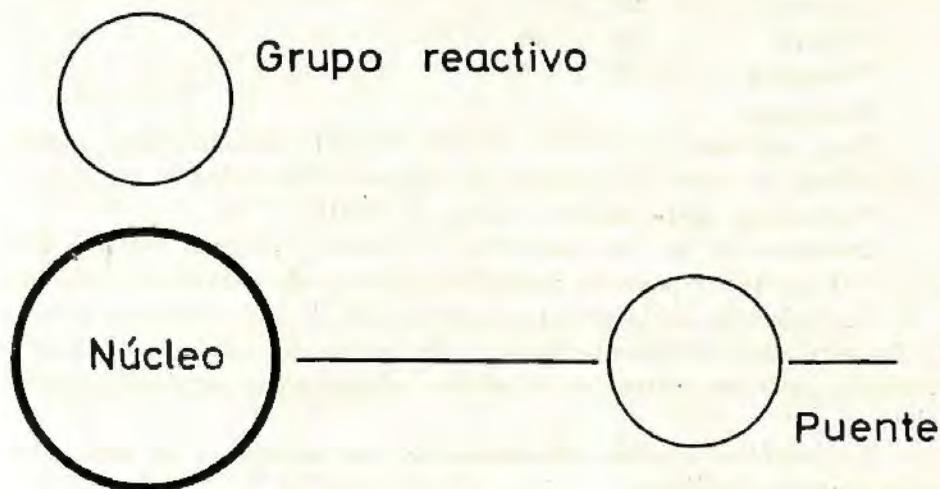


Fig. 14

Las posibilidades de agrupamiento señaladas en la tabla, permiten reconstituir una estructura que satisface las propiedades resumidas anteriormente.

(89) Thiele, H. y Kettner, H.—Kolloid, Z. 130 (1953), 131-160.

T A B L A

<i>Núcleo</i>	<i>Grupos reactivos</i>	<i>Puentes</i>
Benceno	- OH	- O -
Naftaleno	- COOH	- NH -
Antraceno	C = O	= N -
Furano	- NH <sub>2</sub>	- S -
Pirrol	- CH <sub>3</sub>	- CH <sub>2</sub> -
Indol	- SO <sub>3</sub> H	
Piridina	- PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	
Tiofeno	- OCH <sub>3</sub>	
Quinolina		

Kononova (90) afirma que en el suelo existen solamente dos grupos: ácidos húmico y fúlvico; y si bien cada uno de ellos posee características estructurales comunes, sus componentes, aislados en medios y condiciones distintas, no son necesariamente idénticos.

Así, los ácidos húmicos, se forman a partir de dos o tres posibles clases de compuestos orgánicos que se condensan bajo relaciones definidas, en unidades de alto peso molecular. Estas unidades estructurales principales pueden ser fenoles o quinonas y compuestos conteniendo nitrógeno (aminoácidos y péptidos). Sugiere también que los hidratos de carbono pueden constituir un tercer grupo en la composición de la molécula de ácido húmico, teniendo en cuenta la presencia de sustancias reductoras y que la fracción insoluble en álcalis, humina, no es diferente de los ácidos húmicos, sino que su insolubilidad se debe a la firmeza con la que el material está combinado con la parte mineral del suelo. Tampoco cree justificada la separación de los ácidos himatomelánicos como grupo independiente.

Finalmente, considera que el ácido fúlvico posee las mismas "unidades estructurales" de los ácidos húmicos, pero con menor carácter aromático y más grande la cadena alifática periférica.

Flaig (91) sostiene que las sustancias húmicas son el producto final de la secuencia iniciada con la degradación y demetilación de la lignina a polifenoles sustituidos, seguida por oxidación a quinonas y su condensación con unidades aminoácido.

(90) Kononova, M.—Vid. loc. cit. infra 7, 109-110.

(91) Flaig, W.—Geochim. Cosmochim. Acta. 28, (1964), 1.523-1.535.

Efectivamente, la descomposición oxidativa de los productos de demolición de la lignina, conduce a quinonas. Así, el ácido parahidroxibenzoico es oxidado a parabenzoquinona, que como tal, o en forma hidrogenada, es transformado en "ácidos húmicos sintéticos", de acuerdo con el trabajo de Eller (92).

Para el investigador alemán, los hidratos de carbono y proteínas de las plantas, sirven solamente para suministrar energía y desarrollar los microorganismos. Por su autólisis, se forman  $\text{NH}_3$ , aminoácidos y péptidos.

La lignina de peso molecular alto y otros constituyentes fenólicos son degradados por oxidación. Los productos de descomposición de la lignina pierden parte de sus cadenas laterales por oxidación y dehidrogenación. Así, la molécula aumenta su carácter aromático.

Los procesos continuos de degradación y polimerización han sido demostrados con  $\text{C}^{14}$  (93). Durante la oxidación y dehidrogenación de todos los productos intermedios, tienen lugar reacciones de condensación con amoníaco, aminoácidos y péptidos que conducen a las sustancias húmicas. En el suelo existe, pues, una mezcla compleja de sustancias de alto y bajo peso molecular.

Las investigaciones sobre la transformación de la lignina durante su descomposición, no permiten decidir si los ácidos húmicos son formados a partir de lignina de alto peso molecular o de sus productos de descomposición. La degradación oxidativa de la lignina conduce a una serie de productos, entre los que se han identificado parahidroxibenzoico y su aldehído, vanilina, ácidos vanílico y ferúlico.

Sin embargo, hay evidencia de que durante la descomposición de la lignina, se forman productos de peso molecular bajo, como los citados, en los cuales existe todavía el núcleo aromático y la cadena lateral. Las reacciones esenciales comprenden las etapas siguientes (Fig. 15):

- 1) descomposición de la cadena lateral
- 2) demetilación
- 3) oxidación a quinonas
- 4) dimerización y polimerización
- 5) apertura del núcleo
- 6) adición de compuestos conteniendo nitrógeno.

Esta hipótesis impone a la lignina vegetal como fuente de los grupos que forman las principales unidades estructurales del ácido húmico y está en línea con la teoría de Waksman (94).

(92) Eller, W.—Vid loc. cit. infra 41.

(93) Flaig, W.—*The use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies*.—Pergamon Press (1966), 103-125.

(94) Waksman, S. A.—Vid loc. cit. infra 13.

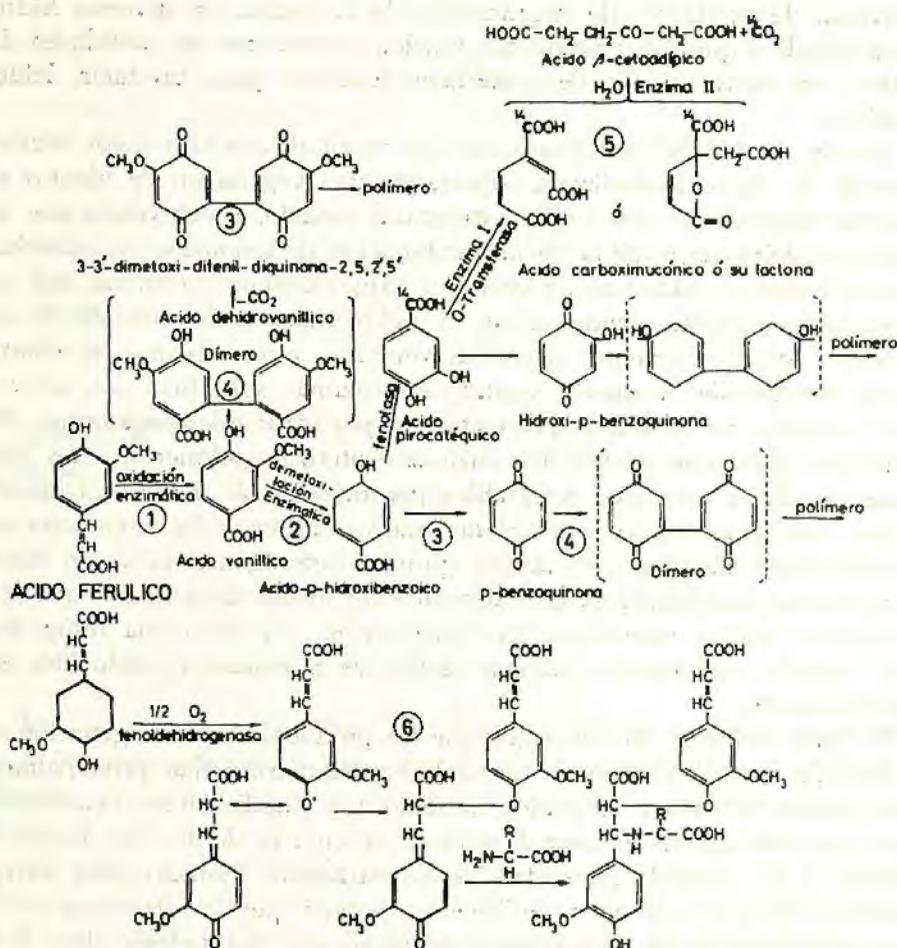


Fig. 15

Varios investigadores, principalmente Aleksandrova (95) y Kang (96), han establecido que productos oscuros semejantes a los ácidos húmicos pueden ser obtenidos por una variedad de microorganismos, incluso utilizando glicerina o glucosa como única fuente de carbono, y dado que estos organismos habitualmente viven en el suelo, parece claro que las sustancias húmicas pueden estar compuestas, al menos parcialmente, por estas otras de origen microbiano.

Tales observaciones parecen excluir a la lignina como la fuente esencial de las unidades estructurales de las sustancias húmicas, aunque la

(95) Aleksandrova, I. V.—Soviet Soil Sci. (traducción inglesa), 12 (1962), 1.330-1.334.

(96) Kang, K. S. y Felbeck, G. T.—Jr. Soil Sci. 99 (1965), 175-182.

presencia de productos de degradación de la lignina en diversos hidrolizados, indica que estos productos pueden combinarse en cantidades diversas con otras fuentes de materiales fenólicos para producir ácidos húmicos.

Swaby y Ladd (97) han comparado los resultados de la fracción húmica extraída de suelos australianos, soportando una vegetación de plantas altamente lignificadas, con los de estructuras modelo, concluyendo que las sustancias húmicas resultan de la combinación de aminoácidos individuales con fenoles o quinonas a través del grupo amino, y estiman que son formadas por rápida condensación o polimerización de radicales libres, formados enzimáticamente en células vegetales y microbianas inmediatamente después de la muerte, cuando los enzimas autolíticos son activos, pero la célula no ha sido todavía atacada por otros microorganismos. Finalmente, dado que cuando los enzimas sintetizan polímeros, éstos contienen unidades repetidas detectables por rayos X, la naturaleza amorfa de los ácidos húmicos permite suponer que su síntesis no es de carácter enzimático sino más bien por catálisis química heterogénea. El ácido húmico no es una simple mezcla de fragmentos de sustancias celulares que han resistido el ataque microbiano sino que semeja más bien una resina formada por la combinación química caótica de monómeros producidos enzimáticamente.

En 1965, Felbeck (98) demostró que los productos de hidrogenación de la fracción no hidrolizable de un suelo orgánico consistían principalmente en largas cadenas de unidades metileno, con ramificaciones ocasionales. Los datos del análisis elemental, número de enlaces dobles por átomo de carbono y la conocida capacidad de las sustancias húmicas para formar quelatos y fijar el amoníaco, le hicieron sugerir que la estructura de las sustancias húmicas es básicamente un monómero poli-heterocíclico, consistente en la condensación de alfa-alfa prima unidades gamma-pirona agrupadas en cadena por puentes metileno en la posición 2,6. Las unidades fenólicas y aminoácidas se adaptan a la estructura central en la forma que se presentan en la figura 16. Esta hipótesis es semejante a la de Swaby y Ladd, pero con la modificación de la estructura de la unidad central.

La principal objeción a esta hipótesis es que un polímero consistente de unidades 4-pirona no ha sido nunca observado entre sustancias sintetizadas microbiológicamente, salvo en el ácido kójico, producido por fermentación de hidratos de carbono (99).

(97) Swaby, R. J. y Ladd, J. N.—Vid (2) infra 49, 153-157.

(98) Felbeck, G. T.—Jr. vid loc. cit. infra 37.

(99) Beélik, A.—*Adv. in Carbohydrate chemistry*, Academic Press. 11 (1956), 145-183.

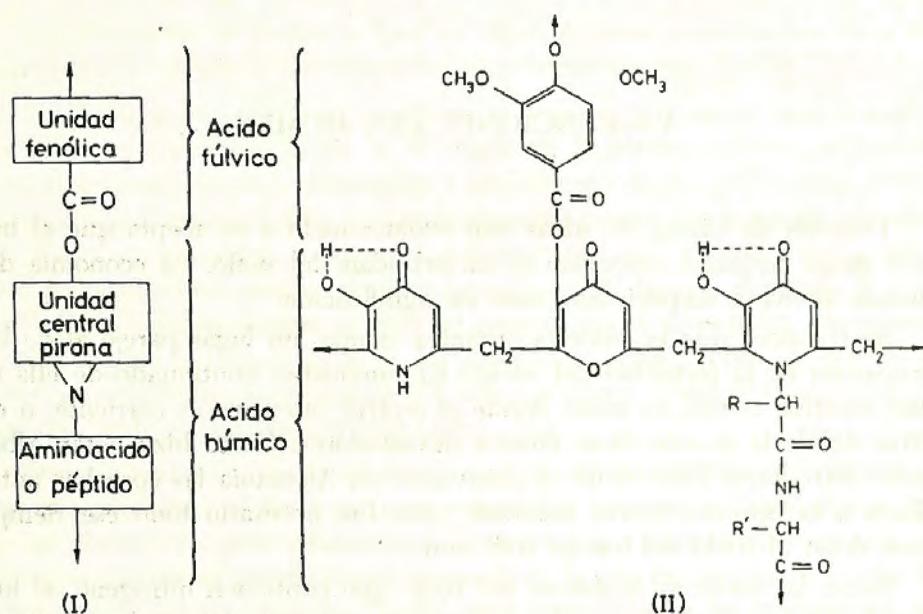


Fig. 16

En los últimos quince años se ha conseguido un aumento importante en el conocimiento del humus, debido principalmente al uso de nuevas técnicas en la separación y caracterización de los productos de degradación.

Actualmente, parece claro que al menos una parte de las sustancias húmicas son consecuencia de la actividad microbiana, con independencia de los materiales orgánicos aportados al suelo, excepto como fuentes principales de carbono y energía. Por ello, se presenta como muy esperanzadora la prosecución de los estudios de compuestos producidos por especies microbianas, en medios definidos.

Es evidente el carácter heteropolímero de las sustancias húmicas. Y dado que el número de agrupaciones posibles es prácticamente infinito, no resulta aceptable la idea de asignar a determinadas sustancias, como la lignina, la exclusividad en la formación del humus. Igualmente, los términos nominativos —“ácido húmico”, “fúlvico”— se vienen sustituyendo por el más genérico de “sustancias húmicas” de acuerdo con la realidad, ya que, como se aprecia en este trabajo, son numerosos los casos de concordancia en las propiedades generales sin una identidad estructural completa.

Con toda probabilidad, el futuro próximo conducirá a resultados muy concluyentes en este asunto.

## V.—FUNCIONES DEL HUMUS

Después de Liebig las ideas han evolucionado y se acepta que el humus juega un papel específico en la fertilidad del suelo. La economía del humus vuelve a adquirir hoy toda su significación.

Se reconoce que la materia orgánica ocupa un lugar parejo al de los nutrientes en la fertilidad del suelo. El suministro continuado de ella es una cuestión crítica en zonas donde el cultivo intensivo es corriente, o en otras donde la erosión tiene efectos devastadores. Como hizo notar Albareda (100), hasta 1928-30 no se obtuvieron en Alemania las cosechas anteriores a la primera guerra mundial, pues fue necesario todo ese tiempo para dotar al suelo del humus suficiente.

Entre las materias orgánicas del suelo que contienen nitrógeno, el humus ocupa el primer lugar. La utilización mundial del nitrógeno industrial es de unos 10 millones de Tms., mientras que la producción de alimentos y fibras requiere más de 250. De aquí que el humus siga siendo el suministrador más importante del nitrógeno demandado por las cosechas del mundo (101).

Es interesante observar que cuanto mayores cantidades de fertilizantes inorgánicos se usan, la materia orgánica del suelo sigue siendo de interés agrícola, debido a su efecto de aumentar los rendimientos. Ello no se explica por el contenido de nutrientes, sino por su influencia en:

- a) *tipo de estructura del suelo* y en consecuencia desarrollo radical y capacidad de retención de agua;
- b)  *fijación de nitrógeno atmosférico* por microorganismos y vía fotoquímica;
- c) *protección contra la erosión*;
- d)  *suministro de energía* a los microorganismos que efectúan el ciclo dinámico del suelo;
- e) *aporte de nutrientes* a la planta, directa o indirectamente;
- f) *acción compensadora de equilibrios anómalos* entre aniones y cationes en la solución del suelo;
- g) *capacidad de cambio iónico*; es considerablemente superior a la más alta de arcillas;

(100) Albareda, J. M.—*Origen y formación del Humus*.—C. S. I. C. Monografías de Ciencia Moderna. 4 (1945), 86.

(101) Dhar, N. R.—*Anal. Edaf. y Agrobiol.* XXVI (1967), 89-130.

h) *formación de quelatos* que en algunos casos poseen constantes de estabilidad análogos a los obtenidos sintéticamente.

También se ha puesto de manifiesto recientemente que el humus muestra acciones específicas sobre la fisiología de la planta, a saber: a) *acción rizógena*, favoreciendo la formación y alojamiento de las raíces (102), (103); b) *acción estimulante* (104), que se traduce en mayor absorción de nutrientes. Estos fenómenos se reflejan en aumentos del crecimiento y de la cosecha. El mecanismo puede relacionarse con: a) el humus aumenta la permeabilidad celular, lo que acelera el paso de los nutrientes a las raíces; b) actúa sobre el metabolismo de los glúcidos y prótidos, por su influencia sobre las reacciones enzimáticas. En estas acciones fisiológicas intervienen especialmente los grupos quinona (105).

Otras investigaciones (106), (107) han permitido establecer firmemente qué componentes del humus tienen capacidad para estimular el desarrollo de las plantas. La gran influencia de las sustancias fisiológicamente activas del mismo sobre el metabolismo general de la planta, se manifiesta en la intensificación de la absorción de  $O_2$ , por activación de los enzimas del ciclo respiratorio; el aumento en la cantidad de mono y diazúcares y de albúmina en la cosecha. Según Hernando (108), los grupos fenólicos de las sustancias húmicas actúan principalmente sobre los procesos respiratorios. El desarrollo de la planta depende del equilibrio respiración-fotosíntesis, y cualquier desplazamiento en él reduce el desarrollo vegetal.

Experimentos realizados por importantes Centros de Investigación (109) muestran que anualmente se destruye no menos de la quinceava parte del humus existente en el suelo. Urge, pues, la aplicación de materiales susceptibles de experimentar la humificación, no sólo para influir en el estado físico del suelo y aportar elementos nutritivos, sino también como fuente energética.

Un buen manejo del suelo ha de tratar de coordinar sus condiciones físicas y químicas mediante la adición de materiales orgánicos y el control de las pérdidas por actividad biológica, en forma tal que puedan obtenerse buenas cosechas sin reducir el contenido de humus. Lo contrario no sería económico ni científico.

(102) Niklewski, D.—Ann. Agron. 3 (1931), 337-345.

(103) Flaig, W., Otto, H., Kuster, E. y Reinemund, K.—Landb. Tidjeh 66 (1954) 365-374.

(104) Chaminade, R.—Ann. Agron 1 (1952), 95-104.

(105) Ruiz Amil, M. y Flaig, W.—Anal. Edaf. y Agrob. 19 (1960) 1.

(106) Sladky, Z.—Biol. Plant 1 (2) (1959), 142-150.

(107) Chaminade, R.—Vid (93) loc. cit. infra 45, 35-47.

(108) Hernando, V.—Vid (5), infra 6, 805-850.

(109) Rothamsted Experimental Station. Inglaterra (Memorias).

## VI.—LA MATERIA ORGANICA EN EL SURESTE ESPAÑOL

Los suelos del Sureste español presentan, en líneas generales, contenidos elevados en carbonatos, lo que unido a su peculiar climatología (de carácter árido y semiárido), hace que por su actividad microbiana y la intensidad de los procesos puramente químicos o biológicos, se acelere el proceso destructor de la materia orgánica; como consecuencia de ello, predominan los porcentajes bajos y muy bajos, según se ha comprobado experimentalmente a lo largo de 15 años sobre más de 15.000 muestras de suelo tomadas en el ámbito regional (110) Y así, el 51% de las muestras consideradas presentan contenidos de materia orgánica total, bajos o muy bajos (inferiores a 1'6%), mientras que el 22'2% pueden considerarse medios (entre 1'6 y 2'4%). El resto, 26'8%, presentan valores elevados, superiores al 2'4% superando el 4'0% en muy contadas ocasiones.

Estudios realizados en el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura (111) muestran que la relación carbono/nitrógeno está relacionada con la textura de las muestras analizadas, disminuyendo al pasar de suelos arcillosos a arenosos. También varía dicha relación con la profundidad, apreciándose una clara tendencia a la disminución en suelos vírgenes y una homogeneización en suelos cultivados. Dentro de cada tipo de textura, la relación carbono/nitrógeno disminuye con el aumento de carbonato cálcico activo de los suelos.

Finalmente, como es sabido, las deficiencias frecuentes de hierro y manganeso, limitan el desarrollo y productividad de las plantaciones, particularmente de frutales. Nuestras investigaciones (112) utilizando técnicas de radioisotopía en columnas de suelo, han mostrado que el aporte de materia orgánica en forma de estiércoles alivia estos efectos perjudiciales, facilitando la movilización de ambos oligoelementos. La fracción húmica más eficaz ha resultado ser la de ácidos fúlvicos, con efectos más marcados sobre manganeso.

De todo ello se deduce que las características óptimas a reunir por un material orgánico, para fertilización de suelos calizos, son:

(110) Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura. C. E. B. A. S. Memorias.

(111) C. E. B. A. S. Estudio edafológico y agrobiológico de la provincia de Murcia.

(112) Costa, F., Lax, A., Ortín, N., del Val, M., de la Cruz, F., Carpena, O. y Cellini, R. F.—*Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies*. Viena. (1968), 433-452.

- bajo contenido salino,
- alto contenido en materia orgánica extraíble,
- bajo pH en sus extractos
- elevado porcentaje de ácidos fúlvicos.

*Quisiera terminar esta ya larga exposición refiriéndome de nuevo a vosotros, alumnos de Licenciatura y Doctorado, y más particularmente a los de mi querida Facultad.*

*Acabamos de examinar un dilatado proceso científico en el que, junto a descubrimientos importantes, siguen apreciándose lagunas, que sólo podrán ser cubiertas si el esfuerzo inmenso realizado se continúa por la nueva generación que vosotros representáis. Aquí, una vez más, son de plena actualidad las ideas plasmadas magistralmente por Cajal en sus célebres "Reglas y Consejos".*

*Oppenheimer ha comparado la Ciencia a un palacio inacabado que se amplía continuamente. Pero el edificio científico crece en virtud de la acción combinada y perseverante de muchos hombres llenos de laboriosidad y de humildad. El gran Newton fue humilde al reconocer que había ido más lejos que otros, por haberse apoyado en los que le precedieron.*

*El cultivo de la Ciencia exige vocación, una vocación de superior categoría, como acaba de recordar el Prof. Lora Tamayo (113), pero que esté asistida de amor al trabajo, a la verdad y, por encima de todo, de ilusión.*

*La ilusión es signo de juventud. No me resisto a leerlos textualmente unas palabras de Unamuno:*

*"No conocerán nuestros jóvenes al Príncipe de juventud, en torno al cual se unan para el asalto de la fortaleza que guarda el misterio de mañana, del eterno mañana, mientras no sepan desearlo, mientras no sepan quererlo" (114).*

*Estoy seguro que muchos de vosotros, en plazo breve, impregnados de esa ilusión, podréis sentirlos aludidos por estas frases con que concluyo, pronunciadas por S. S. Pablo VI (115), en ocasión memorable:*

*"Hacer la tierra fecunda, hacerla producir pan para todos sus habitantes, luchar contra la esterilidad de las zonas desérticas, multiplicar los frutos de los cultivos agrícolas, hacer posible la victoria sobre el hambre, que aflige a poblaciones enteras, dar subsistencia a generaciones hermanas sin cesar crecientes; he aquí vuestra conquista, vuestro arte, vuestra misión, vuestra corona".*

*He dicho.*

(113) Lora Tamayo, M.—*Un clima para la Ciencia*. Ed. Gredos <sup>1</sup>(1969), 14.

(114) Unamuno, M.—*Almas de jóvenes*. Ed. Espasa Calpe, S. A. <sup>4</sup>(1968), 26.

(115) Pablo VI.—Vid loc. cit. infra 6, LII.

- esta categoría es...
- esta categoría es...
- esta categoría es...
- esta categoría es...

El presente trabajo tiene como objeto principal exponer los resultados de una investigación que se ha desarrollado en el seno de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales de la Universidad de Buenos Aires, durante el curso 1960-1961. El estudio se ha centrado en el análisis de las instituciones jurídicas que forman parte del derecho positivo argentino, con especial énfasis en el estudio de las normas que regulan el funcionamiento de los órganos del Poder Judicial. Para ello se ha recurrido a un método de investigación que consiste en el análisis de los textos legales, de los comentarios de los autores y de la doctrina que se ha desarrollado al respecto. El estudio se ha dividido en tres partes: en la primera se exponen los fundamentos de la teoría de las instituciones jurídicas; en la segunda se analizan las normas que regulan el funcionamiento de los órganos del Poder Judicial; y en la tercera se exponen las conclusiones a las que se ha llegado. El estudio se ha desarrollado en el seno de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales de la Universidad de Buenos Aires, durante el curso 1960-1961. El estudio se ha centrado en el análisis de las instituciones jurídicas que forman parte del derecho positivo argentino, con especial énfasis en el estudio de las normas que regulan el funcionamiento de los órganos del Poder Judicial. Para ello se ha recurrido a un método de investigación que consiste en el análisis de los textos legales, de los comentarios de los autores y de la doctrina que se ha desarrollado al respecto. El estudio se ha dividido en tres partes: en la primera se exponen los fundamentos de la teoría de las instituciones jurídicas; en la segunda se analizan las normas que regulan el funcionamiento de los órganos del Poder Judicial; y en la tercera se exponen las conclusiones a las que se ha llegado.

1. Véase, en este sentido, el artículo de J. G. Rodríguez Cordero, "El problema de la institución jurídica", *Revista de Derecho*, t. 1, n.º 1, p. 1-10.

APORTACION ESPAÑOLA AL CONOCIMIENTO DEL  
HUMUS (1954-1969) (\*)

- “Influencia de la vegetación en la composición del humus”  
Albareda, J. M.—Martín, N.—Claver, M.  
Anal. Edafol. *XIII*, 859-864 (1954).
- “Sobre la determinación de materia orgánica en suelos”  
Lachica, L. M.—Montesinos, R.  
Anal. Edafol. *XX*, 167-175 (1961).
- “Estudio térmico diferencial y termogravimétrico de sustancias húmicas”  
Acle, J. A.—Sánchez Camazano, M.  
Anal. Edafol. *XXII*, 647-656 (1963).
- “Bestimmung der funktionellen Gruppen von Huminstoffen”  
Martín Martínez, F.—Dubach, P.—Mehta, N. C.—Deuel, H.  
*Z. Pflanz. Düng. Bodenk.* *103* (1963).
- “Productos obtenidos en la degradación de la materia húmica de suelos calizos andaluces”  
Martín Martínez, F.  
Anal. Edafol. *XXIII*, 336-340 (1964).
- “Contribución a la caracterización química de las formas del humus”  
Gutián Ojea, F.  
Anal. Edafol. *XXIII*, 521-531 (1964).
- “Chemical investigations on soil humic substances”  
Dubach, P. — Mehta, N. C. — Jakab, T. — Martín Martínez, F.—  
Roulet, N.  
*Geochimica et Cosmochimica Acta*, *28* (1964).
- “Productos obtenidos en la degradación de la materia húmica de suelos calizos andaluces.—II y III”  
Martín Martínez, F.  
Anal. Edafol. *XXIII*, 705-714, 715-720 (1964).

(\*) Esta relación de trabajos, independiente de los citados en el texto, no pretende ser exhaustiva.

- “El humus de los suelos forestales españoles.—I, II y III”  
Albareda, J. M.—Velasco, F.  
Anal. Edafol. XXIV, 1-22, 23-38, 39-50 (1965).
- “Presencia de compuestos fenólicos libres en tipos de suelos distintos”  
Martín Martínez, F.—De Petre, A. A.  
Anal. Edafol. XXIV, 633-642 (1965).
- “Investigación sobre la materia húmica del suelo. Determinación de hidrógeno activo con diborano”  
Martín Martínez, F.  
An. R. Sdad. Esp. Fis. Quím. LXI, 6 (1965).
- “Estudio de dos fracciones de ácidos fúlvicos de suelos podsólicos”  
Martín Martínez, F.  
Anal. Edafol. XXIV, 7-8 (1965).
- “Estudio de los cambios experimentados en el complejo adsorbente y naturaleza de las sustancias húmicas de un suelo de bosque de *Quercus ilex*, *Quercus coccifera* y *Juniperus thurifera*, por el cultivo”  
Velasco, F.—Albareda, J. M.  
Anal. Edafol. XXV, 1-8 (1966).
- “Modificación del método de Bel'chicova para la determinación de las propiedades ópticas y el umbral de coagulación de los ácidos húmicos”  
Velasco, F.  
Anal. Edafol. XXV, 367-370 (1966).
- “Reductive cleavage of humic acids with sodium amalgam”  
Méndez, J.—Stevenson, F. J.  
Soil Science, 102, 85-93 (1966).
- “Caracterización de la naturaleza de los ácidos húmicos de diversos suelos forestales pirenaicos”  
Velasco, F.  
Anal. Edafol. XXV, 521-528 (1966).
- “Modificaciones de la lignina y formación de material húmico en el tracto digestivo de los rumiantes”  
Zorita, E.—Suárez, A.—Calvo, M. L.  
Anal. Edafol. XXVI, 273-292 (1967).
- “Fraccionamiento de la materia orgánica del suelo con pirofosfato-sulfato sódico”  
Carballos, T.—Gutián Ojea, F.  
Anal. Edafol. XXVI, 1.143-1.146 (1967).

- “Quelatos y agentes quelantes en agricultura”  
Aguilar, A.—Lachica, M.  
*Anal. Edafol. XXVI*, 1.295-1.314 (1967).
- “Factores en la reducción degradativa de ácidos húmicos”  
Méndez, J.  
*Anal. Edafol. XXVI*, 1.379-1.384 (1967).
- “Reductive cleavage products of soil humic acids”.  
Stevenson, F. J.—Méndez, J.  
*Soil Science*, 103, 383-388 (1967).
- “Fraktionierung durch Dialyse von Huminstoffen eines Podsoles”  
Martín Martínez, F.  
*Z. Pflanz. Düng. Bodenk.* 116, 2 (1967).
- “Diferencias entre las acciones del ácido húmico extraído de un estiércol y el extraído de una turba sobre las plantas de maíz”  
Carlos Ortega, B.—Hernando, V.—Sánchez Conde, M. P.  
*Isotopes and Radiation in Soil Organic-Matter Studies. I.A.E.A. Viena*, 541-553 (1968).
- “Fraccionamiento de la materia orgánica en suelos de Andalucía occidental.—  
I. Suelos de Vega y tierras negras andaluzas”  
Romero Díaz, R.—Martín Martínez, F.  
*Agrochimica*, XIII, 6, 513-519 (1969).

Quelton y agentes quelantes en agricultura  
 Quelton, A. - Lachica, M.  
 Anal. Edafol. XXV, 1:202-211 (1967)

Factores en la redistribución de ácidos húmicos durante el crecimiento  
 Mendez, A.  
 Anal. Edafol. XXV, 1:170-184 (1967)

Reproductive characteristics of soil humic acids in a soil  
 Stevenson, F. J. - Mendez, A.  
 Soil Science, 103:383-388 (1967)

Fraccionamiento de ácidos húmicos con huminatos en el suelo  
 Martín Martínez, F.  
 N. Folio. 1969, Bol. Inst. 1:1-2 (1967)

Diferencias entre las acciones del ácido húmico extraído de un terreno y  
 el extraído de una turba sobre las plantas de maíz  
 Casas Gáratea, B. - Hernández, V. - Sánchez Cordero, M. P. - de la  
 C. Botany and Husbandry of Soil Organic Matter. I. A. R. C. 1968  
 241-251 (1968)

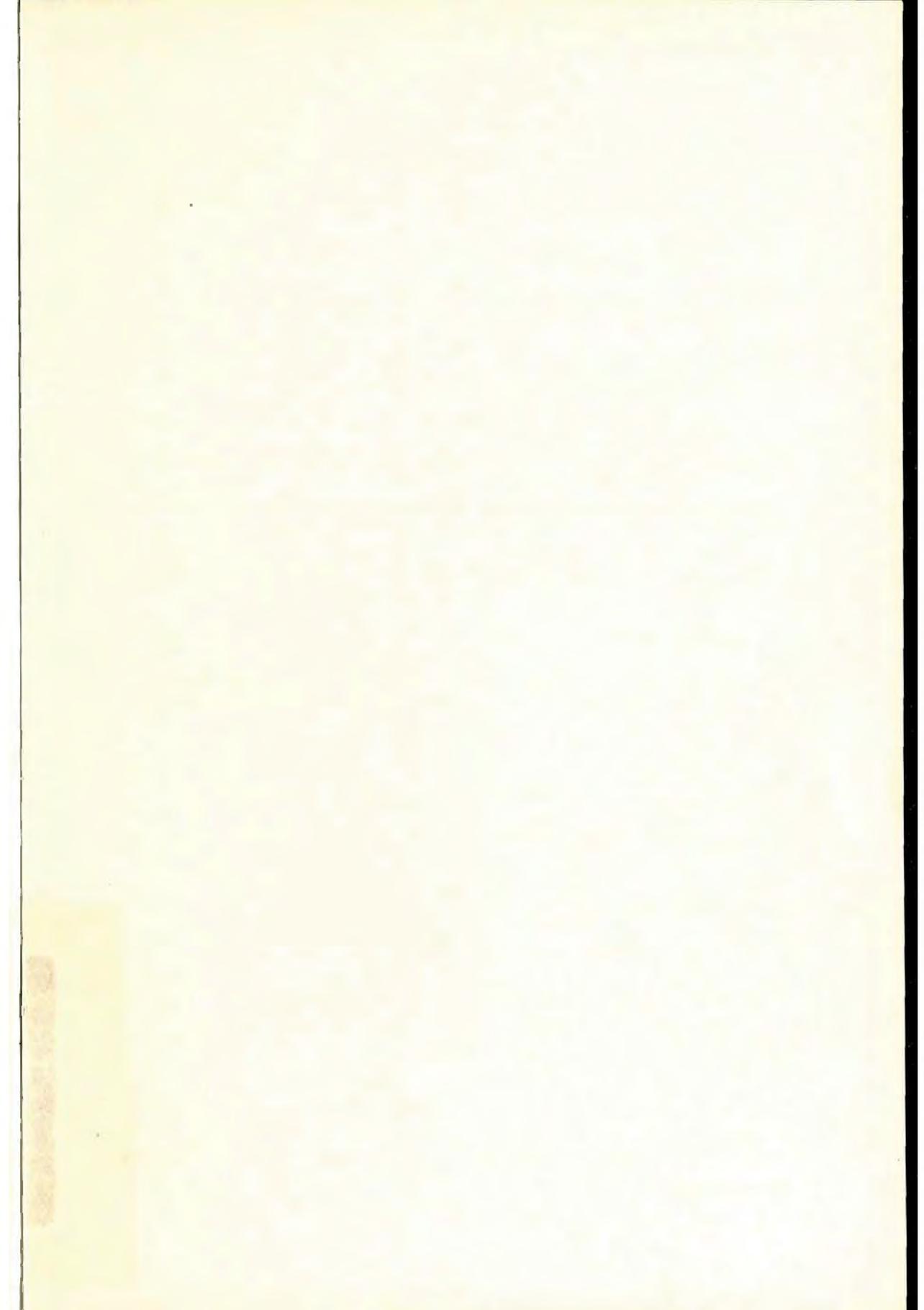
Fraccionamiento de la materia orgánica en suelos de Andalucía occidental  
 I. Suelos de vegas y tierras negras andaluzas  
 Martín Martínez, F. - Casas Gáratea, B. - Sánchez Cordero, M. P. - de la  
 Agronomía, VII, 6:515-519 (1966)

Modificación de las características de los ácidos húmicos durante el  
 crecimiento de las plantas  
 Martín Martínez, F.  
 Soil Science, 103:383-388 (1967)

Características de los ácidos húmicos en los suelos de Andalucía occidental  
 Martín Martínez, F.  
 Anal. Edafol. XXV, 1:170-184 (1967)

Modificación de las características de los ácidos húmicos durante el  
 crecimiento de las plantas  
 Martín Martínez, F. - Casas Gáratea, B. - Sánchez Cordero, M. P. - de la  
 Anal. Edafol. XXV, 1:170-184 (1967)

Fraccionamiento de la materia orgánica en suelos de Andalucía occidental  
 I. Suelos de vegas y tierras negras andaluzas  
 Martín Martínez, F. - Casas Gáratea, B. - Sánchez Cordero, M. P. - de la  
 Agronomía, VII, 6:515-519 (1966)



Nogués-Murcia, Platería. 39-1969

Depósito Legal MU. Sep. 17-1958

UN  
Fa