

## CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE Y DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS EN SUELO ACONDICIONADO CON LODO RESIDUAL FRESCO O COMPOSTADO

Rocío VACA PAULÍN<sup>1</sup>, Jorge LUGO DE LA FUENTE<sup>1</sup> y María Vicenta ESTELLER ALBERICH<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Edafología y Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario No. 100, Toluca 50000 Edo. de México, México; correo electrónico rvp@uaemex.mx

<sup>2</sup>Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), Universidad Autónoma del Estado de México, Instituto Literario No. 100, Toluca 50000 Edo. de México, México

*(Recibido octubre 2005, aceptado marzo 2006)*

Palabras clave: espectroscopía de infrarrojo, biosólidos, materia orgánica soluble, ácidos húmicos

### RESUMEN

El estudio de la aplicación de biosólidos, tales como lodo residual y composta, se hace necesario debido al impacto en la calidad de la materia orgánica del suelo. Se utilizaron lodos residuales de origen municipal (LRF) y su composta (LRC), el lodo residual se mezcló con rastrojo de maíz (*Zea mays* L.) y se hizo una composta a 55 °C por 35 días), de muestras de suelo agrícola bajo condiciones de laboratorio en dosis equivalentes a 0 y 200 Mg ha<sup>-1</sup>, para determinar los cambios en la materia orgánica soluble (MOS) y en los ácidos húmicos del suelo (AH) por medio de espectrofotometría visible y espectroscopia de infrarrojo (IR); asimismo se evaluaron la mineralización y la cinética del carbono a través de la respiración microbiana. La relación E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> y las densidades ópticas relativas de los AH del suelo tratado con lodo residual (S-LRF) y con composta (S-LRC) mostraron que S-LRC presentó mayor grado de condensación de compuestos aromáticos; mientras que S-LRF tuvo mayor proporción de estructuras alifáticas. Los espectros de IR de S-LRF mostraron aumento en el contenido de polisacáridos, estructuras de tipo lignina, péptidos y grupos hidroxilo en la MOS, así como de compuestos alifáticos tanto en la MOS como en los AH; mientras que en S-LRC se incrementó el contenido de alcoholes alifáticos en los AH. Por otro lado, S-LRC presentó las constantes de mineralización y cinética del carbono más bajas.

Key words: infrared spectroscopy, biosolids, dissolved organic matter, humic acids

### ABSTRACT

The study of the potential use of biosolids, such as sewage sludge and compost, is a concern because of their effects on the soil organic matter and its quality. Sewage sludge (LRF) and composted sewage sludge (LRC) (sewage sludge was mixed with corn (*Zea mays* L.) stalks and composted at 55 °C for 35 days), were added to samples from agricultural soil under laboratory conditions, at rates of 0 and 200 Mg ha<sup>-1</sup>, to determine the changes in dissolved organic matter (MOS) and humic acids (AH) using visible spectrophotometry and infrared spectroscopy (IR). Mineralization and carbon kinetics were calculated through microbial respiration. The E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> ratio and the

relative optical densities of AH of soil-sewage sludge (S-LRF) and soil-compost (S-LRC) mixtures showed a higher degree of condensation of the aromatic constituents in S-LRC, whereas relatively large proportions of aliphatic structures were observed in S-LRF. The IR spectra exhibited an increase content of polysaccharides, peptides, lignins and hydroxyl groups in the MOS and aliphatics structures in the MOS and AH in S-LRF, whereas the addition of LRC increased the contents of aliphatics alcohols in the AH. By the other hand, the mineralization and kinetics carbon constants of S-LRC were the lower.

## INTRODUCCIÓN

El reciclar residuos orgánicos en la agricultura es un método que facilita su eliminación y proporciona una fuente de materia orgánica (MO) para el suelo, que depende de las características de los residuos (Petruselli 1989). La aplicación de lodos residuales a suelos agrícolas es una práctica extendida debido a los altos costos de los fertilizantes además de que proveen nutrimentos menores a las plantas (boro, cobre, hierro, magnesio, azufre y zinc), son una fuente de N y P (Oberhaster 1991) y mejoran la estructura y la capacidad de retención de agua del suelo (Scott y Ahlstrom 1985, Hue *et al.* 1988). Asimismo, proveen sitios de unión específica en los cuales es difícil que los metales se intercambien con la solución del suelo siempre y cuando no se exceda un valor de concentración (Gao *et al.* 2003). La presencia de altas concentraciones de metales (zinc, cobre, níquel, cadmio y plomo) en los lodos residuales son un factor limitante para su uso en tierras de cultivo, ya que estos elementos puede acumularse en las plantas disminuyendo su productividad (Alberici *et al.* 1989).

Es frecuente que los lodos residuales se sometan a procesos de composteo antes de aplicarlos al suelo, ya que así se reduce el riesgo de diseminación de organismos patógenos y se forma un producto aceptable para la agricultura (Bernal *et al.* 1998). El composteo es una transformación orgánica hacia un material homogéneo y biológicamente estable que actúa como fuente de lenta liberación de nutrimentos para las plantas (Sullivan *et al.* 2002). La transformación de los lodos residuales a través de este proceso causa la degradación de compuestos orgánicos lábiles durante la primera etapa (Bernal *et al.* 1998). Diversas investigaciones han mostrado que el composteo modifica la composición y las características de la materia orgánica soluble (MOS) de los residuos así como la actividad de la microbiota del sustrato (Baziramakenga y Simard 1998, Zhou y Wong 2001). La respiración microbiana se ha utilizado para determinar la actividad biológica del suelo, sobre todo para conocer los procesos de mineralización y la cinética

del carbono (Jenkinson y Ladd 1981, Alef y Nannipieri 1995). La MOS desempeña un papel fundamental en la movilidad y en el transporte de contaminantes y nutrimentos; sin embargo, hay pocos estudios acerca de los cambios que se producen en la calidad de la MOS de los lodos residuales por el composteo (Bautista *et al.* 2000, Vaca *et al.* 2006) así como de las modificaciones que se producen en la MOS, en los ácidos húmicos (AH) y en la respiración microbiana de suelos acondicionados con lodos residuales y composta de los mismos. Así, el objetivo de esta investigación fue evaluar los cambios producidos, por el proceso de composteo, en las características de la MOS de lodos residuales municipales; así como de los cambios producidos en la MOS, los AH, la mineralización y la cinética del carbono del suelo por la adición de lodos residuales o composta de lodos residuales.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestreo

Las muestras de suelo fueron colectadas en el Valle de Toluca (México central), a los 19°23'15" latitud norte, 99°42'53" longitud oeste y 2590 msnm (CETENAL 1976). Las muestras de suelo fueron tomadas en la superficie, de 0 a 20 cm de profundidad en el horizonte Ap de un Phaeozem háplico (CETENAL 1976). Los lodos residuales (LRF) se obtuvieron de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales Toluca Norte perteneciente a la Operadora de Ecosistemas S.A. de C.V.

La composta (LRC) se realizó mezclando parte de LRF con rastrojo de maíz (*Zea mays* L.) a 55 °C por 35 días en pila estática bajo condiciones aerobias para eliminar a los organismos patógenos y descomponer las sustancias fitotóxicas (Ramonet *et al.* 1998).

### Diseño experimental

Se prepararon mezclas de suelo con lodo residual (S-LRF) y suelo con composta de lodo residual (S-LRC) en una relación 150 g suelo (p.s., peso seco):

30 g lodo residual ó composta p.s. (equivalente a 200 Mg ha<sup>-1</sup> de LRF ó LRC; p.s); las cuales fueron incubadas a 29 ± 2 °C con agitación continua (175 rpm) a través de una agitadora mecánica horizontal Lab-Line mod. 3540 (Lab-Line, Melrose Park, IL, EUA) por diez días (Dudley *et al.* 1987, Vulkan *et al.* 2002). Cada segundo día se restauró el contenido de humedad al 100 % de la capacidad de campo.

Todas las muestras (suelo, LRF, LRC, S-LRF, S-LRC) fueron desecadas a temperatura ambiente, tamizadas, homogeneizadas (< 2 mm) y almacenadas en bolsas de plástico a temperatura ambiente, para su posterior análisis. Los análisis químicos se hicieron por duplicado.

### Análisis químicos

Se determinó el pH en agua en una relación suelo:solución 1:2.5 (peso/volumen; p/v) (McLean, 1982). Conductividad eléctrica por el método del extracto acuoso, suelo:agua 1:1 (Primo y Carrasco, 1973). Porcentaje de materia orgánica (MO) por el método de Walkley y Black modificado (1947). Carbono total (C) dividiendo el porcentaje de MO por 1.724 (Walkley y Black 1947). Capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método de acetato de amonio (Chapman 1965) y nitrógeno total (N) por el método de digestión-destilación de Kjeldhal (Bremmer 1996).

Se hicieron digestiones ácidas para el caso del suelo, LRF y LRC utilizando agua regia (HNO<sub>3</sub> – HCl) 4:1 v/v en placa caliente, las soluciones fueron analizadas para Cu, Cd, Pb y Zn mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS), Perkin Elmer mod. 3110 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA). Para la determinación de Cd y Pb, las lecturas en el AAS se hicieron con esfera de impacto y corrección de fondo, para el Cu con esfera de impacto y sin corrección de fondo; mientras que para el Zn con “spoiler” y sin corrección de fondo. Para todos los metales se determinaron los límites de detección y cuantificación y se empleó un blanco (digestión sin muestra de suelo) como testigo de calidad de los resultados. Tanto el blanco como los estándares de los metales analizados fueron preparados en la misma matriz usada en la digestión.

### Extracción y caracterización de la materia orgánica soluble y de los ácidos húmicos

La espectroscopia de infrarrojo (IRS) permite identificar cualitativamente distintos grupos funcionales del material en estudio; la intensidad y la posición del pico máximo en el espectro IR de las bandas obtenidas dan una idea de la estructura de los constituyentes de

las sustancias complejas (Stepanov 1974).

La materia orgánica soluble se extrajo de todas las muestras, con agua bi-destilada en una relación sólido:solución 1:4 (p/v; p.s), agitando continuamente a 300 rpm a temperatura ambiente por 4 h. Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 15,700 g por 35 min y el sobrenadante se filtró con papel Whatman No. 40. Los filtrados fueron dializados con agua destilada hasta no detectar sales en el medio (prueba realizada con AgNO<sub>3</sub>). Las soluciones dializadas se secaron en cajas de Petri a 40 °C. El residuo obtenido fue considerado como la MOS (Almendros *et al.* 1990).

Los ácidos húmicos fueron obtenidos del suelo, S-LRF y S-LRC después de la extracción de la MOS, el residuo fue extraído con Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.1 M y NaOH 0.1 M (Duchaufour y Jacquin 1975). El sobrenadante alcalino fue separado del residuo por centrifugación a 15,700 g durante 45 min, acidificado a pH 1.0 con HCl y se dejó reposar por 24 h para permitir la coagulación de los AH. La purificación de los AH se realizó tras redisolución del precipitado con NaOH 0.5 M, centrifugando a 43,500 g (para eliminar arcillas). Los ácidos húmicos se reprecipitaron con HCl–HF 1 N, se dializaron contra agua destilada y fueron desecados a 40 °C (Schnitzer y Khan 1972, Almendros *et al.* 1990).

A partir de las soluciones dializadas de la MOS y de los AH se determinaron los valores de densidad óptica a 465 nm (E<sub>4</sub>) y 665 nm (E<sub>6</sub>) mediante un espectrofotómetro Spectronic 20D (Milton Roy, Rochester, NY, U.S.A.) para obtener la relación E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> (Sato y Kumada 1967). La relación E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> de las densidades ópticas es usada para la caracterización de este material y es independiente de la concentración de los materiales húmicos, pero varía entre los diferentes tipos de suelo; esta relación también es usada como índice de humificación (Stevenson 1982).

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo (IR) de la MOS y de los AH a través de espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (Bruker, Tensor 27, Billerica, MA, EUA) en un intervalo de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, elaborando pastillas con 2 mg de la muestra y 200 mg de KBr anhidro desecados a 60 °C (Almendros *et al.* 1990).

### Coefficiente y cinética de mineralización del carbono

Se cuantificó la producción de CO<sub>2</sub> durante 16 días de acuerdo con Alef y Nannipieri (1995) para calcular el coeficiente de mineralización del carbono de la materia orgánica (CO<sub>2</sub>/C) (Guitian y Carballas 1976).

La cinética de mineralización ( $K$ ) del carbono se calculó basándose en la velocidad a la que se reduce la proporción del carbono que permanece en el suelo o carbono residual (Stanford y Smith 1972, Gil *et al.* 1992):

$$C \text{ residual} = [(C_t - C_m) / C_t] \times 100$$

donde  $C_t$  es el carbono total inicial y  $C_m$  el carbono de mineralización. Se considera que el proceso sigue una cinética de primer orden, según la ecuación (Gil *et al.* 1992):

$$dc/dt = -K c$$

donde  $c$  es el carbono mineralizado,  $K$  es la constante de velocidad y  $t$  el tiempo.

### Análisis estadístico

Se calculó el error estándar para los parámetros químicos y los coeficientes de correlación de *Pearson* ( $r$ ) entre los valores del logaritmo del C-residual y el tiempo ( $\alpha = 0.05$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Cambios químicos en el suelo

De acuerdo con las concentraciones máximas permitidas de metales pesados, reportadas por los estándares mexicanos (PROY-NOM-004-ECOL-2001), para la disposición final de lodos residuales y biosólidos, tanto LRF como LRC fueron considerados como excelentes para su uso en suelos agrícolas (**Cuadro I**).

La adición de LRF y LRC al suelo triplicó el porcentaje de nitrógeno y de la MO en 3.8 veces para S-LRF y 5.3 veces para S-LRC (**Cuadro II**).

La disminución en el contenido de C de LRC respecto a LRF (**Cuadro II**) fue debido a la mineraliza-

**CUADRO I.** VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS Y CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELO, LODO RESIDUAL Y COMPOSTA

| Metal | Valor máximo permitido (mg kg <sup>-1</sup> ) |           | Concentración de metales (mg kg <sup>-1</sup> ) |                |
|-------|-----------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------|----------------|
|       | Lodo residual <sup>a</sup><br>Bueno           | Excelente | LRF                                             | LRC            |
| Pb    | 840                                           | 300       | 78.7 ± 1.08                                     | 112.4 ± 1.20   |
| Zn    | 7 500                                         | 2 800     | 1 094.0 ± 1.53                                  | 1 004.0 ± 1.54 |
| Cu    | 4 300                                         | 1 500     | 352.2 ± 0.26                                    | 382.3 ± 0.16   |
| Cd    | 85                                            | 39        | 31.7 ± 0.04                                     | nd             |

<sup>a</sup> PROY-NOM-004-ECOL-2001; LRF, lodo residual; LRC, composta; nd, no detectable. Promedio ± error estándar  
Límite de detección (mg kg<sup>-1</sup>): Pb, 9.99; Zn, 0.80; Cu, 4.59; Cd, 1.50.

ción microbiológica del carbono y su subsiguiente liberación como CO<sub>2</sub> (Baziramakenga y Simard 1998). La transformación aeróbica de LRF a través del composteo produce la degradación de los compuestos orgánicos lábiles, dando lugar a una MO biológicamente estable. El carbono que permanece después de la fase biooxidante del composteo es relativamente resistente a la degradación microbiológica (Bernal *et al.* 1998).

La CIC por la aplicación de los lodos, tanto frescos como compostados aumentó en 44 % para S-LRF y 64 % para S-LRC.

### Caracterización de la materia orgánica soluble

La materia orgánica soluble de LRC mostró una relación  $E_4/E_6$  más baja (1.95) respecto a LRF (2.17) mientras que el suelo presentó el valor más alto (3.19).

La magnitud del valor  $E_4/E_6$  está relacionada con el grado de polimerización de las estructuras macromoleculares (Chen *et al.* 1977), lo que indica que LRC presentó tamaños moleculares comparativamente más elevados, respecto a LRF, como

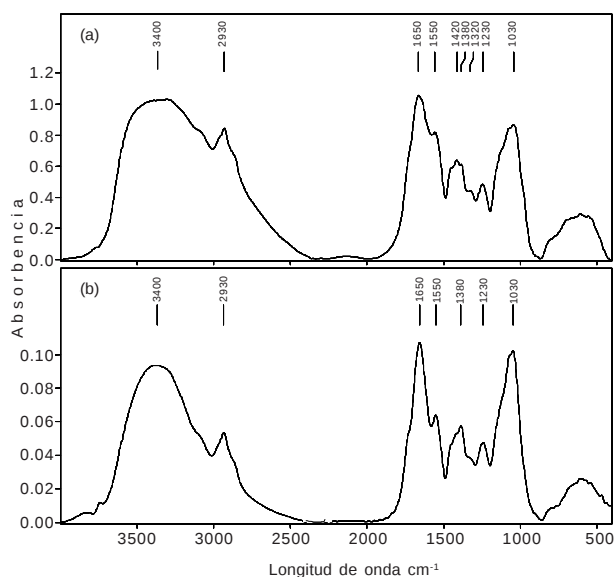
**CUADRO II.** PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SUELO, LODO RESIDUAL, COMPOSTA Y SUELO ACONDICIONADO

|                              | Suelo       | LRF         | LRC          | S-LRF       | S-LRC       |
|------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| pH                           | 6.0 ± 0.2   | 6.2 ± 0.1   | 5.5 ± 0.2    | 7.7 ± 0.1   | 7.7 ± 0.1   |
| CE (dS m <sup>-1</sup> )     | 0.41 ± 0.07 | 0.47 ± 0.01 | 0.66 ± 0.07  | 0.48 ± 0.05 | 0.70 ± 0.04 |
| MO (%)                       | 3.2 ± 0.1   | 65.2 ± 0.5  | 57.2 ± 0.4   | 5.1 ± 0.2   | 7.5 ± 0.2   |
| N (%)                        | 0.25 ± 0.02 | 6.07 ± 0.09 | 3.08 ± 0.05  | 0.75 ± 0.02 | 0.73 ± 0.02 |
| C/N                          | 7.42 ± 0.08 | 6.23 ± 0.04 | 10.77 ± 0.10 | 3.94 ± 0.07 | 5.99 ± 0.03 |
| CIC (cmol kg <sup>-1</sup> ) | 13.8 ± 0.4  | 42.7 ± 0.5  | 51.9 ± 0.8   | 19.9 ± 0.4  | 22.6 ± 0.3  |

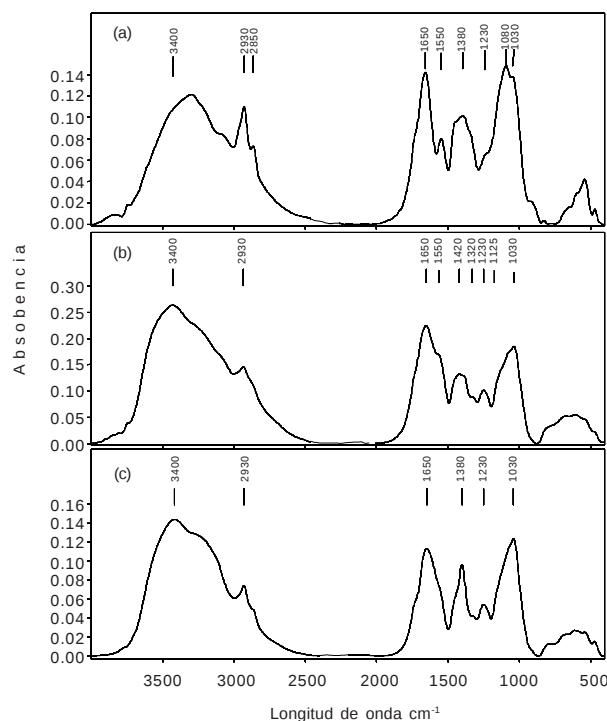
LRF, lodo residual; LRC, composta; S-LRF, suelo-lodo residual; S-LRC, suelo-composta

correspondería al predominio de fracciones alifáticas de alto peso molecular (Almendros y Dorado 1999). Por el contrario, LRF refleja un grado bajo de condensación aromática e infiere la presencia de proporciones relativamente mayores de estructuras alifáticas (Chen *et al.* 1977).

Las asignaciones de las diferentes bandas observadas en los espectros IR de las muestras pueden hacerse según interpretaciones sugeridas por Fengel y Wegener (1984), Senesi *et al.* (1989), Almendros *et al.* (1990) y Shriner *et al.* (1998). Los espectros IR de la MOS de LRF y LRC son cualitativamente muy similares; sin embargo, se observan las siguientes diferencias (**Fig. 1**): en el espectro de LRC se presenta una disminución, respecto a LRF, de la intensidad de las bandas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  (O–H de grupos carboxilo, hidroxilo),  $2930\text{ cm}^{-1}$  (C–H alifático),  $1650\text{ cm}^{-1}$  (tensión C=O de amidas secundarias [banda amida I], vibración C=C aromático, tensión antisimétrica COO–, tensión de C=O de carbonilo de ácido carboxílico);  $1550\text{ cm}^{-1}$  (banda de amidas II, vibración C aromático),  $1230\text{ cm}^{-1}$  (tensión C–O y deformación O–H de carboxilos, fenoles y ésteres y éteres aromáticos; bandas de amidas III), y  $1030\text{ cm}^{-1}$  (tensión C–O de polisacáridos); siendo el espectro de LRF el que presentó las intensidades más altas en estas bandas. Estos resultados sugieren que LRF muestra mayor contenido de estructuras de tipo polisacárido, amida, éter, éster y grupos carboxilos respecto a LRC. La presencia de estos grupos funcionales permite que LRF tenga mayor capacidad



**Fig. 1.** Espectros de absorción infrarroja de la materia orgánica soluble en lodo residual (a) y composta (b)



**Fig. 2.** Espectros de absorción infrarroja de la materia orgánica soluble en suelo (a), suelo-lodo residual (b) y suelo-composta (c)

para ligar metales a través de la formación de sales humato-metal; por ejemplo, los grupos carboxilo forman complejos tipo  $\text{R-COO}^- \text{M}_n^+$  (Bhandari *et al.* 1999).

El espectro IR de la MOS de S-LRF presenta picos en las bandas  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  (deformación de O–H fenólico y tensión C–O) y  $1125\text{ cm}^{-1}$  (hombro; alcoholes alifáticos), que no fueron detectados en el espectro de S-LRC (**Fig. 2b, c**).

El espectro de IR de la MOS del suelo (**Fig. 2a**), mostró absorbancias en  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  (producida fundamentalmente, en las sustancias de tipo húmico, por grupos carboxilo);  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1460\text{ cm}^{-1}$  (deformación CH de C–CH<sub>3</sub> y –CH<sub>2</sub>);  $1380\text{ cm}^{-1}$  (tensión simétrica de COO–);  $1230\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$  (ésteres, ácidos aromáticos) y  $1030\text{ cm}^{-1}$ .

La adición de lodo residual al suelo aumentó la intensidad de los picos en todas las bandas, siendo las más importantes las correspondientes a polisacáridos, estructuras de tipo lignina, péptidos, grupos hidroxilo y compuestos alifáticos (**Fig. 2b**). La menor intensidad de picos la mostró el suelo, siguiéndole S-LRC (**Fig. 2a, c**).

El **cuadro III** muestra las densidades ópticas relativas de la MOS respecto a  $2930\text{ cm}^{-1}$  (tensión C–

**CUADRO III.** DENSIDADES ÓPTICAS RELATIVAS DE LAS PRINCIPALES BANDAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE MUESTRAS DE MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE DEL SUELO, LODO RESIDUAL, COMPOSTA Y SUELO ACONDICIONADO RESPECTO A C-H ALIFÁTICO (2930  $\text{cm}^{-1}$ )

| Banda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tensión C-H alifático (29230 $\text{cm}^{-1}$ ) |      |      |       |       |
|----------------------------|-------------------------------------------------|------|------|-------|-------|
|                            | Suelo                                           | LRF  | LRC  | S-LRF | S-LRC |
| 1030/2930                  | 1.22                                            | 1.02 | 1.91 | 1.26  | 1.65  |
| 1380/2930                  | 0.89                                            | 0.71 | 1.09 | 0.88  | 1.31  |
| 1420/2930                  | 0.09                                            | 0.75 | 1.04 | 0.91  | -     |
| 1460/2930                  | 0.84                                            | 0.70 | 0.83 | 0.84  | 0.80  |
| 1550/2930                  | 0.71                                            | 0.96 | 1.20 | 1.16  | -     |
| 1650/2930                  | 1.25                                            | 1.25 | 2.00 | 1.58  | 1.51  |
| 1720/2930                  | 0.77                                            | -    | -    | -     | -     |
| 3400/2930                  | 1.04                                            | 1.21 | 1.74 | 1.80  | 1.92  |

LRF, lodo residual; LRC, composta; S-LRF, suelo-lodo residual; S-LRC, suelo-composta

H alifático), sugiriendo que la MOS de LRC y S-LRC presenta menor proporción de constituyentes alifáticos que el material correspondiente antes del proceso de composteo. La dominancia del carácter alifático de LRF confirma su formación en condiciones parcialmente anaerobias o hidromórficas, siendo una característica frecuentemente señalada en sustancias húmicas de origen acuático.

El suelo presenta una predominancia de carbohidratos (1030/2930), amidas I (1650/2930) y grupos O-H y -NH (3400/2930), este comportamiento se mantiene en S-LRF y además se incrementa el contenido proteico (amidas II, 1550/2930) debido a los contenidos celulares de los microorganismos presentes en LRF. La composta presenta un predominio de carbohidratos, proteínas y ligninas (1380/2930, 1420/2930); la dominancia de ligninas en LRC, indica una modificación del carácter alifático de LRF por el proceso de composteo debido a la adición de residuos de maíz (**Cuadro III**).

El predominio de carbohidratos sobre el carácter alifático influye en la actividad biológica y el metabolismo del carbono debido a que estas moléculas son la principal fuente de alimento y energía para los microorganismos, asimismo estimulan el crecimiento radicular y la germinación de semillas. Por otro lado, la mineralización de amino azúcares favorece el crecimiento de las plantas por el enriquecimiento de nitrógeno en el suelo. Los polisacáridos favorecen la agregación del suelo, mejoran la estabilidad de los agregados, afectan las reacciones de intercambio y la formación de complejos con iones metálicos; la formación de dichos complejos es atribuida a sus gru-

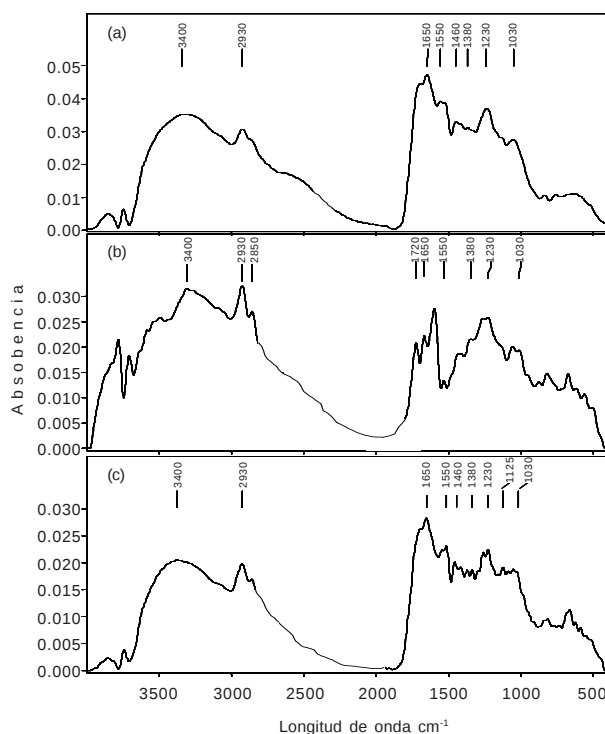
pos funcionales, tales como hidroxilo, carbonilo y carboxilo (COOH) (Tan 1998).

La resistencia alta de la lignina a la descomposición microbiológica es quizá la razón por lo que ésta se acumule en LRC. La lignina es considerada como una fuente importante para la formación del humus del suelo, asimismo favorece el proceso de fijación amoniacal debido a la capacidad de sus grupos funcionales fenólicos para reaccionar con el  $\text{NH}_3$  (Tan 1998).

### Caracterización de las sustancias húmicas

De acuerdo con Kononova (1966) la relación  $E_4/E_6$  es independiente de la concentración del material húmico pero varía según el suelo de extracción en un intervalo de 3 a 5; por lo que el valor encontrado para los AH del suelo (3.72), está de acuerdo con lo reportado. La relación de S-LRC (2.40) refleja un grado mayor de condensación aromática de los constituyentes húmicos respecto a LRF (Chen *et al.* 1977). El valor más alto encontrado en S-LRF (2.63) respecto a S-LRC refleja un menor grado de condensación de las estructuras de los AH (Kononova 1966, Schnitzer y Khan 1972).

Los espectros IR de los AH del suelo, S-LRF y S-LRC (**Fig. 3**) fueron típicos de otros espectros de sustancias húmicas (Kononova 1966). El suelo y S-LRC



**Fig. 3.** Espectros de absorción infrarroja de los ácidos húmicos en suelo (a), suelo-lodo residual (b) suelo-composta (c)

**CUADRO IV.** DENSIDADES ÓPTICAS RELATIVAS DE LAS PRINCIPALES BANDAS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS DEL SUELO, LODO RESIDUAL, COMPOSTA Y SUELO ACONDICIONADO RESPECTO A C–H ALIFÁTICO (2930  $\text{cm}^{-1}$ ) Y C–H AROMÁTICO (1510  $\text{cm}^{-1}$ )

| Banda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tensión C–H alifático (2930 $\text{cm}^{-1}$ ) |       |       | Banda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tensión C–H aromático (1510 $\text{cm}^{-1}$ ) |       |       |
|----------------------------|------------------------------------------------|-------|-------|----------------------------|------------------------------------------------|-------|-------|
|                            | Suelo                                          | S-LRF | S-LRC |                            | Suelo                                          | S-LRF | S-LRC |
| 1030/2930                  | 0.90                                           | 0.64  | 0.94  | 1030/1510                  | 0.73                                           | 1.62  | 0.81  |
| 1380/2930                  | 1.00                                           | 0.68  | 0.95  | 1380/1510                  | 0.80                                           | 1.70  | 0.82  |
| 1420/2930                  | 1.03                                           | 0.60  | 0.98  | 1420/1510                  | 0.83                                           | 1.51  | 0.85  |
| 1460/2930                  | 1.07                                           | -     | 1.02  | 1460/1510                  | 0.86                                           | -     | 0.89  |
| 1550/2930                  | 1.26                                           | 0.44  | 1.00  | 1550/1510                  | 1.01                                           | 1.11  | 0.96  |
| 1650/2930                  | 1.52                                           | 0.85  | 1.45  | 1650/1510                  | 1.22                                           | 2.15  | 1.26  |
| 1720/2930                  | 1.45                                           | 0.65  | 1.35  | 1720/1510                  | 1.17                                           | 1.63  | 1.17  |
| 3400/2930                  | 1.13                                           | 0.97  | 1.05  | 3400/1510                  | 0.91                                           | 2.44  | 0.91  |

S-LRF, suelo-lodo residual; S-LRC, suelo-composta

muestran un pico a 1460  $\text{cm}^{-1}$  (deformación de grupos metilo, metileno y alquílicos), que no es detectado en S-LRF. Las bandas 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 2930  $\text{cm}^{-1}$  y 1230  $\text{cm}^{-1}$  presentan menor intensidad de pico en S-LRC que en S-LRF; mientras que, el IR del suelo y S-LRF no presentan un pico definido en la banda 1125  $\text{cm}^{-1}$  (alcoholes alifáticos). En general, todas las bandas del espectro de los AH del suelo tienen la mayor absorbencia.

Las densidades ópticas de los picos de las distintas bandas de los IR de la MOS y de los AH están influenciadas por la concentración de los distintos constituyentes de las macromoléculas y por sus propiedades físicas, es por ello que las densidades ópticas relativas respecto a una banda fija, permiten compensar errores de pesada durante la preparación de la muestra y mostrar datos comparativos entre distintos espectros (Dupuis y Jambu 1969, Almendros y Polo 1981).

Los ácidos húmicos de S-LRF presentan valores bajos en la tensión de 2930, lo que significa una predominancia de constituyentes alifáticos respecto al suelo y S-LRC. Con relación a la banda 1510  $\text{cm}^{-1}$  (tensión C–H aromático), el suelo y S-LRC muestran mayor abundancia relativa de constituyentes aromáticos (**Cuadro IV**), esto es un signo indicativo del proceso de humificación; asimismo, se presentan contenidos elevados de amidas y grupos carboxilos y carbonilos respecto al carbono aromático. El suelo-lodo residual no muestra un comportamiento aromático (**Cuadro IV**).

El menor grado de humificación de S-LRF respecto a S-LRC afecta la inmovilización biológica de numerosos contaminantes (bifenil policlorados, aromáticos policíclicos y metales pesados); asimismo,

las capacidades de adsorción y absorción de las sustancias húmicas disminuyen (Hübner *et al.* 2004). La polimerización de complejos con los AH reduce la biodisponibilidad y toxicidad de los contaminantes debido a la formación de enlaces covalentes; el principal mecanismo para la creación de estos enlaces se asocia con la presencia de grupos fenoles en la materia orgánica (Shulgin *et al.* 1999).

De acuerdo con las densidades ópticas relativas, los valores de la MOS y de los AH del suelo son diferentes, de tal forma que los AH presentan un carácter alifático menos acentuado (**cuadros III y IV**).

#### Coefficiente y cinética de mineralización del carbono

La sumatoria de los valores de respiración de S-LRF y S-LRC durante 16 días, que representa la producción total o acumulada de  $\text{CO}_2$  en el suelo, muestra el valor más alto en S-LRF y el más bajo en S-LRC (**Cuadro V**). El desprendimiento de  $\text{CO}_2$  en el suelo fue diferente entre las muestras, con valores que abarcan un intervalo muy amplio, de 766 a 1714  $\text{mg CO}_2$ , de manera que el valor más bajo del suelo pone de manifiesto una mineralización menor del sustrato respecto a S-LRF y S-LRC; asimismo el composteo modificó este proceso, por lo que S-LRC presentó menor mineralización que S-LRF. Por lo tanto, los microorganismos de los sustratos estudiados mineralizan el carbono de la materia orgánica en un intervalo que va de 3.03 a 5.79 %.

La **figura 4** muestra los valores acumulados de la producción microbiana de  $\text{CO}_2$  durante un periodo de 16 días. En ella se observa que S-LRC tiene una curva menos ascendente que S-LRF; sin embargo,

**CUADRO V.** COEFICIENTES DE MINERALIZACIÓN DEL CARBONO ( $\text{CO}_2/\text{C}$ ), CONSTANTES CINÉTICAS ( $K$ ) Y COEFICIENTES DE CORRELACIÓN DE PEARSON ( $r$ ) PARA LA MINERALIZACIÓN DEL CARBONO EN SUELO Y SUELO ACONDICIONADO

|       | $\text{CO}_2$<br>$\text{mg kg}^{-1}$ | $\text{C}$<br>$\text{g kg}^{-1}$ | $\text{CO}_2 / \text{C}$<br>% | Sustrato 1    |         | Sustrato 2    |         |
|-------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------|---------|---------------|---------|
|       |                                      |                                  |                               | $K (10^{-4})$ | $r$     | $K (10^{-4})$ | $r$     |
| Suelo | 766                                  | 18.6                             | 4.12                          | -9            | -0.9986 | -18           | -0.9974 |
| S-LRF | 1714                                 | 29.6                             | 5.79                          | -12           | -0.9928 | -29           | -0.9979 |
| S-LRC | 1319                                 | 43.5                             | 3.03                          | -6            | -0.9994 | -15           | -0.9999 |

LRF, lodo residual; LRC, composta; S-LRF, suelo-lodo residual; S-LRC, suelo-composta ( $p < 0.05$ )

ambos sustratos incrementan su velocidad de acumulación después del sexto y del doceavo días de incubación a diferencia del suelo, que la presenta solamente a partir de doceavo día.

Al relacionar el logaritmo del carbono residual con el tiempo de incubación se obtuvieron las gráficas de la **figura 5**. Se observó que en los tres sustratos los puntos se ajustan a dos rectas lo que indica que la mineralización consta de dos procesos de cinética de primer orden (Stanford y Smith 1972); el primero, consiste en la mineralización de un sustrato más lábil, cuya constante cinética ( $K$ ) oscila entre 6 y  $12 \times 10^{-4}$  y el segundo en la de un sustrato más recalcitrante (Gil *et al.* 1992), con una constante cinética entre 15 y  $29 \times 10^{-4}$  (**Cuadro V**). De acuerdo con estas constantes S-LRF presentó la mayor labilidad para ambos sustratos mientras que S-LRC fue más recalcitrante. La mineralización del sustrato más recalcitrante se inició en el doceavo día de incubación para todas las muestras. La existencia de dos sustratos de diferentes labilidades en la materia or-

gánica ha sido reportada por otros investigadores (Gil-Sotres y Díaz-Fierros 1981), en los que se observa una velocidad de mineralización semejante cuando los valores de respiración son bajos y mayor cuando se incrementa la mineralización del carbono ( $\text{CO}_2$ ).

Al obtener la correlación entre los valores del logaritmo del C-residual y el tiempo, se observó que S-LRC tuvo los valores más altos en ambos sustratos.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con la relación  $E_4/E_6$  de la materia orgánica soluble, el composteo del lodo residual promueve un mayor grado de condensación macromolecular respecto al lodo residual fresco.

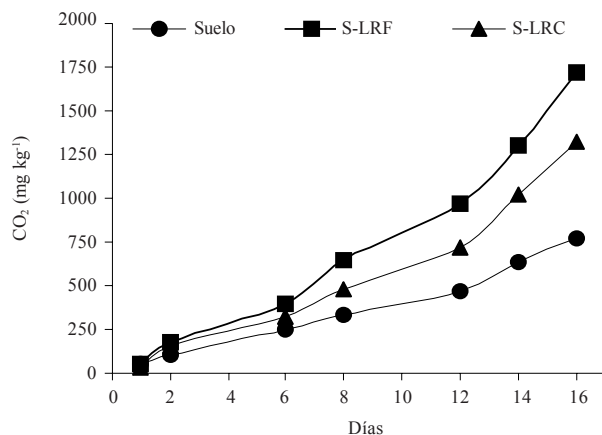
La menor relación  $E_4/E_6$  de los ácidos húmicos del S-LRC, respecto al suelo acondicionado con lodo residual fresco, es indicadora de un mayor grado de condensación de constituyentes aromáticos mientras que, la del S-LRF infiere la presencia de mayor proporción relativa de estructuras alifáticas.

Las densidades ópticas relativas confirman el carácter más aromático del suelo con composta y el carácter más alifático del suelo acondicionado con lodos residuales.

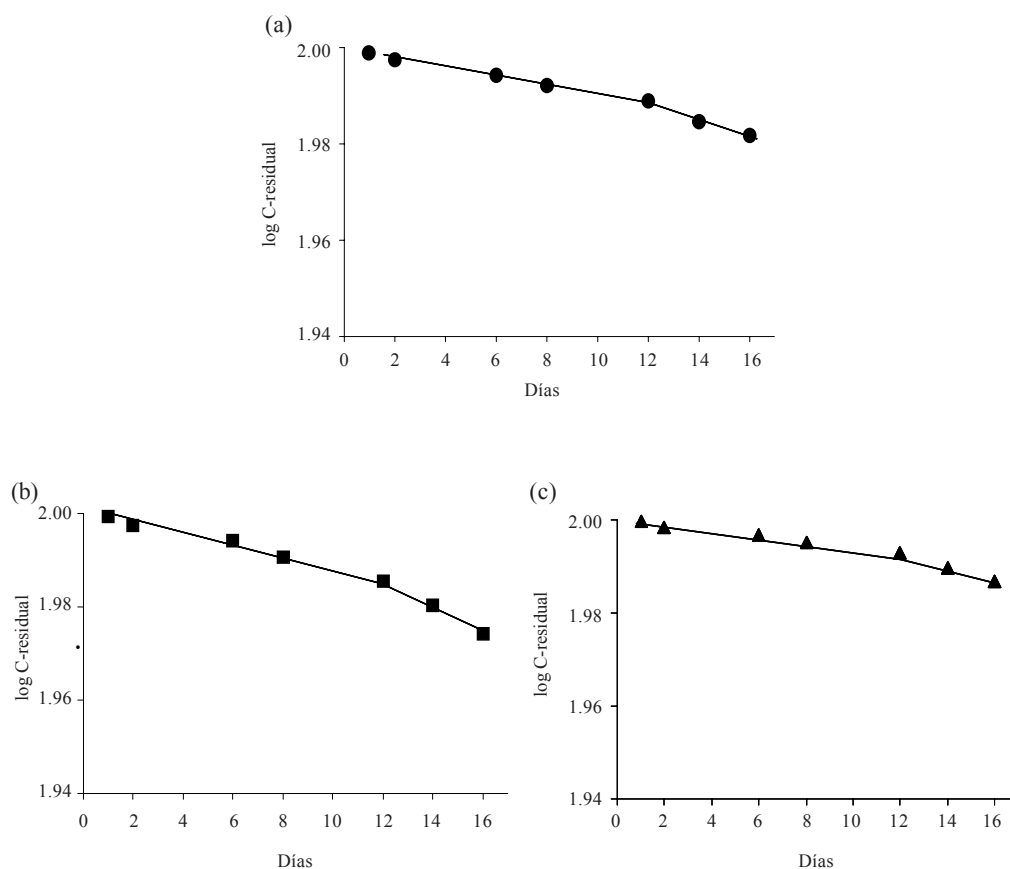
El proceso de composteo disminuyó los contenidos de polisacáridos, amidas, éteres, ésteres y grupos carboxilos en los lodos residuales debido a que estas moléculas son fuente de energía para los microorganismos que actúan en dicho proceso.

La adición de lodo residual al suelo aumentó el contenido de polisacáridos, estructuras de tipo lignina, péptidos y grupos hidroxilo en la MOS; así como de compuestos alifáticos tanto en la MOS como en los AH.

La adición de lodo residual fresco o compostado al suelo incrementó el proceso de mineralización del carbono.



**Fig. 4.** Evolución de  $\text{CO}_2$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) desprendido durante 16 días en suelo y en suelo acondicionado



**Fig. 5.** Curvas de la velocidad de mineralización del carbono en suelo (a), suelo-lodo residual (b), suelo-composta (c)

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México) por el apoyo económico. Proyecto 33569-T.

## REFERENCIAS

- Alberici T.M., Sopper W.E., Storm G.L. y Yahner R.H. (1989). Trace metal in soil, vegetat, and voles from mine land treated with sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 18, 115-120.
- Alef K. y Nannipieri P. (1995). *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*. Academic Press, Londres, pp. 214-219.
- Almendros G., González-Vila J.F. y Martín F. (1990). Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest. An experimental approach to the effects of the fire on humic substances. *Soil Sci.* 149, 158-167.
- Almendros G. y Dorado J. (1999). Structural factors related to the biodegradability of laboratory-modified humic acid preparations. *Eur. J. Soil Sci.* 50, 227-236.
- Almendros G. y Polo A. (1981). Estadío del humus de los sedimentos subacuáticos fluviales en diversos ecosistemas de la Sierra de Guadarrama. *BECE. Año* 10, 19-32.
- Bautista F., Durán M.C. y Lozano R. (2000). Cambios químicos en el suelo por aplicación de materia orgánica soluble tipo vinazas. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 16, 89-101.
- Baziramakenga R. y Simard R.R. (1998). Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manure. *J. Environ. Qual.* 7, 557-561.
- Bernal M.P., Navarro, F.A., Sánchez-Monedero A.M., Roig A. y Cegarra J. (1998). Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biol. Biochem.* 30, 305-313.
- Bhandari A.S., Amarasiriwardena D. y Xing B. (1999). Application of high performance size exclusion chromatography/HPSEC) with detection by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for the

- study of metal complexation properties of soil derived humic acid molecular fractions. En: *Understanding humic substances* (E.A. Ghabbour y G. Davies, Eds.). Royal Soc. of Chem. Cambridge, pp. 204-221.
- Bremmer J.M. (1996). Nitrogen-Total. En: *Methods of soil analysis. Part 3 chemical methods*. SSSA Book Ser. 5. (D.L. Sparks, Ed.). SSSA, Madison, WI, pp. 1103-1108.
- CETENAL. (1976). Carta Edafológica. Esc. 1:50,000. Hoja Toluca E14 A 38. Cd. de México, México.
- Chapman H.D. (1965). Diagnostic criteria for plants and soils. En: *Diagnostic criteria for plants and soils. Agronomy 9* (C.A. Black, Ed.). Am. Soc. Agronomy. Riverside, California, pp. 902-904.
- Chen Y., Senesi N. y Schnitzer M. (1977). Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 352-358.
- Dudley L.M., McNeal L.B., Baham J.E., Coray C.S. y Cheng H.H. (1987). Characterization of soluble organic compounds and complexation of copper, nickel, and zinc in extracts of sludge amended soils. *J. Environ. Qual.* 16, 341-348.
- Duchaufour P. y Jacquin F. (1975). Comparaison des procesus d'humification dans les principaux types d'humus forestieres. *Bull. AFES.* 1, 29-36.
- Dupuis T. y Jambu P. (1969). Etude par spectrographie infrarouge des produits de l'humification en milieu hydromorphe calcique. *Sci. du Sol.* 1, 23-25.
- Fengel D. y Wegener G. (1984). *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlín, 613 p.
- Fletcher P. y Beckett H.P. (1987). The chemistry of heavy metals in digested sewage sludge-I. Copper (II) complexation with soluble organic matter. *Wat. Res.* 21, 1153-1161.
- Gao Y., He J., Ling W., Hu H. y Liu F. (2003). Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environ. Int.* 29, 613-618.
- Gil-Sotres F. y Díaz-Fierros F. (1981). Estudio de los suelos de la Sierra del Barbanza (Galicia): 4. Condiciones de fertilidad de los suelos. *Anal. Edaf. Agrobiol.* 40, 1968-1981.
- Gil-Sotres F., Trasar M.C., Ciardi C., Ceccanti B. y Leirós M.C. (1992). Biochemical characterization of biological activity in very young mine soils. *Biol. Fertil. Soils* 13, 25-30.
- Gutián F. y Carballas T. (1976). *Técnicas de análisis de suelo*. Pico Sacro, Santiago de Compostela, 120 p.
- Hübner M., Jonassen K.E.N. y Nielsen T. (2004). Interactions and conversions of polycyclic aromatic compounds in the process of humification. En: *Humic substances*. (E.A. Ghabbour y G. Davies, Eds.). Taylor and Francis, Nueva York, pp. 139-159.
- Hue N.V., Silva J.A. y Arifin R. (1988). Sewage sludge-soil interactions as measured by plant and soil chemical composition. *J. Environ. Qual.* 17, 384-390.
- Jackson L.M. (1982). *Análisis químicos de suelos*. Omega, Barcelona, 367 p.
- Jenkinson D.S. y Ladd J.N. (1981). Microbial biomass in soils: measurement in turnover. En: *Soil biochemistry*. Vol. 5 (E.A. Paul y J.N. Ladd, Eds.). Marcel Dekker, Nueva York, pp. 415-417.
- Kononova M.M. (1966). *Soil organic matter* 2ª ed. Pergamon Press, Oxford, 404 p.
- Lamy I., Bourgeois S. y Bermond A. (1993). Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. *J. Environ. Qual.* 22, 731-737.
- McLean E.O. (1982). Soil pH and lime requirements. En: *Methods of soil analysis. Part 2. Agronomy 9* (A.L. Page, R.H. Miller y D.R. Keeney, Eds.). Am. Soc. Agronomy, Madison, Wisconsin, pp. 199-224.
- Oberhaster G. (1991). South Africa practice in land disposal of sludge, including legislation and health aspects. *Wat. Sci. Technol.* 15, 151-155.
- Petruselli G. (1989). Recycling wastes in agriculture: heavy metal bioavailability. *Agric. Ecosys. Environ.* 27, 493-503.
- Primo Y.E. y Carrasco D. (1973). *Química agrícola (1). suelos y fertilizantes*. Alambra, España, 471 p.
- PROY-NOM-004-ECOL-2001. Proyecto de Norma Oficial Mexicana, 18 de febrero de 2002, Diario Oficial de la Federación, Cd. de México, México.
- Ramonet A.C., Garrido H., Vilchis J., García L., Alvarez R. y Gorostieta U. (1998). Composteo termofílico aeróbico de lodo residual. Taller Internacional sobre Gestión y Tecnologías de Suministro de Agua Potable y Saneamiento Ambiental. La Habana, Cuba.
- Sato O. y Kumada H. (1967). The chemical nature of the green fraction of P type humic acid. *Soil Sci. Plant Nutr.* 13, 121-122.
- Schnitzer M. y Khan S.U. (1972). *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker, Nueva York, 326 p.
- Scott B. y Ahlstrom P.E. (1985). Irradiation of municipal sludge for agricultural use. *Radiat. Phys. Chem.* 25, 1-10.
- Senesi N., Miano T. y Martín J.P. (1989). Elemental functional infrared and free radical characterization of humic acid-type fungal polymers (melanins). *Biol. Fertil. Soils* 5, 120-125.
- Shulgin A., Shapovalov A., Putsykin Y., Bbovnikov C., Pleskachevski G. y Eckles A.J. (1999). Using activated humic acids in the detoxification of soils contaminated with polychlorinated biphenyls. Tests conducted in the city of Serpukhov, Russia. En: *Understanding humic substances*. (E.A. Ghabbour y G. Davies, Eds.). Royal Society of Chemistry, Cambridge,

- pp. 266-269.
- Stanford G. y Smith S.J. (1972). Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 465-472.
- Stepanov I.S. (1974). Interpretation of infrared soil spectra. *Soviet. Soil Sci.* 6, 354-368.
- Stevenson F.J. (1982). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. Wiley, Nueva York, 443 p.
- Sullivan D.M., Bary A.I., Thomas D.R., Fransen S.C. y Cogger C.G. (2002). Food waste effects on fertilizer nitrogen efficiency, available nitrogen, and tall fescue yield. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66, 154-161.
- Tan K. (1998). *Principles of soil chemistry*. Marcel Dekker, Nueva York, pp. 104-122.
- Vaca P.R., Esteller A.M.V., Lugo F.J. y Zavaleta M.H. (2006). Effect of sewage sludge or compost on the sorption and distribution of copper and cadmium in soil. *Waste Manag.* 26, 71-81.
- Vulkan R., Mingelgrin U. Ben-Asher J. y Frenkel H. (2002). Copper and zinc speciation in the solution of a soil-sludge mixture. *J. Environ. Qual.* 31, 193-203.
- Walkley A.L. y Black A. (1947). A rapid determination of soil organic matter. *J. Agric. Sci.* 25, 563-568.
- Zhou L.X. y Wong J.W. (2001). Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.* 30, 878-883.