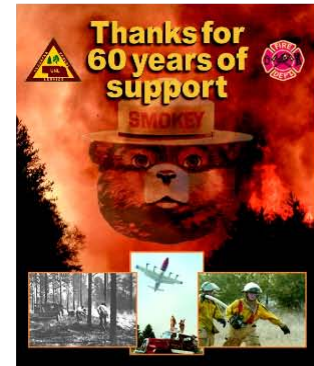


careless matches aid the Axis



TESIS DOCTORAL
ROCÍO GONZÁLEZ VÁZQUEZ
SEVILLA, 2011



SEVILLA, 2011

ROCÍO GONZÁLEZ VÁZQUEZ

TESIS DOCTORAL



IMPACTO DE LOS INCENDIOS FORESTALES
EN LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS.

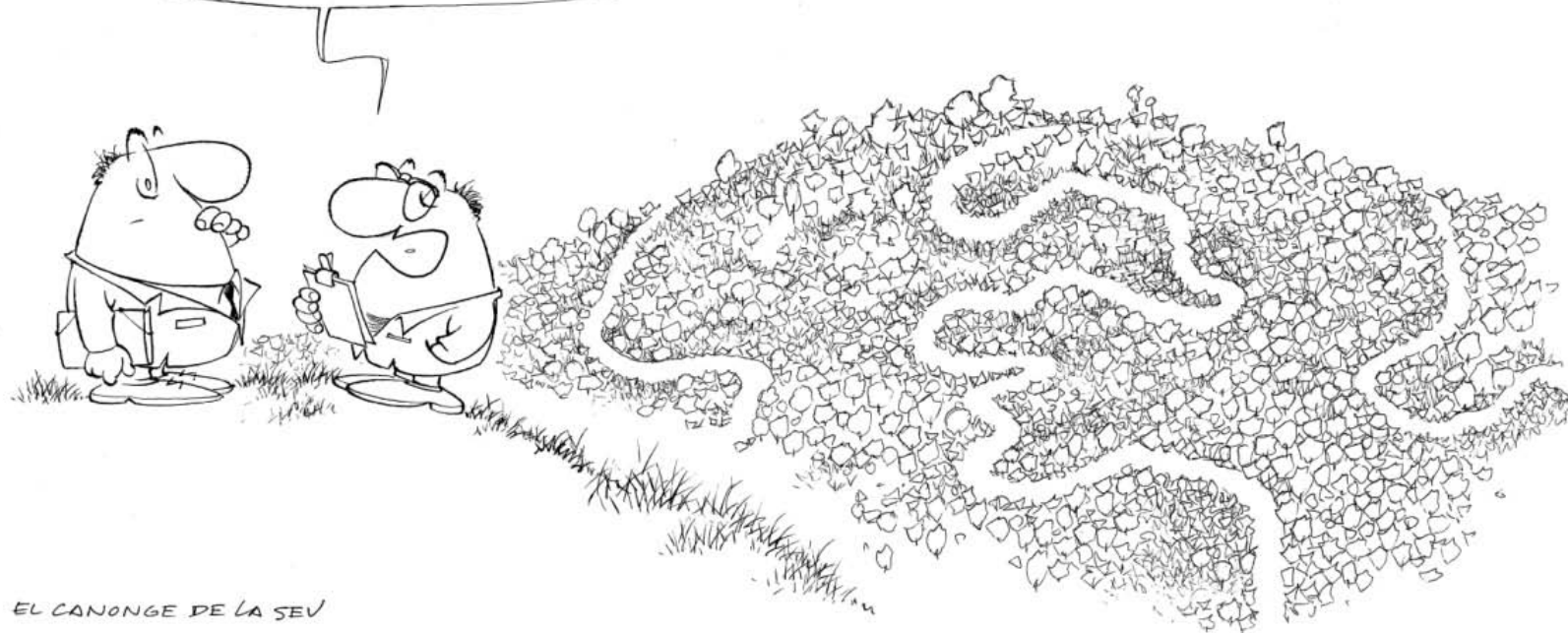
LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN
LIPÍDICA COMO ÍNDICE DEL GRADO DE
RECUPERACIÓN DE SUELOS QUEMADOS.

TESIS DOCTORAL
ROCÍO GONZÁLEZ VÁZQUEZ
SEVILLA, 2011



EL CANONJE DE LA SEV

ELLOS DICEN QUE LO HACEN PARA DARLE UN AIRE MÃS CÉLTICO, CON ARABESCOS Y TODO ESO, PERO PARA MÍ QUE LO QUE PASA ES QUE LOS IRLANDESES SE VAN A UN PUB IRLANDEÉS A TOMARSE MEDIA DOCENA DE CAFÉS IRLANDESES ANTES DE PONERSE A HACER SUS CORTAFUEGOS...





**IMPACTO DE LOS INCENDIOS FORESTALES EN
LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS.
LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN
LIPÍDICA COMO ÍNDICE DEL GRADO DE
RECUPERACIÓN DE SUELOS QUEMADOS**

Memoria presentada por **Rocío González Vázquez**
para optar al título de Doctora en Ciencias

Sevilla a 4 de Marzo de 2011

IMPACTO DE LOS INCENDIOS FORESTALES EN LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS. LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN LIPÍDICA COMO ÍNDICE DEL GRADO DE RECUPERACIÓN DE SUELOS QUEMADOS

Visado en Sevilla, a 4 de Marzo de 2011

LOS DIRECTORES

Dr. D. José Antonio González Pérez
Científico Titular del C.S.I.C.

Dr. D. Francisco Javier González Vila
Profesor de Investigación del C.S.I.C.

EL TUTOR

Dr. D. Isidoro Ángel Gómez Parrales
Profesor Colaborador del Departamento de
Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola
de la Universidad de Sevilla

Memoria que presenta
D^a. Rocío González Vázquez
para optar al grado de Doctora en Ciencias

EL DOCTOR D. JOSÉ MANUEL PARDO PRIETO, DIRECTOR DEL INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (IRNAS-CSIC-Sevilla)

Certifica: Que la presente Memoria de Investigación titulada “IMPACTO DE LOS INCENDIOS FORESTALES EN LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS. LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN LIPÍDICA COMO ÍNDICE DEL GRADO DE RECUPERACIÓN DE SUELOS QUEMADOS”, presentada por D^a ROCÍO GONZÁLEZ VÁZQUEZ para optar al grado de Doctora en Ciencias, ha sido realizada en el Departamento de Geoecología, Biogeoquímica y Microbiología Ambiental del IRNAS-CSIC-Sevilla, bajo la dirección de los Drs. D. JOSÉ ANTONIO GONZÁLEZ PÉREZ Y D. FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ VILA, reuniendo todas las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctorales.

En Sevilla, a 4 de Marzo de 2011

AGRADECIMIENTOS

Quisiera mostrar mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado a alcanzar con éxito el reto de presentar la presente memoria de Tesis Doctoral.

En primer lugar debo mostrar mi gratitud a los Drs. D. José Antonio González Pérez y D. Francisco Javier González Vila, Directores de esta Tesis. Su orientación y continuo apoyo en todas las fases del trabajo, y en especial a la hora de interpretar y discutir los resultados han sido claves para culminar esta memoria.

Al Profesor. Dr. D. Isidoro Ángel Gómez Parrales, Profesor Colaborador del Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, por su gentileza al aceptar la tutoría de la presente Tesis Doctoral.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICIN) por la ayuda económica prestada dentro del Programa Nacional de Formación de Personal Investigador (FPU), en forma de beca asociada al proyecto de investigación titulado “**Identificación de marcadores biogeoquímicos indicadores de la recuperación de suelos afectados por procesos erosivos inducidos por el fuego**” (CGL2005-07803-CO3-01) del Plan Nacional de I+D (CYCIT). Asimismo agradezco al MICIN las ayudas prestadas para la realización de estancias breves en centros de investigación nacionales y extranjeros.

A los técnicos de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía J.C. Costa y R. Lozano por su colaboración en el trabajo de campo, tanto en la selección de las zonas afectadas por incendios, como en la ayuda para la realización de las campañas de muestreo, poniendo a mi disposición medios técnicos y humanos imprescindibles. Esta colaboración estuvo propiciada por el convenio IRNAS-Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía titulado “**Identificación de marcadores biogeoquímicos indicadores de la recuperación de suelos afectados por incendios forestales en Andalucía**” (NET nº 697479).

Al Prof. Dr. Gonzalo Almendros Martín, del CCMA (CSIC), Madrid, por su constante ayuda en todos los aspectos relacionados con el presente trabajo; tanto en la interpretación de datos, discusión de resultados, revisiones, etc. Su ayuda ha resultado imprescindible para el éxito del presente proyecto.

A la Dra. Heike Knicker, Profesora de la Universidad Técnica de Munich (TUM), Alemania, por facilitarme la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear durante diversas estancias en la TUM a lo largo de los años 2006 y 2007. También le agradezco su ayuda en la discusión de los datos en su actual posición como Profesora de Investigación del CSIC en el IRNAS.

Al Prof. Dr. David A. C. Manning y a la Dra. Elisa López Capel de la School of Civil Engineering and Geosciences de la Universidad de Newcastle, Reino Unido, por su colaboración en la realización de los análisis termogravimétricos. Así como al Prof.

Dr. Thomas Wagner, por facilitarme la realización de los estudios isotópicos de los suelos. Las numerosas estancias realizadas con ellos siempre han sido gratificantes, tanto desde el punto de vista investigador como personal.

A la Dra. Enriqueta Arias del Departamento de Microbiología de la Universidad de Alcalá de Henares, así como a sus colaboradores (Juani, Manolo), por su asesoramiento y ayuda en el análisis de parámetros microbiológicos de los suelos, así como por su gratísima compañía en las jornadas de muestreo en la sierra de Cazorla y los buenos momentos vividos con ellos.

A D^a. Trinidad Verdejo Robles por su ayuda con la pirólisis analítica de las muestras, así como por su inestimable y constante ayuda en los trabajos de laboratorio que llevé a cabo durante mis años de trabajo en el IRNAS.

A los demás compañeros del IRNAS, investigadores, becarios, y resto del personal, por su apoyo durante mis años allí. De manera especial quisiera mostrar mi agradecimiento al Dr. José María de la Rosa por su ayuda en todo lo que necesité mientras trabajamos juntos, y por su amistad; y al Dr. Antonio Terán, por su colaboración y ayuda durante el tiempo que coincidimos en el IRNAS, así como a los demás compañeros con los que compartí despacho, por los momentos vividos con ellos.

Finalmente debo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a mi familia; son ellos los que no me han permitido dejar esto de la Tesis en momentos difíciles, y me han empujado constantemente para alcanzar este objetivo. Tengo claro que sin su apoyo e insistencia esta Tesis no sería una realidad. Muy especialmente quiero darle las gracias a mi padre, por su constancia (muchas veces más fuerte que la mía), por su comprensión y por supuesto por su imprescindible asesoramiento científico.

A mi madre

IMPACTO DE LOS INCENDIOS FORESTALES EN LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS. LA COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN LIPÍDICA COMO ÍNDICE DEL GRADO DE RECUPERACIÓN DE SUELOS QUEMADOS

El estudio científico de los impactos ecológicos y ambientales de los incendios forestales sobre los ecosistemas, constituye hoy día una línea de investigación a la que se presta especial atención en todo el mundo, dada la extensión y relevante incidencia medioambiental del fenómeno, y su recurrencia en determinadas formaciones fitosociológicas (bosques marcescentes y sabanas) y áreas geográficas.

Entre estas zonas se encuentran los países con clima mediterráneo, en los que la concurrencia de diversas condiciones climáticas (una estación anual seca y altas temperaturas), ecológicas (combustibilidad de las especies vegetales típicamente mediterráneas), y socio-económicas favorecen la aparición y propagación de incendios, hasta el punto de considerarlos como el factor ecológico más determinante como agente modelador en los ecosistemas mediterráneos (Richardson, 1998).

La mayor parte de los impactos de los incendios sobre los suelos, que conducen al aumento de su erodibilidad y/o a su pérdida, derivan en gran medida de los efectos a corto y medio plazo sobre las propiedades físico-químicas y, particularmente, sobre la composición, propiedades y dinámica de la materia orgánica (MO), la fracción más funcional del suelo (González-Vila y Almendros, 2004; González-Pérez et al., 2004; Certini et al., 2005; y referencias incluidas). De ahí la necesidad de profundizar en el estudio de dichos efectos, por un lado, y de hacer un seguimiento de los mismos, por otro, que será clave para diseñar las estrategias de rehabilitación y restauración.

El presente trabajo de Tesis Doctoral se planteó con el objetivo básico de profundizar en el conocimiento del impacto de incendios forestales sobre el suelo, eligiéndose un escenario de estudio, Andalucía, de particular interés por la elevada incidencia y recurrencia del fenómeno, y aproximaciones experimentales tanto clásicas como innovadoras. La gran extensión y variabilidad de ecosistemas existentes en Andalucía obligó a restringir el estudio a suelos afectados por incendios recientes en las provincias de Huelva, Sevilla y Jaén. No obstante, el estudio llevado a cabo constituye la primera investigación sistemática de campo del alcance de los efectos del fuego, tanto en las propiedades físico-químicas de suelos andaluces como en determinados parámetros moleculares válidos para monitorizar la recuperación con el tiempo de suelos afectados, y pretende sentar las bases para previsibles futuros estudios, extendidos a mayor número de suelos y áreas geográficas dentro de Andalucía.

La parte experimental se ha basado en el esquema clásico de comparar suelos bajo zonas forestales afectadas por incendios con suelos próximos de idénticas características no afectados por el fuego. Entre las principales conclusiones de este trabajo cabe destacar las siguientes: i)

los parámetros físico-químicos utilizados habitualmente para la caracterización global de suelos no son buenos indicadores de los efectos del fuego sobre los suelos ni de su recuperación; ii) los resultados del análisis de suelos controles y afectados por incendios a nivel molecular mediante termogravimetría (TG-DSC), pirólisis analítica (Py-GC-MS) y espectroscopia de RMN de ^{13}C en estado sólido indican un enriquecimiento en formas de MO más aromática y resistente a la degradación en los suelos afectados por incendios, iii) el estudio de la composición de la fracción lipídica de los suelos por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) constituye una aproximación analítica adecuada (fácil y rápida) para la identificación y caracterización de los impactos del fuego sobre el suelo, iv) algunos indicadores específicos, tanto del efecto del fuego sobre el suelo, como de su recuperación tras el incendio (marcadores biogeoquímicos) se basan en proporciones entre moléculas sencillas (alcanos, alcoholes y ácidos grasos), tales como a) la proporción relativa de *n*-alcanos de cadena corta y larga ($\sum C_{14}\text{-}C_{24}/\sum C_{25}\text{-}C_{33}$), la predominancia normal de las cadenas con número impar de C ($\sum C_{\text{impar}}/\sum C_{\text{par}}$), que aumentan en los suelos quemados, b) la proporción relativa de ácidos grasos insaturados provenientes de fenómenos de rotura oxidativa de ácido oleico, menor en los suelos quemados ($1,30\pm 0,43$) que en los suelos no afectados por el fuego ($2,71\pm 1,40$), y c) la distribución de ácidos grasos libres, medida por el índice $C_{12}\text{-}C_{16}/\sum C_{17}\text{-}C_{30}$ en los suelos quemados y control, que mantiene una relación inversa con el tiempo transcurrido desde el incendio forestal, por lo que el parámetro *pFA* [$(\sum C_{12}\text{-}C_{16}/\sum C_{17}\text{-}C_{30})_{\text{quemado}}/(\sum C_{12}\text{-}C_{16}/\sum C_{17}\text{-}C_{30})_{\text{control}}$] podría usarse como marcador biogeoquímico de recuperación de suelos afectados por incendios

FOREST FIRE IMPACT ON SOIL ORGANIC MATTER. LIPID FRACTION COMPOSITION AS MARKER FOR BURNT SOIL RECOVERY

Nowadays the scientific studies about the ecological and environmental impacts that forest fires exerts to the ecosystems represents a research line of major interest all over the world. This is mainly due to the extension of the problem, environmental relevance and recurrence in certain phytosociological formations (marcescent foliage forests and savannah) and geographical areas.

Among the most affected areas are countries with a Mediterranean climate where diverse situations concur *i.e.* climatic (a dry season and high temperatures), ecological (the flammability of the typical Mediterranean species) and socioeconomic. All these factors favours the occurrence and spread of fires to the point that forest fires are consider the most relevant ecological factor influencing the composition and typology of Mediterranean ecosystems (Richardson, 1998).

The main impacts exerted by fire to the soils that often ends in an increased erodibility and/or to a complete soil lose are caused, at a greater extent, by its effect in soil physicochemical properties and particularly in the composition, properties and dynamic of organic matter (OM) that is the soil's most functional fraction (González-Vila and Almendros, 2004; González-Pérez et al., 2004; Certini et al., 2005 and references therein). Therefore, there is a need to study in depth the fire effects on soil OM as well as the evolution with in order to design strategies for soil rehabilitation and restoration.

The basic objective of this Doctoral Thesis was to gain in-depth knowledge about the impact that forest fires causes to the soils in Andalusia using both classical and innovative analytical approaches. This area of the Iberian Peninsula is of particular interest due to the high incidence and recurrence of forest fires. Due to the extension and variety of ecosystems in Andalusia, this study was restricted to recent wildfires that occurred in the provinces of Huelva, Seville and Jaén. This work represents the first large systematic approach towards a better knowledge on the effect of fire in the physicochemical properties of soils from Andalusia as well as in seeking biogeochemical parameters of use in monitoring fire affected soils recovery. This work also ambition to establish a starting point for future research holding a larger area and diversity of soils within Andalusia.

The experimental approach was the classical comparative one between soil samples affected by forest fires with soil samples from a nearby area with similar physiographic characteristics but not affected by the fire. Among the main conclusions reached in this work we will highlight the following: i) physico-chemical parameters often used for the global characterization of soils were not sufficiently informative about fire effects on soils nor for its recovery; ii) the results from the analysis at a molecular level of control and fire affected soils

by means of thermogravimetry (TG-DSC), analytical pyrolysis (Py-GC-MS) and solid state ^{13}C NMR show an increase in aromaticity in fire affected soil organic matter. This can be also associated with OM properties such as a higher degree of stability and refractoriness (resistance to biodegradation), iii) the study of the soil lipid fraction by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is proposed as an appropriate analytical approach (simple and fast) for the identification and characterisation of fire impact on soils, iv) some specific markers informative about the effect of fire on soil as well as for its recovery after the fire event (biogeochemical markers) are based in ratios between simple molecules (alkanes, alkanols, fatty acids) such as: a) the relative proportion of short and long chain *n*-alkanes ($\Sigma \text{C}_{14}\text{-C}_{24}/\Sigma \text{C}_{25}\text{-C}_{33}$) as well as the normal predominance of odd C number chains ($\Sigma \text{C}_{\text{odd}}/\Sigma \text{C}_{\text{even}}$), with an enrichment of short chain homologous and a reduction in the relative abundance of odd C number in fire affected soils, b) the relative abundance of unsaturated fatty acid consistent with the occurrence of oxidative scissions of oleic acid is consistently lower in burnt soils ($1,30\pm 0,43$) than in non affected soils ($2,71\pm 1,40$), c) free fatty acids were found the most responsive series to the effect of fire and the ratio $\Sigma \text{C}_{12}\text{-C}_{16}/\Sigma \text{C}_{17}\text{-C}_{30}$ between burnt and control soils (*pFA*) is found to have an inverse relation with the time elapsed since the forest fire event and therefore the parameter *pFA* [$(\Sigma \text{C}_{12}\text{-C}_{16}/\Sigma \text{C}_{17}\text{-C}_{30})_{\text{Burnt}}/(\Sigma \text{C}_{12}\text{-C}_{16}/\Sigma \text{C}_{17}\text{-C}_{30})_{\text{Control}}$] can be used as biogeochemical marker for the recovery of soils affected by forest fires.

ÍNDICE **PÁGINA**

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Justificación del trabajo	1
I.2. Antecedentes	3
I.2.1. Generalidades sobre la problemática de los incendios forestales. El fuego como factor ecológico	3
I.2.2. Datos sobre la dimensión actual del fenómeno de los incendios forestales en los países de la cuenca mediterránea, y en Andalucía en particular.....	5
I.2.3. Impacto de los incendios forestales sobre el ecosistema y los suelos.....	12
I.2.3.1. Aspectos generales	12
I.2.3.2. Efectos del fuego sobre las propiedades físico-químicas del suelo	14
a) Modificaciones en la repelencia al agua (hidrofobicidad)	14
b) Modificaciones en el pH	15
c) Modificaciones en la conductividad eléctrica	16
d) Modificaciones en la capacidad de intercambio catiónico.....	16
e) Modificaciones en la textura del suelo y en la fracción mineral	17
f) Modificaciones en la estabilidad y la proporción de agregados estables.....	17
g) Modificaciones en el ciclo de nutrientes: nitrógeno, fósforo y micronutrientes ..	18
h) Efecto del fuego en las poblaciones microbianas del suelo y la mineralización del carbono	19
i) Efectos del fuego en la materia orgánica del suelo	20
I.2.4. Características y propiedades de la materia orgánica del suelo	20
I.2.4.1. Lípidos del suelo.....	25
I.2.5. Antecedentes de estudios sobre los efectos del fuego en el <i>status</i> de la materia orgánica del suelo.....	28
I.2.5.1. Antecedentes de estudios sobre los efectos del fuego en la fracción lipídica	31
I.2.6. Reversibilidad de los efectos del fuego en los suelos. Recuperación de suelos afectados por incendios	33
II. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	37

III. MATERIALES Y MÉTODOS	41
III.1. Descripción de las zonas de muestreo y características generales de los suelos.....	41
III.2. Preparación de las muestras de suelos para los análisis	52
III.3. Métodos de caracterización físico-química de los suelos: pH, conductividad eléctrica, carbonatos, calcio y magnesio, fósforo, potasio, nitrógeno, contenido de carbono orgánico.....	53
III.4. Caracterización microbiológica de los suelos	53
III.4.1. Determinación de la biomasa microbiana mediante distintas técnicas: recuento directo al microscopio, recuento de bacterias y hongos viables y actividad respiratoria	54
III.4.2. Valoración de actividades enzimáticas relacionadas con los ciclos del carbono, nitrógeno y fósforo	55
III.5. Caracterización molecular de la materia orgánica de los suelos completos.....	56
III.5.1. Técnicas termogravimétricas avanzadas (TG-DSC)	56
III.5.2. Pirólisis analítica (Py/GC-MS)	57
III.5.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³ C en estado sólido.....	58
III.6. Análisis de la fracción lipídica de los suelos.....	59
III.6.1. Extracción de la fracción lipídica.....	59
III.6.2. Caracterización por cromatografía de gases-espectrometría de masas (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)	61
III.6.3. Análisis isotópico ($\delta^{13}\text{C}$) de compuestos específicos (<i>n</i> -alcanos) de la fracción lipídica (Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry) (GC-IRMS).....	61
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
IV.1. Valoración de los efectos de los incendios en las propiedades físico-químicas y microbiológicas generales de los suelos.....	63
IV.1.1. Efecto del fuego sobre las propiedades físico-químicas de los suelos.....	63
IV.1.2. Alteraciones inducidas por el fuego en parámetros indicadores de la actividad microbiológica de los suelos	68
IV.2. Valoración de los efectos de los incendios mediante caracterización a nivel molecular de la materia orgánica de muestras de suelos completos	73
IV.2.1. Caracterización de la materia orgánica de muestras de suelos completos mediante técnicas Termogravimétricas	73

IV.2.2. Caracterización de la materia orgánica de muestras de suelos completos mediante técnicas Piroclíticas.....	101
IV.2.3. Caracterización de la materia orgánica de los suelos mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³ C en estado sólido (CPMAS ¹³ C NMR).....	124
IV.3. The effect of fire in the lipid composition of forest soils from southern Spain. Molecular descriptors of the effect of fire on soil organic matter.....	134
IV.3.1. Isotopic analysis ($\delta^{13}\text{C}$) of lipid fraction specific compounds (<i>n</i> -alkanes) (Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry) (GC-IRMS).....	152
V. CONCLUSIONES	155
VI. BIBLIOGRAFÍA	163

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AHs:	Ácidos húmicos
AFs:	Ácidos fúlvicos
BC:	“Black carbon”
°C:	Grado centígrado
C:	Carbono
CEC:	Capacidad de intercambio catiónico
CO:	Carbono orgánico
COT:	Carbono orgánico total
CP-MAS:	Polarización cruzada-rotación en ángulo mágico (“cross polarization- magic angle spinning”)
DSC:	Calorimetría diferencial de barrido (“Differential Scanning Calorimetry”)
eV:	Electrón-voltio
EGIF:	Estadística General de Incendios Forestales
EGMASA:	Empresa de Gestión Medioambiental
Eurostat:	Statistical Office of the European Communities
GC:	Cromatografía de gases (“gas-chromatography”)
GC-MS:	Cromatografía de gases-espectrometría de masas (“gas-chromatography-mass spectrometry”)
ha:	Hectárea
IRMS:	Espectrometría de relaciones isotópicas (“Isotope Ratio Mass Spectrometry”)
Kg:	Kilogramo
KPa:	Kilopascal
M:	Concentración molar
MHz:	Megahercio
MO:	Materia orgánica
MOS:	Materia orgánica del suelo
MOT:	Materia orgánica total
MS:	Espectrometría de masas (“mass spectrometry”)
ms:	Milisegundo
mg:	Miligramo
N:	Nitrógeno
NIST:	National Institute of Standards and Technology
NMR:	Resonancia magnética nuclear (“Nuclear Magnetic Resonance”)
NT:	Nitrógeno Total
OM:	Organic matter
P:	Fósforo
PAH:	Hidrocarburos policíclicos aromáticos (“Polycyclic aromatic hydrocarbons”)
PDB:	Pee Dee Belemnite
pG:	Petogramo (1×10^{12} kilogramos)
Py/GC-MS:	Pirólisis-cromatografía de gases- espectrometría de masas (“Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry”)
TIC:	Cromatograma del ión total (“Total Ion Chromatogram”)
s:	Segundo
SIM:	Single ion monitoring
SOM:	Soil organic matter
TG:	Temogravimetría (“Thermogravimetry”)
TMAH:	Hidróxido de tetrametilamonio (“Tetramethylammonium hydroxide”)
TOC:	Total organic carbon
UE:	Unión Europea
UNCCD:	United Nations Convention to Combat Desertification
µL:	Microlitro

I. INTRODUCCIÓN

I.1. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

La permanente actualidad de los incendios forestales en los medios, por su frecuencia y sus habituales devastadores efectos, ha concienciado a la sociedad y a los gestores medioambientales sobre la importancia de conocer a fondo el alcance de sus efectos sobre los ecosistemas, así como la duración de los mismos, como medio imprescindible para diseñar medidas de lucha contra ellos, así como estrategias de recuperación de suelos afectados.

El panel UNCCD de la ONU (United Nations Convention to Combat Desertification) describe las amenazas sobre la naturaleza inducidos por las actividades humanas, e incluye una serie de problemas (desertificación, degradación del suelo, sequía, degradación de acuíferos, pérdida de biodiversidad, etc.) estrechamente relacionados con los efectos del fuego sobre los suelos.

En particular, los incendios forestales constituyen un factor ecológico determinante como agente modelador de la composición y tipología de los ecosistemas mediterráneos (Trabaud, 1984; Naveh, 1990; Barberó et al, 1998). Las particulares condiciones climáticas (recurrencia de una estación anual seca con altas temperaturas) y el tipo de vegetación (de alta combustibilidad debido a su bajo contenido en agua y a la presencia de aceites esenciales y otras sustancias inflamables) típicos de estos ecosistemas, favorecen la aparición y propagación de los incendios forestales incontrolados.

Los bien conocidos e importantes impactos ecológicos y ambientales provocados por los incendios, derivan en gran medida de sus efectos a corto y medio plazo sobre las propiedades físico-químicas del suelo (Cerdá, 2004; Certini et al., 2005; Cerdá y Mataix-Solera, 2009, y citas incluidas en estas referencias) y, particularmente, sobre la composición, propiedades y dinámica de la materia orgánica (MO), la fracción más funcional del suelo (Banthus et al., 1993; Vázquez et al., 1993; Pietikäinen y Fritze, 1995; González-Vila y Almendros, 2003; González-Pérez et al., 2004). De ahí que el conocimiento preciso de las alteraciones de la materia orgánica del suelo (MOS) por efecto el fuego constituya hoy día un tema de especial relevancia medioambiental.

A esa relevancia contribuye sin duda el hecho de que esas alteraciones de la MO pueden influir en el ciclo biogeoquímico del carbono (C), y con ello en el fenómeno de cambio global. Baste considerar que el suelo contiene la mayor cantidad de carbono orgánico (CO) de la superficie de la Tierra (2,157–2,293 Pg; 1Pg = petagramo = 10^{15} g = 1 billón de toneladas métricas) (IGBP, 1998), el doble del presente en la atmósfera (760 Pg), y de 2 a 3 veces mayor que el que se encuentra en todos los organismos vivientes en el conjunto de ecosistemas terrestres. Por tanto, pequeñas alteraciones cuantitativas (por liberación o almacenamiento) o cualitativas (p.ej. conversión de formas lábiles en más resilientes) en el importante reservorio de

C que suponen los suelos, pueden tener un efecto muy significativo sobre el balance global de este elemento.

Las anteriores premisas justifican por sí solas la necesidad de investigar sistemáticamente el impacto de los incendios sobre suelos de Andalucía, una de las regiones mediterráneas con mayor frecuencia y recurrencia de incendios forestales, con el fin de contribuir a la protección y conservación de su rico patrimonio natural. Esa necesidad se extiende al conocimiento de la duración o persistencia de los efectos del fuego, ya que todo plan de restauración de una zona afectada por un incendio forestal incluye diferentes medidas (disuasorias, cautelares, reconstructivas, etc.), que dependen de las circunstancias de cada incendio y las posibilidades de recuperación del medio natural (Costa-Pérez, 2007). A ello pretenden contribuir los datos y conclusiones derivados de este trabajo, enfocado no sólo a conocer el grado de alteración por el fuego de suelos afectados por incendios en diferentes ecosistemas andaluces, sino también el grado de recuperación natural de dichos suelos en el tiempo mediante indicadores biogeoquímicos subrogados a dicha capacidad de recuperación.

I.2. ANTECEDENTES

I.2.1. GENERALIDADES SOBRE LA PROBLEMÁTICA DE LOS INCENDIOS FORESTALES. EL FUEGO COMO FACTOR ECOLÓGICO

Los incendios forestales constituyen un fenómeno global que afecta de forma reiterada a los bosques tropicales y subtropicales de Brasil e Indonesia, los templados de los Estados Unidos de América y Europa, los boreales de China y Canadá, las sabanas africanas, y las tierras cultivadas de todo el mundo. A escala planetaria se ha estimado que entre 530 y 555 × 10⁶ hectáreas (ha) de suelos forestales se ven afectadas anualmente por el fuego, provocando la quema de aproximadamente 50 Pg/año de biomasa (Goldammer, 1995; Levine, 1996a).

Las abundantes investigaciones realizadas sobre la interrelación entre incendios forestales y actividades humanas han sido revisadas recientemente por Caldararo, 2002. Dicha revisión recoge las numerosas controversias entre teorías etnográficas para explicar los cambios en los bosques durante el Pleistoceno y el Holoceno, que han llevado al consenso, en los últimos 50 años, respecto a los regímenes de los fuegos naturales. La historia del fuego y sus aplicaciones es la de una ecología humana adaptada al fuego, que ha conocido cambios en los paradigmas dominantes en relación con las causas y efectos (desastrosos vs. beneficiosos) de los incendios forestales. En resumen, se acepta, según las conclusiones de dicha revisión, que los intensos incendios que sufrimos hoy son una consecuencia de la intervención humana en ecología forestal, especialmente por la reducción de herbívoros, en épocas relativamente recientes, aproximadamente en los últimos 100–250 mil años.

La incidencia de los incendios es particularmente acusada en los países con clima mediterráneo, donde el fuego es parte de la naturaleza y la sociedad. En esta zona, la recurrencia de una estación anual seca y las altas temperaturas favorecen la aparición y propagación de incendios. Sin embargo, también contribuye a la proliferación de los incendios una serie de variados factores socio-económicos, entre los que cabe citar: i) el mantenimiento de prácticas ancestrales como la quema de rastrojos y otros residuos agrícolas, ii) el éxodo de la población rural, que ha provocado por un lado el abandono de terrenos de cultivos, sustituidos por especies vegetales más favorables a la aparición y el desarrollo de incendios forestales, y por otro el abandono de prácticas tradicionales de explotación sostenible del monte, que permitían aprovechar los recursos que éste le brindaba, al tiempo que se mantenía el bosque “limpio” y menos expuesto a la propagación de los fuegos, iii) el gran porcentaje de incendios que son provocados deliberadamente, superior al 50 % en toda España y aproximadamente el 30 % en el área mediterránea (Ministerio de Medio Ambiente, 2005), iv) el hecho de que las especies vegetales típicamente mediterráneas son de alta inflamabilidad, dado su bajo contenido en agua y la concentración relativamente elevada en aceites esenciales combustibles (Mata et al., 2007; Madrigal et al., 2009), etc. Por todo ello, se reconocen hoy día los incendios forestales como

una de las principales fuentes de desestabilización de los ecosistemas mediterráneos, hasta el punto de ser considerado el factor ecológico más determinante como agente modelador de la composición, evolución y tipología de dichos ecosistemas (Trabaud, 1984; Naveh, 1990; Barberó et al., 1998). La permanente actualidad de los incendios forestales en los medios, por su frecuencia y sus habituales devastadores efectos, ha concienciado a la sociedad y a los gestores políticos sobre la importancia de luchar contra ellos de la forma más eficaz posible, y continuamente se incrementan y perfeccionan los medios para prevenir y extinguir los incendios.

Desde el punto de vista científico, el estudio de los efectos de los incendios forestales sobre los ecosistemas constituye hoy día una línea de investigación a la que se presta especial atención en todo el mundo, dada la relevante incidencia medioambiental de este fenómeno, que presenta un carácter recurrente en determinadas formaciones fitosociológicas (bosques marcescentes y sabanas) y áreas geográficas. Esa atención se sustancia en la proliferación de conferencias internacionales sobre incendios forestales y la extensa bibliografía sobre el tema en todos sus aspectos. Entre las primeras, tienen gran repercusión las series de congresos “Forest Fires Research” y “Fire Ecology and Management”, así como los talleres específicos sobre efectos de incendios forestales celebrados en las últimas convenciones de la European Geochemical Union (EGU, Viena, 2002–2011) y en los numerosos congresos sobre riesgos ambientales. Asimismo crece cada día el número e interés de revistas especializadas. (*J. Forest Fires Res., Int. J. Wildland Fire, Fire Safety, Fire Materials, Fire Manage. Notes*, etc.), así como la frecuente presencia de artículos sobre este tema en revistas generalistas de Ecología y Ciencias del Suelo, Forestales o Medioambientales. Un compendio de estas abundantes referencias se recoge en la publicación mensual *Current Titles in Wildland Fire* del Fire Research Institute de Arizona (<http://www.fireresearchinstitute.org>). Por otro lado, existen en muchos países Sociedades Científicas que reúnen a especialistas nacionales en los variados aspectos del estudio de los efectos de los incendios, como la red temática española **FUEGORED** (www.fuegored.com) creada en 2007 bajo los auspicios del Ministerio de Investigación, que ya ha celebrado tres reuniones nacionales (Valencia, 2008; Sevilla, 2009 y Santiago de Compostela, 2010) con notable éxito en cuanto a participación y comunicaciones. Como resultado de la cooperación dentro de FUEGORED, se han editado recientemente dos monografías que recopilan, por un lado, los numerosos trabajos realizados por científicos españoles en las últimas décadas en torno al efecto de los incendios sobre los suelos (Cerdá y Mataix-Solera, 2009), y por otro revisan los aspectos metodológicos relacionados con el estudio del impacto del fuego (Cerdá y Jordán, 2010).

A continuación se analizará con detalle la actual dimensión del problema de los incendios forestales en los países del área mediterránea de la Unión Europea (UE), en España y en Andalucía, y se revisará el estado actual de conocimientos sobre los impactos ecológicos y ambientales de los incendios sobre los ecosistemas y los suelos.

I.2.2. DATOS SOBRE LA DIMENSIÓN ACTUAL DEL FENÓMENO DE LOS INCENDIOS FORESTALES EN LOS PAÍSES DE LA CUENCA MEDITERRÁNEA, Y EN ANDALUCÍA EN PARTICULAR

Los datos que se muestran a continuación son los que figuran en la Estadística General de Incendios Forestales (EGIF), elaborada a partir de los Partes de Incendios Forestales, cumplimentados por las administraciones autonómicas competentes y remitidos por éstas al Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. La actualización de las estadísticas relativas a incendios forestales se cerró con fecha de diciembre de 2010, y los datos mostrados son todos los disponibles hasta ese momento. Cada siniestro, independientemente de su tamaño, da lugar a un registro en la base de datos EGIF, con los mismos campos de información para todos los incendios. En la EGIF sólo se incluyen aquellos incendios que han afectado a terreno forestal (Ley de Montes 10/2006). Sin embargo, el número de intervenciones que han realizado los medios de extinción es muy superior al de incendios forestales, al haber actuado en fuegos sobre terrenos no forestales que amenazaban con extenderse al monte.

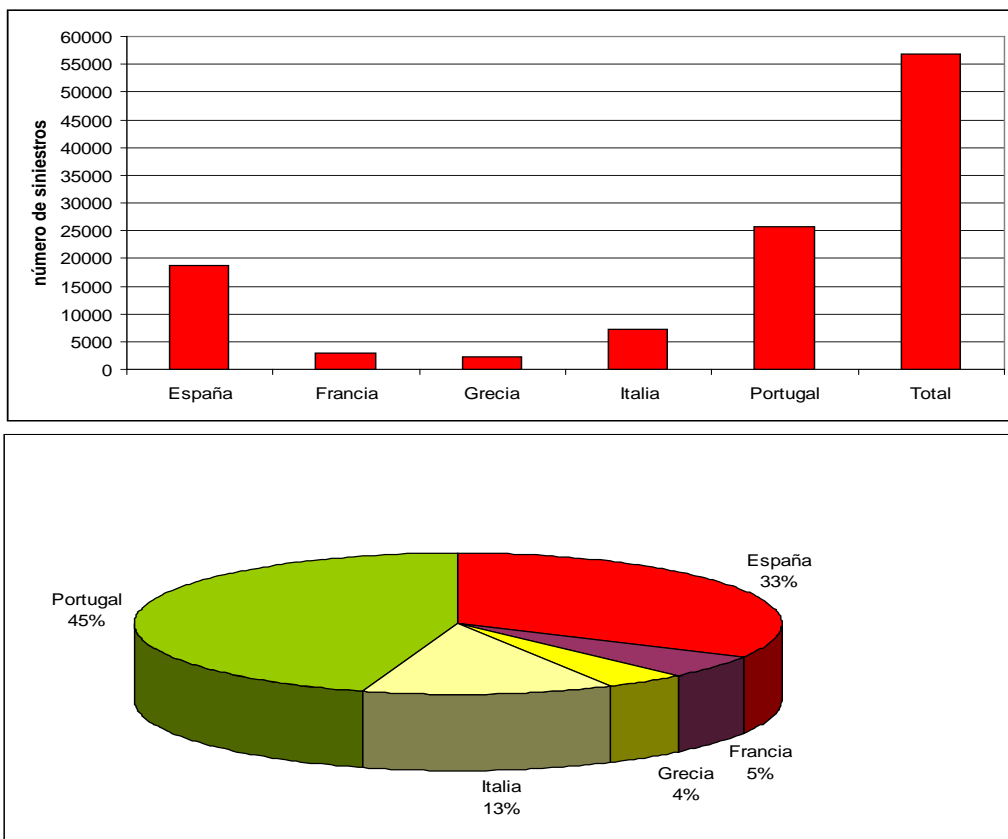
Como ejemplo de la dimensión del problema en el área mediterránea, en la Tabla I.1 y Figs. I.1 y I.2 se muestran algunos datos de los últimos años sobre número de incendios y superficies quemadas en los países situados más al sur de la UE. Los datos actualmente disponibles, obtenidos del informe "Forest Fires in Europe 2008" (Comisión Europea), excepto superficie forestal por países, extraída de Eurostat 2010 (Statistical Office of the European Communities; www.epp.eurostat.ec.europa.eu), muestran que en el periodo 1999–2008, hasta un 91 % de todos los incendios forestales en la UE tuvieron lugar en los países del área mediterránea, y fueron afectadas alrededor de 400000 ha de superficie forestal. De la superficie forestal afectada, aproximadamente el 30 % corresponde a España, estando sólo por debajo de Portugal en cuanto a superficie afectada por incendios forestales en el periodo señalado.

Tabla I.1. Media del número de incendios y superficie forestal afectada en los países del sur de la UE en el periodo 1999–2008

País	Siniestros	Superficie Forestal (ha)	Índice de gravedad (%) ^b
España	18613	114140	0,48
Francia ^a	3015	18729	0,69
Grecia	2325	48416	1,34
Italia	7169	75720	0,90
Portugal	25642	137766	3,73
Total	56764	394770	--

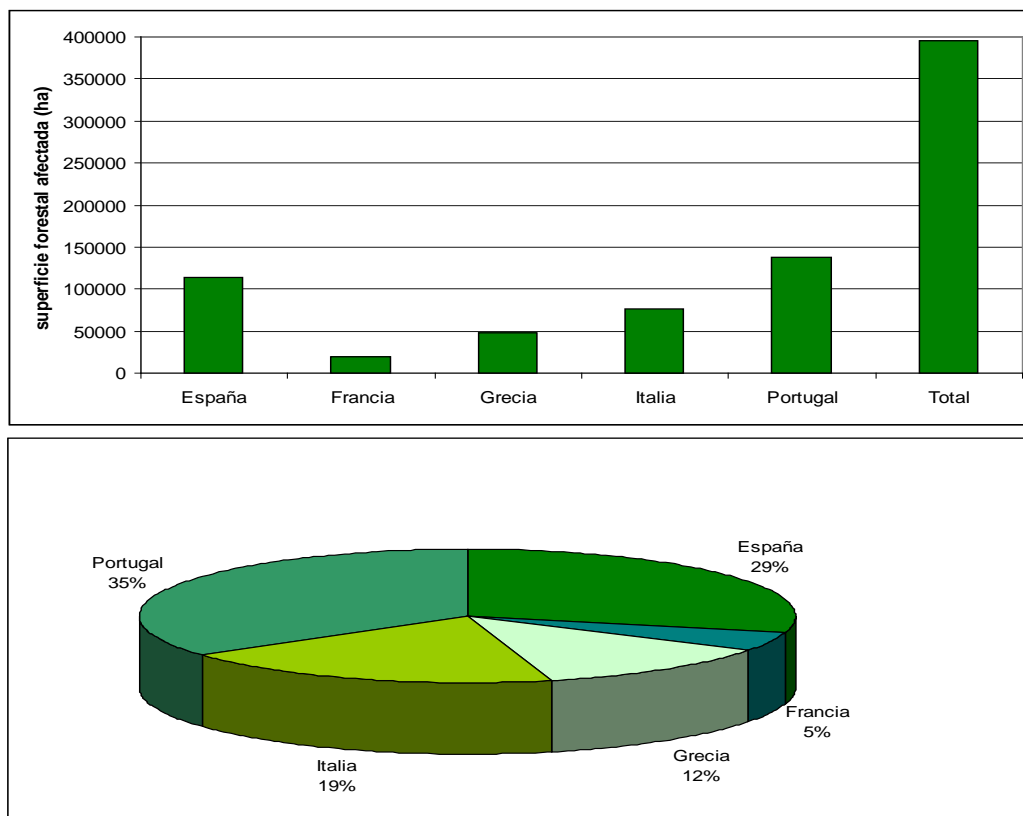
^aDatos de la región mediterránea y Las Landas

^bÍndice de gravedad: importancia de los incendios en su contexto forestal: superficie quemada en el año / superficie forestal x 100



Fuente: Comisión Europea y Eurostat, 2010

Figura I.1. Número de incendios en los países del sur de la UE en el periodo 1999–2008.



Fuente: Comisión Europea y Eurostat, 2010

Figura I.2. Superficie forestal afectada en los países del sur de la UE en el periodo 1999–2008.

En lo que respecta a España, el número de incendios forestales y la superficie quemada se ha disparado en los últimos 50 años con consecuencias nefastas (más de 100 fallecidos) e ingentes pérdidas económicas.

La Tabla I.2 y las Figs. I.3 y I.4 muestran el número de hectáreas afectadas y el número de incendios ocurridos en el periodo 1995–2009, y el año 2010. Los datos, obtenidos a través de los informes sobre estadísticas de incendios forestales del ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (año 2010), indican que en el periodo señalado un 63,48 % de los siniestros (12211) fueron conatos (< 1 ha), mientras que el 35,52 % de los siniestros (7024) fueron incendios (> 1 ha). Aunque se trate de datos provisionales, se puede adelantar que durante el año 2010, el número de incendios ha sido inferior (3347) al promedio del periodo 1995–2009. En lo relativo a la superficie quemada, en el periodo 1995–2009 se han visto afectadas casi 120000 ha de superficie forestal, mientras que la incidencia en el año 2010 ha sido inferior con respecto al promedio del periodo estudiado, con 44000 ha afectadas.

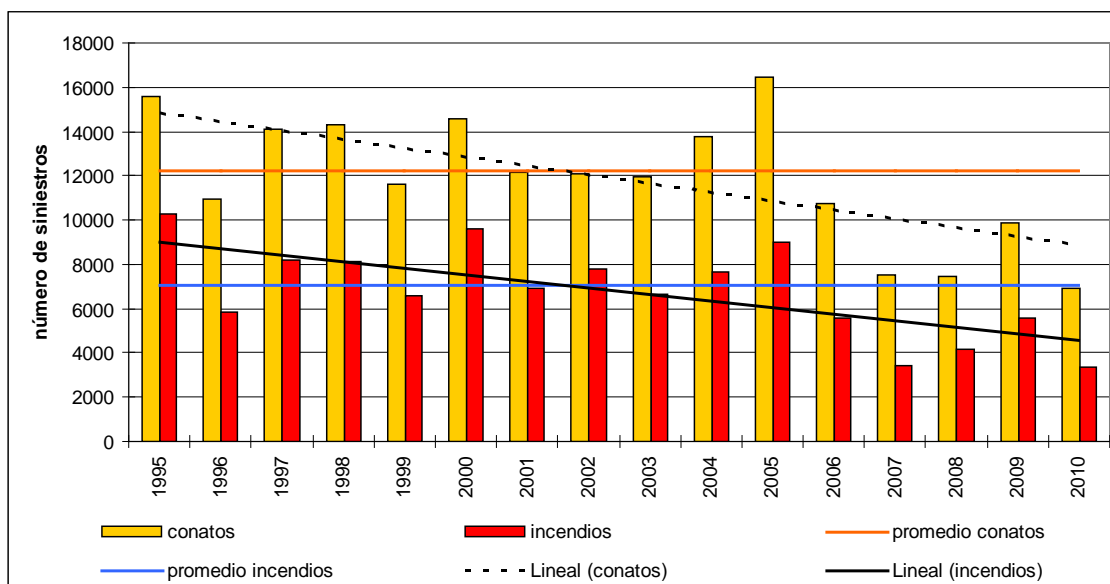
Las cifras del año 2010, comparadas con los datos promedios del periodo 2000–2009, tanto de número de siniestros como de superficies afectadas, han descendido; siendo 2010 junto con los años 2001 y 2007, los años en los que se han alcanzado valores menores en el decenio que nos ocupa. Este descenso de cifras supone aproximadamente una disminución del 55 % con respecto al número de siniestros (conatos e incendios), y del 35 % con respecto a la superficie forestal afectada. En ambos casos, la tendencia es decreciente en el decenio analizado.

Tabla I.2. Incendios Forestales en España en el periodo 1995–2010

Años	Conatos (<1 ha)	Incendios (≥1 ha)	Superficie arbolada (ha)	Superficie no arbolada (ha)^a	Superficie forestal (ha)	Superficie forestal afectada (%)
1995	15568	10260	42380	101088	143468	0,55
1996	10918	5853	10531	49283	59814	0,23
1997	14136	8184	21326	77177	98503	0,38
1998	14315	8133	42959	90683	133643	0,51
1999	11650	6587	24034	58183	82218	0,32
2000	14547	9571	46138	142448	188586	0,72
2001	12172	6927	19170	73217	92386	0,35
2002	12110	7819	25197	82267	107464	0,41
2003	11982	6634	53673	94499	148172	0,57
2004	13750	7646	51732	82460,4	134193	0,52
2005	16475	9017	69397	119301	188697	0,73
2006	10741	5593	71083	84280	155363	0,60
2007	7523	3409	29403	56710	86113	0,33
2008	7431	4181	7636	32258	39895	0,15
2009	9849	5542	39528	71255	110783	0,43
Media	12211	7024	36946	81007	117953	0,45
2010 ^b	6893	3347	10291	34086	44377	0,16

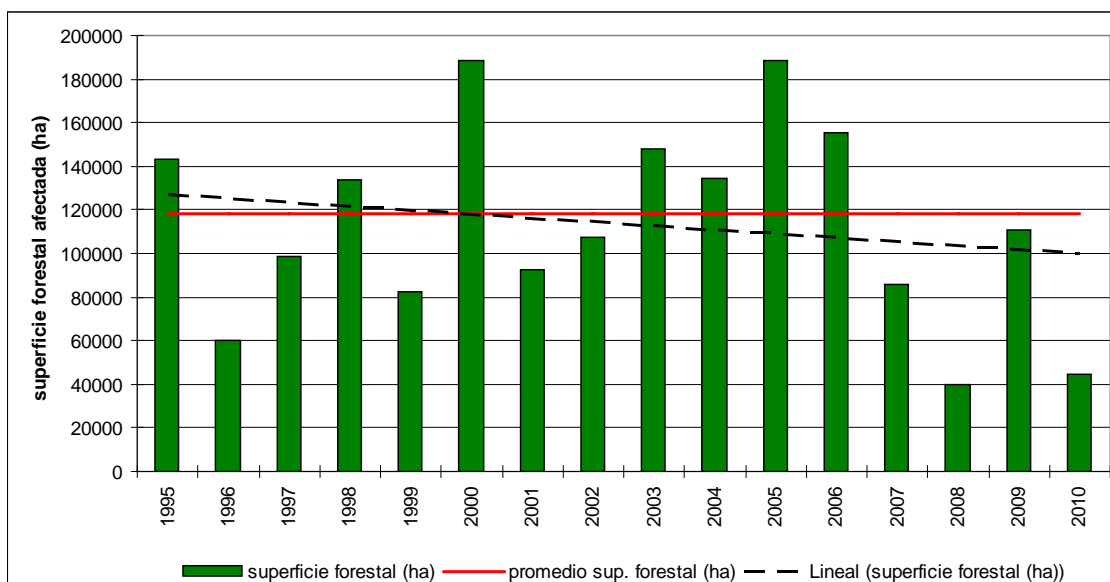
^a Corresponde a la superficie de matorral y monte abierto más la superficie de pastos y dehesas

^b Datos provisionales del “Avance informativo de Incendios Forestales” del ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (Septiembre 2010)



Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010

Figura I.3. Evolución del número de siniestros en España entre 1995–2010.



Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Y Marino, 2010

Figura I.4. Evolución de áreas forestales afectadas en España entre 1995–2010.

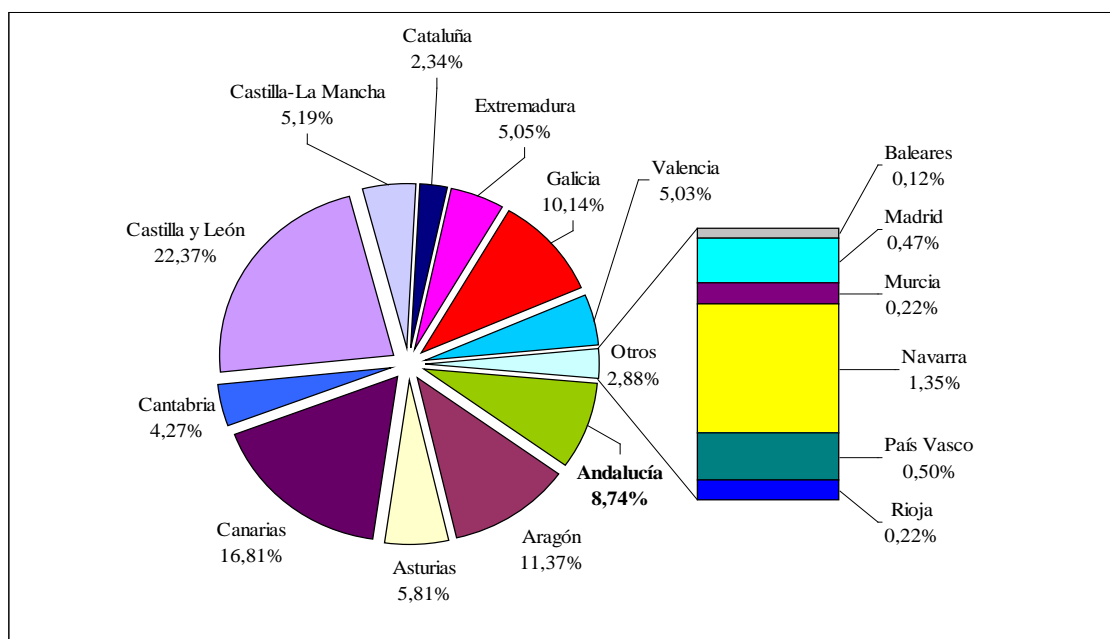
La gran influencia de los factores climatológicos, de vegetación y socioeconómicos sobre los incendios forestales, tanto en sus orígenes como en su posterior propagación, hace que las cifras del total nacional puedan ocultar una visión más localizada de las realidades zonales. Por todo ello, cuando es de interés, los valores se detallan por comunidades autónomas y por grandes áreas geográficas con cierta homogeneidad en la problemática de incendios forestales, por ejemplo Norte de España, Área Mediterránea, Islas Canarias, etc.

En la Tabla I.3 y la Fig. I.5 se presentan los datos correspondientes al número de incendios y superficie quemada en las diferentes comunidades autónomas durante 2007–2009, principal periodo de recogida de las muestras utilizadas en este trabajo.

En el caso de Andalucía, se quemaron un total de 6900 ha, lo que supone aproximadamente un 9 % del total de la superficie forestal afectada en España en el periodo establecido. Los datos de distribución de incendios forestales por comunidades autónomas del año 2010, se encuentran disponibles en el “Avance informativo sobre incendios forestales en España” (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino) con fecha de 31 de mayo de 2010. Dichos datos no se han incluido en la tabla porque no reflejan los datos del verano, época del año con mayor incidencia de incendios forestales. Aunque se trate de datos provisionales, en general se observa una disminución generalizada, tanto en el número de siniestros como en la superficie quemada.

Tabla I.3. Número de siniestros y superficies por comunidades autónomas entre 2007–2009

Comunidad Autónoma	Número Conatos (<1ha)	Número Incendios (>=1ha)	Superficie arbolada (ha)	Superficie no arbolada (ha)	Superficie forestal total (ha)
Andalucía	660	209	1012	5887	6900
Aragón	302	96	5333	3640	8972
Asturias (Principado de)	766	942	320	4265	4585
Baleares	109	8	27	66	93
Canarias	116	19	8097	5168	13265
Cantabria	59	305	562	2811	3373
Castilla y León	1094	949	3076	14580	17656
Castilla-La Mancha	555	212	1758	2340	4099
Cataluña	512	78	765	1084	1.849
Ceuta	0	1	1	1	2
Extremadura	515	356	1249	2738	3987
Galicia	2362	844	1463	6537	7999
Madrid (Comunidad de)	200	59	10	361	371
Melilla	0	0	0	0	0
Murcia (Región de)	100	16	49	127	176
Navarra (Comunidad Foral de)	433	145	287	780	1067
País Vasco	56	38	200	195	395
Rioja (La)	73	25	25	145	170
Valencia (Comunidad de)	313	69	1290	2683	3973
Total España	8226	4367	25522	53408	78930



Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Y Marino, 2010

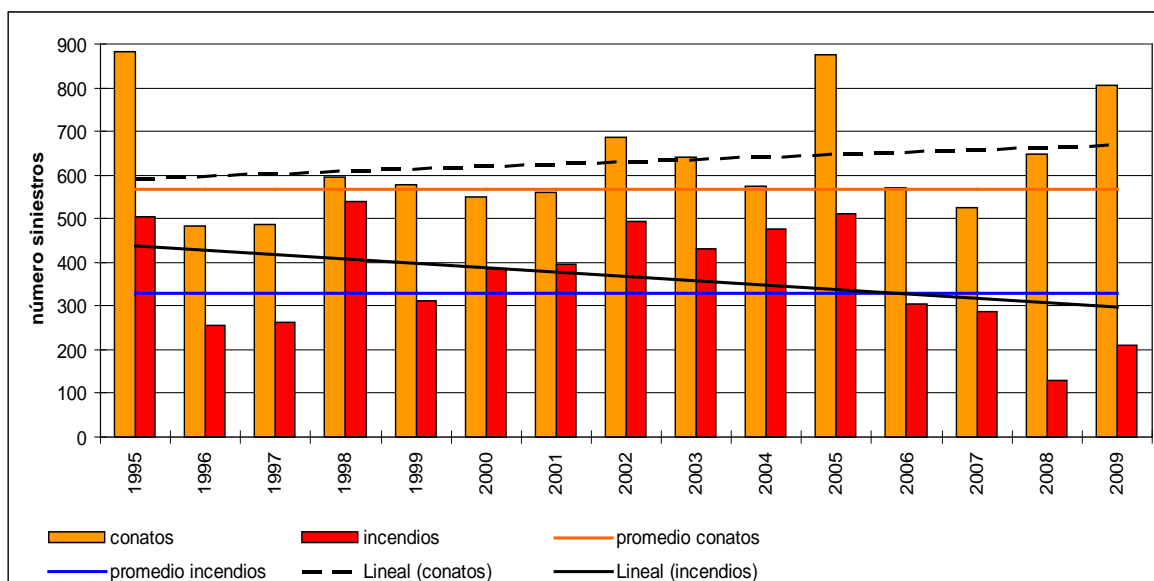
Figura I.5. Superficie forestal española afectada, por comunidades autónomas, en el periodo 2007–2009.

La Tabla I.4 y las Figs. I.6 y I.7 muestran los datos de incendios forestales en Andalucía entre 1995 y 2009. Al igual que en el caso anterior, no se han incluido los datos de 2010 porque actualmente sólo están disponibles las cifras de incendios y de superficie quemada hasta el 31 de mayo de 2010.

Tabla I.4. Incendios forestales en Andalucía entre 1995–2009

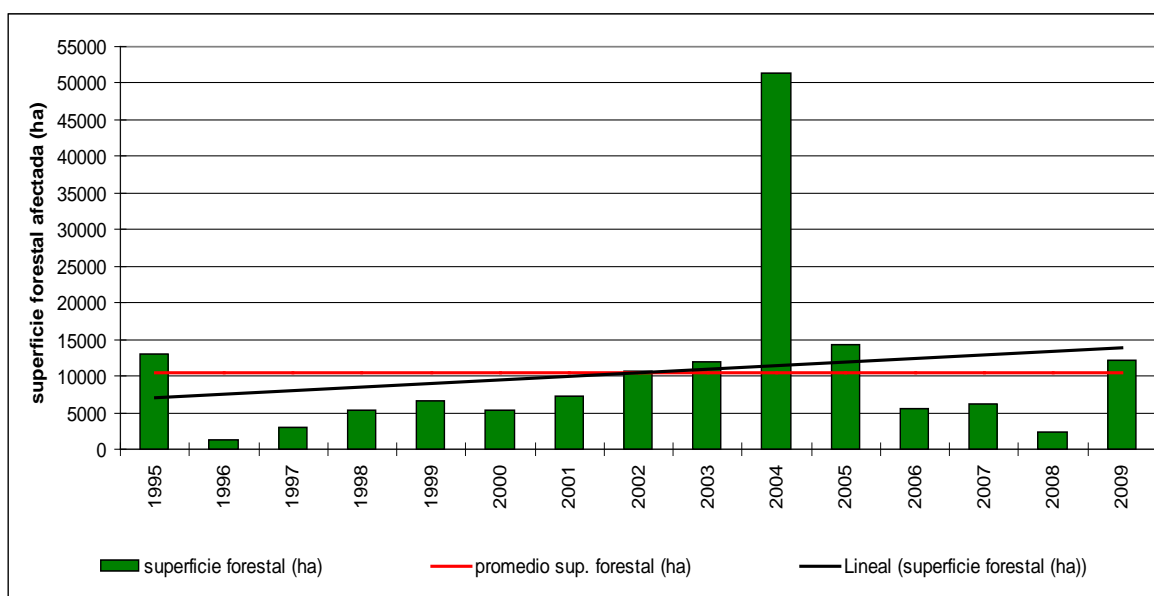
Año	Conatos (<1 ha)	Incendios (≥ 1ha)	Superficie arbolada (ha)	Superficie no arbolada (ha)	Superficie forestal (ha)	% Superficie forestal afectada ^a
1995	884	505	7625	5346	12971	0,15
1996	482	257	502	756	1258	0,01
1997	486	264	1500	1451	2951	0,03
1998	594	539	1159	4082	5241	0,06
1999	577	312	2270	4339	6609	0,08
2000	549	384	2029	3382	5411	0,06
2001	561	394	2952	4399	7351	0,08
2002	685	494	2560	8081	10641	0,12
2003	640	431	4806	7036	11842	0,14
2004	574	478	32451	18823	51274	0,60
2005	876	513	4772	9608	14380	0,16
2006	572	305	1035	4436	5471	0,06
2007	524	286	1390	4879	6270	0,07
2008	649	130	372	1875	2247	0,03
2009	807	210	1274	10908	12181	0,14
Media	631	367	4447	5960	10407	0,12

^aLos cálculos se han hecho considerando una superficie total de Andalucía de 8.759.700 ha (Junta de Andalucía, Consejería de Medio Ambiente).



Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino

Figura I.6. Evolución del número de incendios forestales en Andalucía entre 1995–2009.



Fuente: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural Y Marino, 2010

Figura I.7. Evolución de áreas forestales afectadas en Andalucía entre 1995–2009.

Estos datos ponen de manifiesto la importancia del fenómeno y la necesidad de estudiar los efectos de los incendios forestales en las regiones mediterráneas de la UE en general, y en España en particular. En la comunidad autónoma andaluza, el impacto de los incendios forestales es especialmente importante, tanto en número de siniestros como en superficie arbolada afectada. La Dirección General de Gestión del Medio Natural de la Consejería de Medio Ambiente, de la Junta de Andalucía, planifica y coordina la lucha contra los incendios forestales en el ámbito regional, a través de la gestión del plan INFOCA (Plan de Emergencia por Incendios Forestales de Andalucía) aprobado anualmente. Por otra parte, la Empresa de Gestión Medioambiental (EGMASA), en colaboración directa con la Consejería de Medio

Ambiente de la Junta de Andalucía, y diversos centros de investigación, apoyan la realización de investigaciones sobre origen y repercusión social de los incendios (De Castro et al., 2004), su impacto (González-Vila et al., 2007; González-Pérez et al., 2007) y las medidas de restauración de zonas forestales afectadas (Costa-Pérez, 2007).

I.2.3. IMPACTO DE LOS INCENDIOS FORESTALES SOBRE EL ECOSISTEMA Y LOS SUELOS

I.2.3.1. Aspectos generales

Los incendios forestales provocan importantes impactos ecológicos y ambientales, además de cuantiosos daños económicos derivados tanto de la pérdida de madera, corcho, cultivos, etc., como de las inversiones necesarias para su prevención y extinción. De hecho, el fuego, junto a las prácticas agrícolas intensivas, se considera la mayor agresión sobre los ecosistemas naturales, y no hay ninguna otra que suponga más pérdidas para todos los elementos que los constituyen (flora, fauna, suelo, etc.).

El efecto más directo tiene lugar sobre la vegetación de la zona afectada, llegándose en muchos casos a la eliminación total de la cubierta vegetal. La quema de biomasa (vegetación de bosques, sabanas y tierras de cultivo) es una importante fuente de emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) a la atmósfera, que contribuirían al calentamiento global y al cambio climático (Levine, 1994). La gran variabilidad en la magnitud del aumento de los niveles de gases responsables del cambio climático, como resultado principalmente de la quema de combustible fósiles, desde que comenzaron las mediciones en la década de los 50, podría explicarse por la influencia de los incendios forestales. De hecho, mediciones de la NASA, usando una combinación de datos empíricos y modelos climáticos, han encontrado que aumentos “extra” de las emisiones de CO_2 y CH_4 , están asociados con periodos de sequía en diversas partes del mundo y a los consecuentes graves episodios de incendios forestales registrados en las mismas (van der Werf et al., 2003, 2010).

Por otro lado, la destrucción directa de la vegetación también implica la pérdida de un sumidero natural de CO_2 atmosférico, si bien a medida que la vegetación de la zona quemada va rebrotando, el CO_2 es de nuevo incorporado desde la atmósfera a través de la fotosíntesis, de manera que a nivel global el balance neto de C, a largo plazo, se puede considerar nulo (Levine et al., 1995, 1996a).

La pérdida de la vegetación facilita los procesos erosivos, con pérdida de cubierta edáfica y perturbación del régimen hidrológico. De hecho, se ha encontrado una estrecha relación entre los incendios forestales y la contaminación de superficies de agua, por un aumento de los sedimentos que son aportados por escorrentía superficial, así como por deposiciones atmosféricas (Schindler et al., 1980; Boerner y Forman, 1982; Bayley y Schindler, 1991). Relacionado con el impacto anterior, es importante destacar que la mayor proporción de

sustancias orgánicas hidrofóbicas formadas por alteración de la MO en los suelos quemados, contribuye a una mayor pérdida de suelo por escorrentía, como se discutirá más adelante.

Otro impacto evidente de los incendios forestales es el que se produce sobre la fauna, bien provocando la muerte directa de muchas especies o como consecuencia de la destrucción del hábitat.

En general, pues, el fuego puede considerarse como una fuente de impactos negativos sobre los ecosistemas naturales, aunque no debe olvidarse que también se contempla por muchos ecólogos como un factor natural más en la evolución de los ecosistemas, hasta el punto de llegar a proponerse en algunos casos que no deben apagarse los fuegos naturales, para conseguir que ejerzan su efecto necesario de regulación natural. El hecho de que el fuego es una reacción natural de los ecosistemas para la aceleración de los ciclos biogeoquímicos, ocurre principalmente en zonas áridas o semiáridas donde el reciclado natural del C se encontraría impedido por la falta de nutrientes del suelo y condiciones físicas desfavorables (escasa humedad en la mayor parte de los meses del año, etc.). Es el caso de las sabanas africanas y americanas (el Cerrado de Brasil), donde se han encontrado indicadores de resistencia natural al fuego de la vegetación (capa de corcho espesa, troncos retorcidos por fuegos en el pasado), y donde la quema de la vegetación natural es el único procedimiento espontáneo para que los nutrientes inmovilizados en forma de biomasa vuelvan al suelo. Otro ejemplo típico es el de la marcescencia de algunos robles, donde el hecho de que la hoja se seque pero no se caiga al suelo ha sido interpretado como una invitación al fuego, sobre todo en el bosque mediterráneo semiárido, donde el ya de por sí lento crecimiento de los encinares y robledales puede retrasarse aún más cuando la mayor parte de los nutrientes de la solución del suelo has pasado al bosque (SE de CC Forestales, 2005).

En este contexto, han sido los ecólogos del fuego los que más han contribuido a descalificar el paradigma clásico de la "climax climática", que postulaba que las comunidades vegetales evolucionaban progresivamente hasta un estado óptimo de "equilibrio" con el medio natural, sin evolución ulterior de estos ecosistemas, que habría que "conservar" evitando su "perturbación". Hoy día se admite que tal climax no puede darse en la realidad de los sistemas abiertos, y, ha sido sustituido por otros conceptos ("climax del fuego", "climax edáfico") en los que la sucesión ecológica está determinada por numerosos factores, tales como el suelo, la topografía, el agua o el fuego, que no permiten su evolución hasta el climax climático (Christopher, 2007).

Desde el punto de vista exclusivamente edafológico, el de especial interés en el marco de los objetivos del presente estudio, son muy numerosos los precedentes de investigaciones sobre el impacto del fuego en las propiedades de los suelos en general, y sobre la MO en particular, que pasamos a revisar.

I.2.3.2. Efectos del fuego sobre las propiedades físico-químicas del suelo

Las zonas incendiadas suponen un verdadero laboratorio, que permiten conocer la adaptación de los ecosistemas y sus estrategias de recuperación ante las alteraciones. En el caso de los suelos, los incendios han permitido conocer los cambios en las propiedades edáficas y los efectos sobre los procesos de generación de escorrentías y erosión.

Gran parte de los impactos ecológicos y ambientales provocados por los incendios forestales derivan de efectos a corto y medio plazo sobre las propiedades físicas, químicas y sobre la composición, propiedades y dinámica de la MOS y por ende de sus poblaciones microbianas (Banthus et al., 1993; Vázquez et al., 1993; Pietikäinen y Fritze, 1995; González-Vila y Almendros, 2004; González-Pérez et al., 2004; Úbeda y Mataix-Solera, 2008; Cerdá y Robichead, 2009).

El suelo es un sistema altamente complejo y abierto, por lo que resulta complicado sistematizar o generalizar los impactos que el fuego puede ocasionar sobre el mismo. Hay que tener en cuenta, además, que muchos de los cambios y procesos que se producen no son inducidos exclusivamente por el fuego, sino que éste únicamente los acelera, y que los impactos reconocidos son fuertemente dependientes de numerosas variables, como son la intensidad del incendio (temperatura que se alcanza en el suelo), el tipo de incendio (de copa, a ras de suelo, de raíces, etc) y la duración del mismo, la humedad del suelo, el viento, la pendiente del terreno, el tipo de vegetación (combustibles naturales), el tipo de suelo, etc. De ahí la variabilidad, en algunos casos, de los efectos descritos sobre distintas propiedades físico-químicas del suelo, que se describen brevemente a continuación:

a) Modificaciones en la repelencia al agua (hidrofobicidad)

Los fuegos provocan cambios en las propiedades coloidales de los suelos que se traducen principalmente en un aumento de la hidrofobicidad o repelencia al agua (Ibáñez et al., 1983; Doerr et al., 1996, 2000).

La repelencia es un fenómeno complejo que no puede asignarse a un agente o factor único, es decir, que no debe ser interpretada por una simple relación causa-efecto. En casos concretos se ha demostrado experimentalmente (Almendros et al., 1999) que el comportamiento de repelencia es el resultado de la descarboxilación, deshidratación y desfuncionalización general de la MO hidrofílica, que vuelve impermeables las superficies de la matriz del suelo.

Algunos autores consideran que la hidrofobicidad de los suelos está causada en última instancia por sustancias orgánicas apolares o con cadenas apolares (similares en estructura química, por ejemplo, a los fosfolípidos de las biomembranas), producto de la actividad metabólica de los seres vivos, o bien derivadas de su descomposición biótica o abiótica (Doerr et al., 2000; DeBano, 2000). Sin embargo, cuando un suelo se somete a temperaturas elevadas

se generan sustancias orgánicas de origen pirolítico, pero la proporción de lípidos, supuestos responsables de la repelencia por su carácter marcadamente hidrofóbico, tiende a disminuir (Dettweiler et al., 2003). En trabajos recientes (De Blas, et al., 2010) se ha observado que tras extraer lípidos libres, lípidos esterificados y fracciones húmicas (ácidos húmicos: AHs y ácidos fúlvicos: AFs) aún queda repelencia en el residuo de suelo, aunque la extracción de los AHs y AFs con NaOH era imprescindible para que la hidrofobicidad bajase de forma significativa.

Algunos estudios indican que apenas se registran variaciones en el comportamiento hidrofóbico de los suelos a temperaturas inferiores a 175 °C. Sin embargo, a partir de los 200 °C este comportamiento se intensifica hasta un umbral máximo que supone la destrucción total de la MO, momento en el que la hidrofobicidad cae. El valor de este umbral térmico oscilaría entre los 280 °C y los 400 °C (Almendros et al., 1990; Salgado et al., 1995; Fernández et al., 1997; Robichaud y Hungerford, 2000; Doerr et al., 2000).

Con todo, se ha constatado que la repelencia al agua es una característica discontinua en el suelo, tanto en sentido horizontal como vertical, lo cual resulta ser especialmente (aunque no exclusivamente) válido en suelos afectados por incendios. De este modo, no es frecuente hallar en el campo capas hidrofóbicas continuas en los suelos, sino que se localizan *manchas* o *parches* afectados por esta circunstancia. En el caso de los incendios forestales, la profundidad de la capa impermeable depende en gran medida de la intensidad del incendio (temperatura alcanzada), así como de las características del suelo, como la humedad o la textura (Huffman et al. 2001), aunque raramente supera los 6–8 cm (Henderson y Golding 1983; Huffman et al. 2001). De esta manera, debido a los patrones irregulares de severidad de un incendio forestal, es común encontrar que zonas del suelo con repelencia al agua se alternen horizontalmente con zonas permeables (Imeson et al. 1992; Martin y Moody 2001). Por otra parte, la variabilidad de la repelencia al agua es también temporal, ya que el comportamiento hidrofóbico de un suelo desaparece cuando el suelo se humecta durante tiempo suficiente. Por tanto, la hidrofobicidad está sometida a variaciones estacionales según las condiciones climáticas del entorno, sobre todo la pluviometría (DeBano, 2000; Shakesby et al., 2000).

b) Modificaciones en el pH

El aumento del pH del suelo como consecuencia del fuego depende fundamentalmente del tipo de vegetación y de la intensidad del fuego. De esta manera, incrementos realmente significativos del pH sólo ocurren a altas temperaturas (> 450–500 °C) (incendios de intensidad alta), cuando se produce la combustión completa de la MOS (y desaparece la capacidad tampón o de amortiguamiento de los cambios de pH de la misma), favoreciéndose al mismo tiempo la pérdida de grupo OH de los minerales de la arcilla y la formación de óxidos. A temperaturas bajas (menos de 300 °C) se pierden los grupos carboxilos de los ácidos húmicos y urónicos, lo

que también se refleja en un aumento del pH del suelo. Por otra parte, la acción del fuego provoca un aumento del pH del suelo debido al aporte de cationes, sobre todo Ca, Mg, K, Si y P, así como determinados microelementos (Khanna y Raison, 1986; Etiégni y Campbell, 1991; Khanna et al., 1994; González et al., 1996; Mataix-Solera et al., 1996b), óxidos y carbonatos a través de las cenizas de la vegetación quemada.

Analizando diversos tipos de suelos bajos diferentes cubiertas de vegetación, Ulery et al. (1993) encontraron que en las capas más superficiales del suelo el incremento del pH puede ser de hasta 3 ó 4 unidades inmediatamente después del incendio, mientras que, en incendios de baja intensidad los cambios en el pH son prácticamente insignificantes (Owensby y Wyrill, 1973). En algunos casos se ha observado que el valor del pH puede bajar algunas décimas como consecuencia de los incendios, hecho que se atribuye a una disminución en el poder amortiguador del suelo como consecuencia de la deshidratación de los coloides (Coleson y Morrison, 1930).

c) Modificaciones en la conductividad eléctrica

En general, la conductividad eléctrica de los suelos aumenta después de un incendio (Naidu y Srivasuki 1994; Hernández et al. 1997), debido al incremento en la cantidad de iones solubles inorgánicos liberados por la combustión de la MO. En este caso, si no se llegan a alcanzar niveles tóxicos de salinidad, se puede suponer que esto implica un aumento de la fertilidad del suelo. Sin embargo hay que considerar que existen niveles máximos de nutrientes que pueden ser absorbidos desde la solución del suelo y además que se puede provocar un desequilibrio iónico por un aumento selectivo en unos tipos de iones. De esta manera, el aumento de la salinidad, aún sin llegar a niveles fitotóxicos, no se puede considerar como un indicativo del aumento de fertilidad.

d) Modificaciones en la capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) disminuye con el fuego (Badía y Martí, 2003), debido a la pérdida de una fracción del suelo con carga y gran superficie específica, como es la MO (Mangas et al., 1992; Carballas, 1993; Oswald et al., 1999). A temperaturas elevadas, la fracción arcilla del suelo también se destruye, favoreciendo el hecho anterior.

Se suele observar una buena correlación entre la cantidad de MO que se pierde y el porcentaje de reducción de la CEC. La explicación se encuentra en la descarboxilación y pérdida de OH fenólicos, la pérdida de capacidad quelatante de la MO y la destrucción de arcilla a temperaturas mucho más elevadas. De esta manera, el potencial de intercambio de la matriz (orgánica y mineral) del suelo disminuye.

Debido a la pérdida de MO, parte de los cationes liberados no pueden ser retenidos en el complejo adsorbente, siendo más fácilmente lixiviados hacia horizontes más profundos en el perfil del suelo o arrastrados sobre el suelo desnudo por el agua tras las primeras lluvias. De esta manera, el resultado final será, posiblemente, un empobrecimiento del suelo ya que, aunque netamente haya más nutrientes en la solución del suelo como consecuencia de su liberación por la acción del fuego, habrá disminuido la capacidad de mantener reservas de los mismos. Las variaciones dependen de la intensidad del fuego y el tipo de suelo. La alteración de la MO se produce a unas temperaturas entre 100 y 250 °C aproximadamente, llegándose a observar una reducción de hasta el 20 % en la CEC en los suelos en los que esta propiedad depende fundamentalmente del contenido en MO. Los fuegos de intensidad débil tienen poco efecto sobre la CEC, aunque en zonas afectadas por este tipo de incendios incluso se ha llegado a registrar un aumento en la capacidad de cambio, debido posiblemente a la liberación de cargas de complejos órgano-minerales (Gimeno, 1987).

e) Modificaciones en la textura del suelo y en la fracción mineral

La distribución del tamaño de partículas en un suelo o textura, no tiene por qué verse afectada directamente por la acción del fuego (Oswald et al., 1999; Mataix-Solera, 1999), pero en algunas zonas afectadas por incendios forestales se ha observado un enriquecimiento selectivo en las partículas de mayor tamaño (arena y grava) (Díaz-Fierros, 1982; Ulery y Graham, 1993), posiblemente debido al lavado de las partículas más finas, limo y arcilla, por acción del agua (Mermut et al., 1997).

La mineralogía del suelo no se ve alterada en gran medida por la acción del fuego porque el primer paso para la alteración de la mayoría de los minerales, deshidroxilación, ocurre a temperaturas por encima de los 500 °C (Tan et al., 1986), temperaturas que se alcanzan exclusivamente en incendios de elevada intensidad.

f) Modificaciones en la estabilidad y la proporción de agregados estables

Generalmente, los incendios forestales producen una disminución de la estabilidad del suelo (Giovannini et al., 1983) como consecuencia de la pérdida de MO por combustión (Chartres y Múcher, 1989; Giovannini et al., 1989; Badía y Martí, 2003), o de otros factores clave en la estabilidad de un suelo, como son la cubierta vegetal, la mesofauna o los microorganismos (Díaz et al., 1994). Sin embargo, la estabilidad de los agregados que consigan superar la acción del fuego puede ser mayor gracias al incremento en la proporción de óxidos, que actúan como elementos cementantes (Giovannini y Luchessi, 1997; Ketterings et al., 2000). También puede observarse la tendencia contraria en el caso de incendios de baja intensidad o de

copas (Ibáñez et al., 1983; Díaz-Fierros et al., 1987; Mataix-Solera et al., 1996a), tras los cuales la estabilidad del suelo puede aumentar debido i) a la formación de una capa hidrofóbica en la superficie externa de los agregados, que contribuye a su resistencia frente a la disgregación (Mataix-Solera y Doerr, 2004) y ii) como consecuencia del aporte de material vegetal fresco que no ha sufrido una combustión completa (Ibáñez et al., 1983; Fernández et al., 1988; Almendros et al., 1990)

g) Modificaciones en el ciclo de nutrientes: nitrógeno, fósforo y micronutrientes

Los incendios forestales modifican el ciclo biológico de los nutrientes, fundamentalmente con respecto a la velocidad a la que estos son liberados. Durante los procesos de mineralización biológica, la liberación de los nutrientes en forma asimilable por las plantas es lenta pero equilibrada. Sin embargo, como consecuencia de la acción del fuego, los nutrientes son liberados muy rápidamente, acumulándose fundamentalmente en la capa de cenizas resultante de la combustión de la vegetación y de la MO más superficial (Trabaud, 1983; Khanna y Raison, 1986).

Con respecto al nitrógeno (N), algunos de los efectos del fuego son directos, ya que provoca la volatilización y/o oxidación de las formas orgánicas presentes en el humus (Raison, 1979; Raison et al., 1992; Mataix-Solera et al., 1999b; Prieto-Fernández et al., 2004). De hecho, el N orgánico tiene una baja temperatura de volatilización, por lo que estos efectos pueden ser frecuentes teniendo en cuenta las temperaturas que se suelen alcanzar en incendios forestales. Por otra parte, como contrapartida, se ha descrito que por efecto del calentamiento pueden neoformarse compuestos nitrogenados heterocíclicos y estables (Knicker et al., 2000).

En cuanto al N inorgánico, existen estudios que indican que el fuego provoca un aumento temporal del N utilizable en el suelo como consecuencia de la descomposición de la MO y la liberación de iones amonio (NH_4^+), que contribuyen a aumentar la proporción de N disponible (Rundel, 1983; Trabaud, 1983; Marion et al, 1991; Binkley y Christensen, 1992; Hernández et al., 1997). Un aumento más significativo se puede encontrar en el caso de los nitratos (NO_3^-) (Hernández et al., 1997), como consecuencia del incremento de la actividad microbiana, debido al aumento del pH después del incendio, la cantidad de nutrientes y la temperatura del suelo.

Generalmente baja la relación C/N con el fuego, en vez de subir, en parte porque se pierde el CO_2 a más velocidad que lo hacen los compuestos de N.

El fósforo (P), otro nutriente esencial para las plantas, también resulta alterado según la intensidad del incendio. El contenido en P total en suelos quemados no suele presentar variaciones significativas (Raison, 1979; Kitur y Frye, 1983; Trabaud, 1994), debido fundamentalmente a que la temperatura de volatilización de las formas de P en el suelo (fosfatos,

fitina, fosfolípidos y nucleótidos) es aproximadamente de 550 °C, y en la mayoría de los incendios no se alcanzan temperaturas tan elevadas. Sin embargo, el contenido en P disponible para las plantas, en general aumenta después de los incendios forestales (Raison, 1979; Khanna y Raison, 1986; Kutiel y Kutiel, 1989; Lynham et al., 1998) debido a la transformación de P en forma orgánica a P inorgánico (Kutiel y Shaviv, 1989; Saa et al., 1993; Carballas et al., 1993), y a la incorporación de cenizas producto de la combustión de la vegetación (Carreira y Niell, 1995; Mataix-Solera et al., 1999b).

Con respecto a los micronutrientes, en general se suele observar un aumento en los suelos afectados por incendios, fundamentalmente debido al aporte procedente de la incineración de la vegetación (Stark, 1977).

h) Efecto del fuego en las poblaciones microbianas del suelo y la mineralización del carbono

Después de un fuego se producen modificaciones de factores diversos interrelacionados que afectan a la comunidad microbiana y con ello a la evolución de la MOS. El principal factor que influye en los cambios en la biodiversidad del suelo es el efecto directo esterilizador del calor, así como las modificaciones de las condiciones microambientales, como consecuencia de las alteraciones de la MO por efecto del fuego.

El fuego afecta también a las comunidades microbianas del suelo y a su estructura trófica, lo que modifica los procesos de reciclaje de los materiales orgánicos y provoca pérdidas de estructura y de sus propiedades físicas en general. En general, el fuego causa una reducción de la biomasa microbiana del suelo (Prieto-Fernández et al., 1998), una predominancia de las poblaciones bacterianas sobre las de hongos (Deka y Mishra, 1983; Baath y Arnebrant, 1994) y una mayor presencia de bacterias fijadoras (Johnson, 1992). En incendios intensos o en suelos con MO altamente inflamable, ricas en materiales resinosos como es el caso en las coníferas y cistáceas, se suele observar una drástica reducción de los índices de mineralización en suelo (Almendros et al., 1984a), que se relaciona con la aparición de humus piromórfico con alta condensación y refractario a la biodegradación (Almendros et al., 1990, 1992; Knicker et al., 1996; Knicker et al., 2005). La presencia de carbón en el suelo también afecta a los organismos; el carbón vegetal estimula el establecimiento y la actividad de ciertas ectomicorrizas (Harvey et al., 1976) y puede ejercer un efectivo absorbente de sustancias fenólicas inhibitoras de la germinación (Zackrisson et al., 1996; Wardle et al., 1998).

Las actividades microbianas son buenos indicadores de la salud de un suelo (Turco et al., 1994; Pankhurst, 1995) y son en gran medida responsables de la formación y el mantenimiento de agregados (Oades, 1993), y por ello de la estructura general del suelo. Los cambios provocados por el fuego de forma directa o indirecta en la diversidad microbiana (tanto

específica como funcional y sistemas tróficos) de los suelos, se traduce en la aparición de fenómenos de pérdida de estructura y la destrucción de agregados y un aumento de la erosionabilidad.

i) Efectos del fuego en la materia orgánica del suelo

Para entender mejor los efectos del fuego sobre la MOS, objetivo central de este trabajo, es necesario conocer el *status* de la misma en un suelo inalterado, por lo que revisaremos a continuación brevemente el estado actual de conocimientos sobre las características y propiedades de la MOS, relacionadas con los aspectos ambientales y con las alteraciones potencialmente provocadas por el fuego, para exponer posteriormente los antecedentes de los numerosos estudios dedicados al análisis de estas alteraciones, tanto en relación con la MOS total (I.2.5) como con la fracción de lípidos (I.2.5.1).

I.2.4. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

Desde los primeros tratados de los científicos rusos en los que el suelo empieza a ser considerado como un ente natural complejo merecedor de estudio, y no simplemente como una forma erosionada de la corteza terrestre, y nace la Edafología como ciencia independiente (“Tratado de los Chernozems rusos”, Dokuchaev, 1883), la MO ha sido considerada un componente esencial de los suelos (de la Rosa, 2008).

Actualmente, se acepta que la MO interacciona con los demás componentes del complejo sistema suelo (desde minerales a organismos vivos) de forma continua como respuesta a fuerzas biológicas, químicas y físicas, impuestas o naturales (Sociedad Americana de las Ciencias de Suelo, 1995; *Soil Taxonomy* (Soil Survey Staff, 1999)).

Estas interacciones conferirían al suelo un carácter eminentemente dinámico, de manera que desde que se forma va evolucionando desde el suelo elemental hacia lo que se llamaría un “suelo maduro” que es aquel que está en equilibrio con su entorno, alcanzando el “edafo-clímax”. En este grado de evolución el suelo refleja las características ambientales de su entorno (clima, vegetación y geología fundamentalmente) y responde ante cambios en dichas características (capacidad de adaptación).

La formación de un suelo y su evolución dependen fundamentalmente de la acumulación de MO, de la formación de un complejo de alteración a causa de la modificación de los componentes minerales (horizonte B), y de una traslocación de materiales a lo largo del perfil. A su vez, puede existir una degradación del suelo a causa de la erosión, la actividad humana, etc, que hará que en casos extremos se vuelva al estado geológico inicial (roca madre).

Las **formas y niveles de organización de la MOS** comprenden una mezcla muy heterogénea de componentes biogénicos, en proporciones y estados evolutivos muy variables. De hecho la clasificación de la MOS puede variar si atendemos a criterios de origen, grado de alteración o madurez, grado de estabilidad y residencia en el suelo (*turnover time*), etc. Descartando el edafon (las poblaciones microbianas del suelo) se distinguen tres formas principales de *non living* MOS: i) los restos vegetales y animales en fase de descomposición microbiana (1–10 %), que se encuentran en forma libre en el suelo o débilmente asociadas a la fracción mineral mediante enlaces lábiles de naturaleza predominantemente física, ii) las sustancias no húmicas (10–40 %), que son componentes orgánicos clasificables en categorías bioquímicas conocidas, como polisacáridos, ligninas, polímeros lípidos, proteínas, resinas, pigmentos, etc., que son en su mayoría de origen vegetal, aunque también pueden ser productos de síntesis de la comunidad microbiana, de la que son la principal fuente de energía, y iii) las sustancias húmicas (SH) (40–60 %), que constituyen el principal reservorio de C en los suelos.

El conocimiento y la predicción del tiempo de renovación de las diferentes formas de la MOS es esencial para prever la evolución de los *stocks* y los flujos de C y N y de las funciones ambientales de los suelos. En este sentido, los modelos aceptados de dinámica del C en el suelo distinguen frecuentemente tres compartimentos: el C lábil, con un tiempo de residencia de algunos días o algunos años, el C en formas intermedias, con un tiempo de residencia de algunos decenios, y el C en formas estables, con un tiempo de residencia de algunos siglos a millares de años (Parton et al., 1987; Balesdent y Mariotti, 1996). El esquema de la Fig. I.8 muestra el papel de estos compartimentos (*pools*) en el ciclo biogeoquímico del C en el suelo.

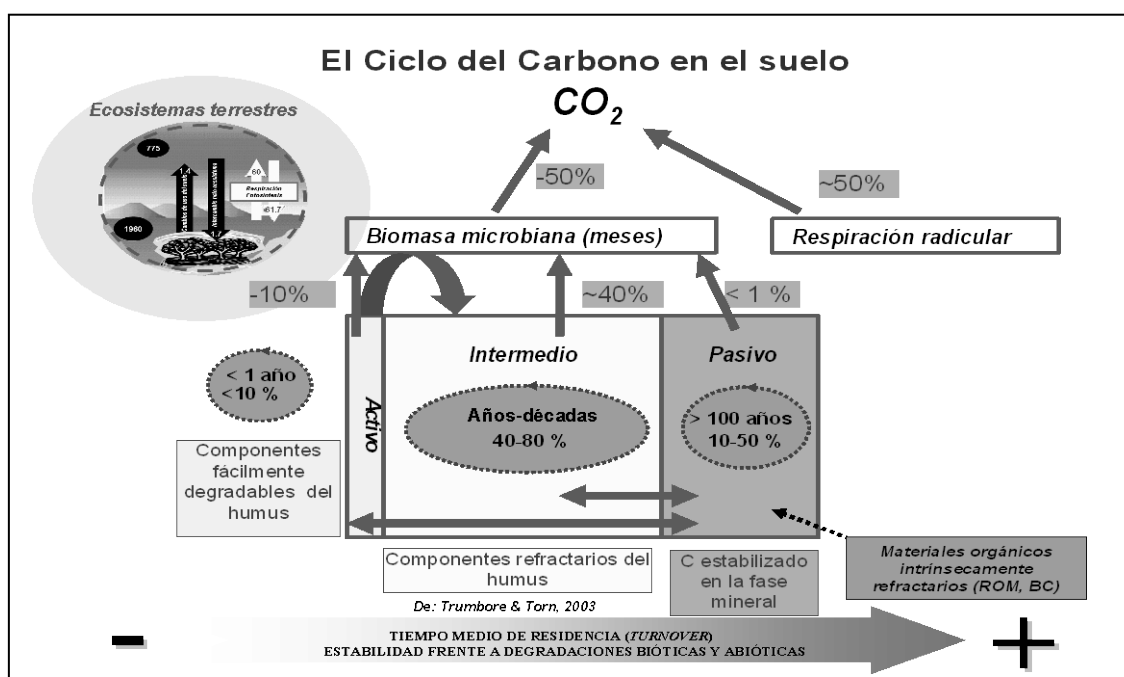


Figura I.8. Compartimentos de la materia orgánica del suelo y reactividad.

Debido a su presencia ubicua y a su elevada funcionalidad (de tipo biológico, físico y químico), la MOS participa en casi todos los procesos biogeoquímicos que inciden en la productividad y preservación de los ecosistemas terrestres, y particularmente estabiliza el suelo frente a la erosión y controla la ecodinámica de contaminantes orgánicos e inorgánicos. La MO es el componente más dinámico y reactivo del suelo y afecta directamente a sus propiedades físicas, químicas y biológicas, confiriéndole aspectos funcionales relacionados con su mantenimiento y evolución.

La mayoría de las funciones de la MO del suelo fueron ya claramente apuntadas por Waksman (1938) y compiladas y completadas más tarde en las muchas monografías sobre características, propiedades y funciones de la MO (Aiken et al., 1985; Stevenson, 1994; Schevchenko y Bailey, 1996; Ghabbour y Davies, 2004).

Por todo ello, la MO constituye un factor determinante de la calidad y de la “salud” de los suelos, entendiendo que ello se refiere al conjunto de “características biológicas, físicas y químicas que son esenciales para una productividad sostenible a largo plazo con el mínimo de impacto ambiental” (Arias et al., 2005). De aquí, que los desequilibrios que puedan producirse en el *status* de la MOS de los suelos por perturbaciones de cualquier tipo (desforestaciones, aclareo, prácticas de cultivo convencionales, fenómenos externos, etc.), inciden especialmente en la pérdida de MO y la alteración de la estructura del suelo, conduciendo finalmente a acelerar procesos de erosión, desertificación, compactación o formación de costras, etc.

Los dos principios que justifican el interés del estudio de la MOS en relación con el análisis de impactos ambientales, como los propuestos en este trabajo, están relacionados con su funcionalidad y su capacidad para reflejar alteraciones frente a perturbaciones externas, y pueden formularse de la siguiente manera:

- a) *La MOS es un agente activo en el funcionamiento del suelo, con capacidad de ejercer un efecto directo e indirecto en la productividad y estabilidad a largo plazo de los ecosistemas*

- b) *La composición molecular de las formas de MOS refleja factores propios y externos al medio, lo que permite un diagnóstico precoz de la evolución del ciclo biogeoquímico en ecosistemas afectados por perturbaciones*

Considerada como un todo, la MOS constituye la mayor reserva de C de la superficie de la Tierra, el doble del presente en la atmósfera (760 Pg), y de 2 a 3 veces mayor que el de todos los organismos vivientes en el conjunto de ecosistemas terrestres, como se observa en el esquema de la Fig. I.9 (Post et al., 1990; Batjes, 1996; Prentice et al., 2001).

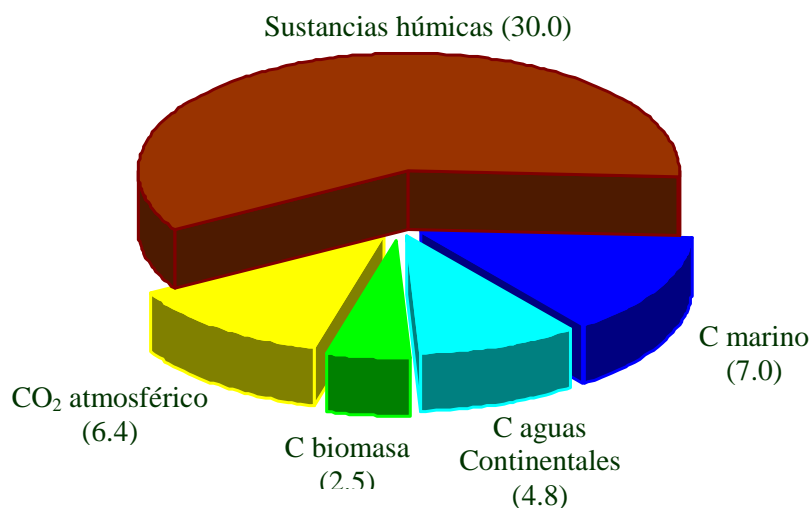


Figura I.9. Distribución del Carbono en la superficie de la Tierra ($\times 10^{14}$ kg).

El elevado potencial para almacenar formas estables y refractarias de C (principalmente a través de los procesos de humificación y de formación de complejos organominerales), constituye una característica de la MOS que ha adquirido especial relevancia ambiental en los últimos años. Se admite sin reservas que cualquier gestión dirigida a aumentar el almacenamiento de C, y así disminuir la concentración de CO₂ emitido por la actividad humana, deberá intervenir sobre el principal sumidero de C de la biosfera continental, que son los suelos. No obstante, existen grandes lagunas de conocimiento sobre los mecanismos que controlan este almacenamiento, y existe sobre todo la dificultad de cuantificar con precisión la mayor parte de estos fenómenos.

El conjunto de procesos y mecanismos implicados en la estabilización de formas de C en el suelo ha sido recientemente compilado por Almendros (2008), en el esquema de la Fig. I.10. Dicho esquema detalla también los diversos factores intrínsecos que determinan la recalcitrancia química de las SH, y los extrínsecos o relacionados exclusivamente con la señalada interacción organo-mineral. Asimismo, incluye entre los procesos de humificación la formación del llamado humus piromórfico como consecuencia del efecto del fuego sobre la naturaleza química de la MOS. Se sabe que el fuego favorece la insolubilización irreversible de fracciones coloidales, la acumulación de formas heterocíclicas de N, la neoformación de estructuras aromáticas, la eliminación selectiva de constituyentes alifáticos, de grupos carboxilos y quinonas, etc. (González Vila y Almendros, 2004). Aparte de los efectos destructivos del fuego incontrolado, algunos estudios recientes proponen su importancia en la acumulación de formas recalcitrantes de C (*black carbon*), que supondrían un sumidero importante de C en el ciclo biogeoquímico global (González-Pérez et al., 2002).

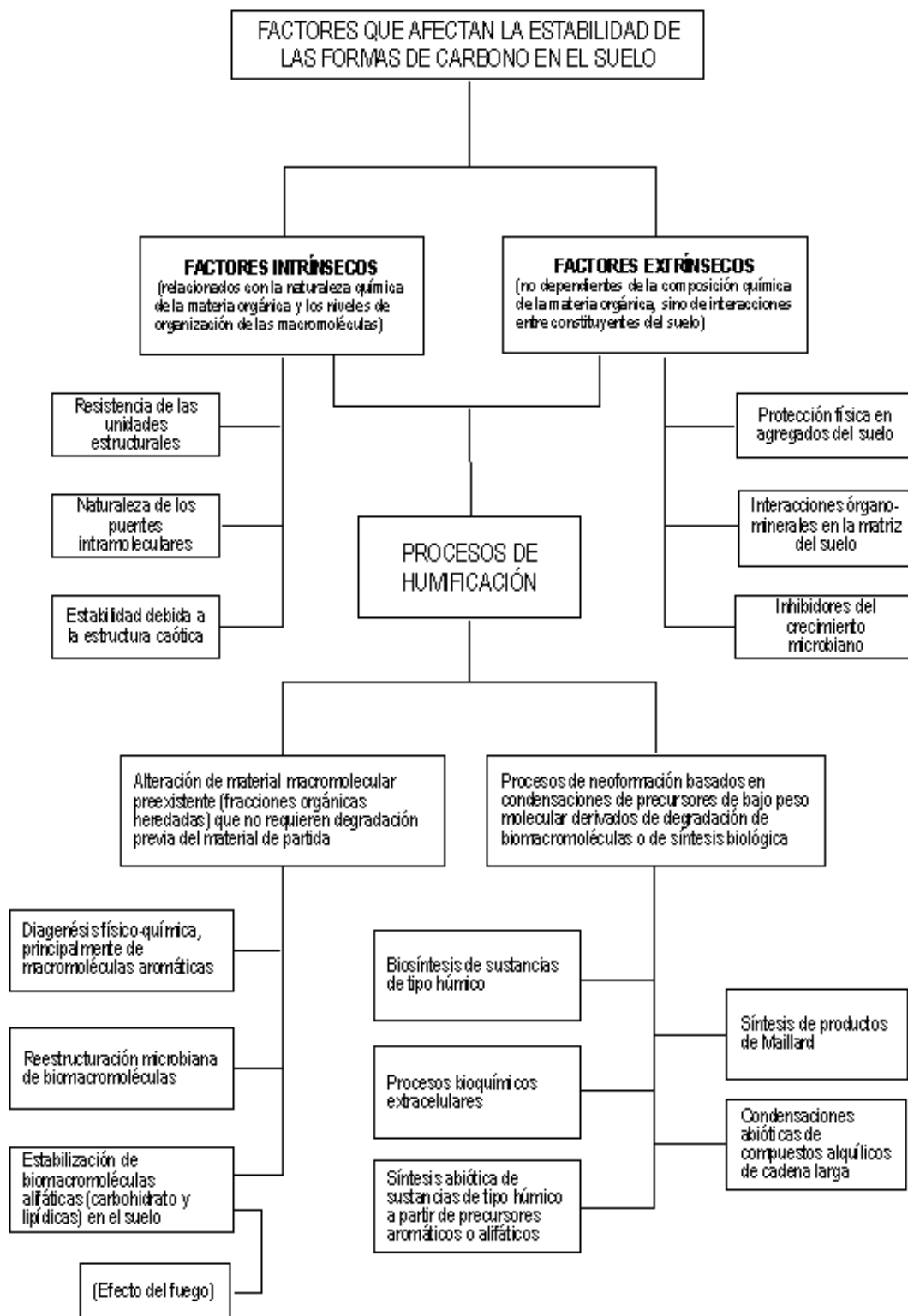


Figura I.10. Factores que afectan a la estabilidad de las forma de carbono en el suelo.

I.2.4.1. Lípidos del suelo

Aunque la mayor parte de las investigaciones relacionada con la Química del Humus y sus propiedades sigue centrada en la caracterización de la compleja estructura de las sustancias húmicas, muchos estudios recientes abundan en la importante y variada información proporcionada por el estudio de los lípidos del suelo, que engloban una parte significativa de las sustancias no húmicas (Amblès et al., 1989, 1994; Jaffé et al., 1996; Van Bergen et al., 1997; Almendros et al., 1996; Bull et al., 2000, y referencias incluidas en estas citas).

A ello ha contribuido, por una parte, la evidencia de la importante contribución del material alifático al curso de la humificación, detectada por muchos investigadores (Hempfling y Schulten, 1989; Kögel-Knabner et al., 1992; Nierop et al., 2001) y, por otra, al hecho de que la hidrofobicidad, estrechamente relacionada con la fracción lipídica, juega un papel importante en propiedades del suelo tales como su estabilidad y su capacidad de retención de agua (Jambu et al., 1978, 1983; Dinel et al., 1990). Hay algunas formas de lípidos que presentan un carácter alelopático y son producidos específicamente por especies vegetales por su efecto antimicrobiano (antifúngico, etc), o para la expulsión de otras especies vegetales de su entorno, por lo que su efecto fisiológico en las poblaciones microbianas, ciclo biogeoquímico e incluso supresividad o cansancio del suelo en los agroecosistemas, se puede explicar a partir de la composición de la fracción lipídica

Los lípidos del suelo se definen desde un punto de vista operativo, como sustancias insolubles en agua pero susceptibles de ser extraídas con disolventes no polares, tales como hexano, cloroformo, benceno o éter etílico (Dinel et al., 1990), y representan del 1 al 8 % del CO, aunque en algunos suelos y turbas se encuentran porcentajes mayores del 20 % (Jambu et al., 1978; Preston et al., 1987). Según estudios clásicos, las tasas de lípidos aumentan con la acidez del suelo, y en casos de anaerobiosis y sequedad (Stevenson, 1966; Jambu et al., 1978; Moucawi et al., 1981; Dinel et al., 1990; Amblès et al., 1994; Bull et al., 2000).

Desde el punto de vista de su composición, los lípidos constituyen un grupo heterogéneo de compuestos orgánicos entre los que se detectan desde familias de compuestos simples como *n*-ácidos grasos o *n*-alcoholes, hasta compuestos con una estructura molecular más compleja, tales como terpenoides o esteroides cíclicos.

El principal origen de los lípidos es el biológico (vegetación, microorganismos), aunque algunos compuestos lipídicos del suelo pueden proceder de la combustión incompleta de la biomasa o los combustibles fósiles, o de la formación de productos de pirólisis durante los incendios. Por ejemplo, en suelos de zonas industrializadas o en los alrededores de minas de lignito (Schmidt et al., 1996, 1999) es posible encontrar grandes cantidades de hidrocarburos alifáticos y policíclicos aromáticos (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) procedentes de formas de carbón fosilizadas derivadas, por ejemplo, de la combustión incompleta de materiales

orgánicos fósiles (Jones et al., 1988; Lichtfouse et al., 1995; Wilcke et al., 1996; Galiulin et al., 2002; Rethemeyer et al., 2004; Wiesenberg et al., 2004a).

Los lípidos constituyen una fracción relativamente estable de C en los suelos en comparación con otros compuestos orgánicos de origen vegetal, tales como carbohidratos, aminoácidos, taninos o lignina (Lichtfouse et al., 1995; Kögel-Knabner, 2002). Esa estabilidad también puede deberse a la tendencia a formar parte de la composición de las macromoléculas húmicas, en formas tanto estables como reversibles o débilmente ligadas pero, en general, los lípidos presentan una reactividad reducida en el medio natural permaneciendo una considerable fracción libre en el suelo. Existe una amplia bibliografía sobre tiempo de residencia de los lípidos, que varía en función del tipo de compuesto, las condiciones de manejo o ambientales, mecanismos de protección frente a la biodegradación, etc., y se ha documentado que puede ser de muy poco tiempo a miles de años (Marseille et al., 1999; Kästner, 2000; Bull et al., 2001; Cayet y Lichtfouse, 2001; Galiulin et al., 2002; Nguyen et al., 2001, 2004; Wiesenberg et al., 2004, 2007).

Los estudios más recientes sobre lípidos se han centrado fundamentalmente en conocer el origen de compuestos individuales, ya sea de fuentes naturales o antropogénicas y valorar, en su caso, su utilidad como **biomarcadores** (Berset et al., 1999; Bakker et al., 2000; Dean y Xiong, 2000; Hubert et al., 2000; Krauss et al., 2000; Pörschmann et al., 2001; Rommerskirchen et al., 2006; Wiesenberg y Schwark, 2006).

El concepto de biomarcadores universalmente aceptado hoy en día, formulado y desarrollado por Eglinton y Calvin en 1967, ha sido ampliamente utilizado en Geoquímica Orgánica. El término biomarcadores, también ha sido utilizado en el sentido de “marcadores biológicos”, “trazadores moleculares” o “fósiles moleculares”, pues son compuestos que guardan una relación inequívoca con sus precursores y pueden relacionarse con productos biosintéticos propios de grupos definidos de organismos. Son pues, específicos de las fuentes biogénicas de la MOS, y por tanto suministran una información valiosa sobre la estructura del sistema trófico implicado en la formación de la MOS.

El estudio de la composición y distribución de los biomarcadores (la llamada “estrategia de biomarcadores”) ha sido ampliamente utilizado en estudios de prospección de combustibles fósiles, y también para interpretar los cambios que han experimentado los ecosistemas terrestres y marinos, y para explorar las posibilidades de análisis de procesos geoquímicos naturales y cambios ambientales a corto plazo, por ejemplo los ocasionados por incendios forestales.

Para definir un compuesto como trazador molecular debe cumplir dos requisitos básicos: i) tener un precursor biosintético específico, y ii) ser lo suficientemente estable como para preservarse dentro del registro de formación del suelo. Los biomarcadores identificados en los suelos pueden provenir de plantas y microorganismos inalterados o no, si retienen elementos estructurales que demuestran claramente su origen. Existe un gran número de monografías y

trabajos de investigación que describen tipos y usos de biomarcadores en sedimentos (Philp y Oung, 1988; Johns, 1986; Killops y Killops, 1993), de gran utilidad para el estudio de biomarcadores en suelos, sobre los que existe escasa bibliografía.

En el caso de los lípidos, muchos compuestos incluyendo algunos hidrocarburos aromáticos y otros de carácter alifático, han sido descritos como típicos o característicos de determinadas plantas o grupos de plantas. Por ejemplo el cociente C_{27}/C_{31} para *n*-alcanos tiende a ser bajo para plantas herbáceas (Lichtfouse et al., 1997), mientras que valores altos de dicho cociente corresponden a hojas de árboles. Algunos biomarcadores específicos de coníferas son compuestos con esqueleto de tipo abietano, pimarano, isopimarano, mientras que los compuestos con esqueleto de tipo oleanano, ursano, lupano, friedelano, etc son biomarcadores asociados a angiospermas (Peters et al., 2005). Estos compuestos pueden ser posteriormente incorporados al suelo y, junto con los productos derivados de su degradación, proporcionan información sobre el origen y el tiempo de residencia de los compuestos orgánicos del suelo (Lichtfouse et al., 1995, 1997; van Bergen et al., 1998; Marseille et al., 1999; Bull et al., 2000; Cayet y Lichtfouse, 2001; Wiesenberg et al., 2004a, 2007b; Quéneá et al., 2006). Por otra parte, los patrones de distribución de hidrocarburos lineales como *n*-alcanos nos ofrecen información sobre los precursores, “*inputs*” de biomasa en suelos o sedimentos (Van Bergen et al., 1997). También, el análisis de la fracción lipídica puede proporcionar información sobre cambios en la vegetación o el uso del suelo (Bull et al., 1999). En este sentido, existen patrones de distribución y compuestos lipídicos concretos marcadores del uso de diferentes materiales orgánicos, como abonos o enmiendas utilizadas en prácticas de gestión de suelos (Pepe y Dizabo, 1989; Bethell et al., 1994; Evershed et al., 1997; Simpson et al., 1998; Bull et al., 1999). También existen trabajos en los que los lípidos se utilizan para reconstruir condiciones paleoambientales en sedimentos de lagos (Schwark et al., 2002; Fisher et al., 2003) o en secuencias de paleosuelos (Xie et al., 2003). Es bien conocido que los lípidos procedentes de ceras de las capas epicuticulares de las plantas (ácidos grasos, hidroxi-ácidos, alcanos, etc) muestran una gran sensibilidad ante cambios ambientales (Jenks et al., 2001; Conte et al., 2003; Wiesenberg et al., 2007b) modificando sus patrones de distribución.

A pesar de algunas limitaciones, como se ha mostrado anteriormente, son muchos los estudios en los que los lípidos del suelo son utilizados como marcadores ya que, en cualquier caso, pertenecen a la fracción más lábil de la MO y por tanto son altamente sensibles ante cambios ambientales. De esta manera, el estudio de la fracción lipídica contribuye, por ejemplo, a un mejor conocimiento de los flujos de C en el sistema atmósfera-planta-suelo, de las fuentes de MO en el suelo, etc.

I.2.5. ANTECEDENTES DE ESTUDIO SOBRE LOS EFECTOS DEL FUEGO EN EL STATUS DE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO

Se ha comprobado que la destrucción de la vegetación por el fuego es la principal responsable de una degradación importante de los horizontes orgánicos del suelo, que conduce a severos cambios en las propiedades físico-químicas de suelos afectados por incendios, incluyendo alteraciones en los contenidos totales de CO, N, fracciones húmicas y sustancias repelentes al agua (lípidos) (DeBano et al., 1970; 1976, 1977; Savage et al., 1972; Viro, 1974; Giovannini et al., 1983, 1987, 1988; Almendros et al., 1984a; Vega et al., 1985).

Los estudios ecológicos relacionados con los efectos de los incendios requieren particularmente el análisis de su influencia sobre las propiedades de la fracción orgánica del suelo por ser la que, presumiblemente, acusa en mayor medida los efectos de las altas temperaturas generadas durante el incendio. Además, debido a la gran cantidad de CO almacenado en los suelos, las alteraciones que afectan su contenido tienen un importante efecto en los ciclos biogeoquímicos y en el cambio climático global. Aunque a veces se considera que el CO del suelo movilizado por erosión puede ser protegido de la mineralización, la idea más generalizada es que la erosión de suelos expone la MO a procesos de mineralización y representa la principal causa de pérdida de C en la superficie del planeta.

El modelo más simple asume que los productos finales de la combustión de la biomasa son vapor de agua, CO₂ y compuestos minerales contenidos en las cenizas. Sin embargo, bajo condiciones naturales, la combustión es incompleta, produciéndose además CO (monóxido de carbono), CH₄, H₂, una amplia variedad de hidrocarburos y material particulado (Cofer et al., 1993).

Como consecuencia de los incendios, se producen nuevas formas de C en el suelo y se modifican las ya existentes, conduciendo a una disminución de sus propiedades coloidales y a cambios en su resistencia a la alteración química y biológica. Con ello, durante los incendios se ha demostrado la alteración a nivel molecular de las características estructurales de las diversas fracciones de la MOS, con efectos tales como la insolubilización irreversible de fracciones coloidales, la acumulación de formas de N heterocíclico, la neoformación de estructuras aromáticas, la eliminación selectiva de constituyentes alifáticos, de grupos carboxilo y quinonas, etc. (Almendros et al., 1984b, 1988, 1990, 1992). A grandes rasgos, la destilación de compuestos volátiles y la pérdida de CO empiezan a temperaturas entre los 100 y los 200 °C, después de perderse el agua higroscópica y constitucional (Kang y Sajjapongse, 1980; Giovannini y Luchessi, 1997); por encima de 200 °C empiezan los procesos de “charring”. Entre 130 y 190 °C la lignina y hemicelulosa empiezan a ser degradadas (Chandler et al., 1983). Y mayores temperaturas, alrededor de 300 °C, provocan cambios estructurales, fundamentalmente decarboxilaciones, en las macromoléculas de ácidos húmicos y ácidos

fúlvicos, y un aumento de la proporción de estructuras aromáticas (Almendros et al., 1990, 1992, Knicker et al., 1996).

En resumen, se producen modificaciones más o menos importantes de las formas de C y N existentes, además de crearse “de novo” moléculas orgánicas resistentes a la oxidación (Schulze et al., 2000; Knicker et al., 2005). En general, estos cambios provocan la aparición de nuevos tipos de sustancias húmicas o humus piromórfico. El concepto de humus piromórfico hace referencia a un material compuesto de sustancias orgánicas modificadas, propiedades coloidales atenuadas y más resistente a la degradación (Almendros et al., 1984b; González-Vila y Almendros, 2004).

Mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de ^{15}N (^{15}N RMN) se han detectado formas pirrómicas de N en suelos incendiados que no se encuentran en suelos no afectados (Knicker et al., 1993; Knicker y Skjemstad, 2000). Esto confirma el origen pirogénico de las formas pirrómicas de N, y sobre las formas nitrogenadas de la MO en general. En general, tanto en suelos naturales afectados por incendios, como en experimentos controlados en el laboratorio, se observa un aumento de la fracción más estable de las sustancias húmicas (huminas y ácidos húmicos) a expensas de las fracciones más lábiles (materia orgánica libre y ácidos fúlvicos) (Almendros et al., 1990; Fernández et al., 1997; González-Vila y Almendros, 2004). Estos efectos del fuego sobre la MO son comparables con los procesos naturales de maduración y, de manera general, implican el incremento del grado de polimerización y de humificación (Almendros et al., 1984b; González-Vila y Almendros, 2004). Sin embargo, hay diferencias estructurales importantes entre las sustancias húmicas formadas mediante procesos naturales de biodegradación y humificación y aquellas formadas por el efecto del fuego. Mientras que los procesos biológicos conducen a la formación de materiales macromoleculares ricos en grupos carboxílicos (Knicker y Lüdemann, 1995), el humus piromórfico contiene menos grupos funcionales externos, lo que afecta a sus propiedades coloidales y se asocia con una pérdida de solubilidad. Esto contribuye significativamente a la desorganización de la estructura del suelo, haciéndolo más susceptible a la erosión (Almendros et al., 1990, 1992). Esta reducción de grupos funcionales oxigenados afecta también a la capacidad del material húmico para retener cationes, nutrientes y/o contaminantes del suelo. El calor produce además reacciones de deshidratación y ciclación (Baldock y Smernik, 2002), lo que resulta en la producción de estructuras muy condensadas, incluido nitrógeno heterocíclico, muy resistentes a la mineralización (Almendros et al., 2003; Knicker, 2000; Knicker et al., 1993, 1997, 2005; Piedra-Buena et al., 2010).

Sólo una pequeña fracción del material altamente resistente a la oxidación que se forma por acción del fuego es susceptible de incorporarse al ciclo biogeoquímico del C, lo que implica que en suelos afectados por incendios tienden a acumularse formas refractarias de CO. En determinadas zonas del mundo, tales como el área mediterránea, donde a lo largo del año se

sucedan condiciones ambientales extremas, la actividad biológica es baja por lo que no se dan las condiciones adecuadas para favorecer los procesos de humificación, y sí los de mineralización. Bajo estas condiciones, factores abióticos tales como el fuego o la deshidratación irreversible, favorecida por una intensa radiación solar y frecuentes estaciones secas, adquieren una mayor importancia con respecto a la formación y acumulación de formas estables de MO en el suelo. De esta manera, se ha comprobado recientemente que los incendios forestales pueden tener especial importancia en los fenómenos de secuestro de C y N a largo plazo (Parker et al., 2001), debido principalmente a la acumulación de material vegetal calcinado (*charred material*) y a formas de MO altamente refractarias, denominadas genéricamente como “carbono negro” (*black carbon*) (Skjemstad et al., 1996, 1997; Kuhlbusch et al., 1996; Haslam et al., 1998; Schmidt et al., 1999; González et al., 2002). En resumen, como consecuencia de los incendios se producen formas nuevas de C en el suelo y se modifican las ya existentes, conduciendo a una disminución de sus propiedades coloidales y a cambios en su resistencia a la alteración química y biológica. El fuego afecta también a las comunidades microbianas del suelo y a su estructura trófica, lo que modifica los procesos de reciclaje de los materiales orgánicos y provoca pérdidas de estructura y de sus propiedades físicas en general.

El análisis del efecto de los incendios forestales sobre la MOS, es una de las aproximaciones más complejas al estudio sistemático de los impactos ambientales sobre los ecosistemas (Viro et al., 1974). Por una parte, la intensidad y duración de los impactos dependerá directamente de la intensidad del incendio, controlada a su vez por diversos factores ambientales como la cantidad, naturaleza y grado de humedad de la vegetación (combustible natural), la temperatura y grado de humedad del aire, la velocidad del viento o la topografía (Certini, 2005). Por otra parte, la MOS es un compartimento complejo del suelo, constituido por formas muy heterogéneas y complejas, por lo que es difícil estudiarlo en su conjunto y la mayoría de los trabajos se centran en el estudio de los impactos de los incendios sobre las diferentes formas de la MOS por separado. Y finalmente muchos de los cambios inducidos por los incendios no son consecuencia directa del fuego sino que éste sólo los acelera (González-Vila y Almendros, 2004). Por estos motivos, se conoce bastante bien el efecto global que tienen los incendios forestales, por ejemplo, en la liberación de CO₂ y de otros gases de efecto invernadero a la atmósfera, a expensas de la combustión de la biomasa aérea del ecosistema (Crutzen y Goldammer, 1993; Levine, 1996b). También se ha estudiado el efecto del fuego como fuerza evolutiva para plantas y otras especies terrestres, que en el curso del tiempo han coevolucionado con él (Ahlgren y Ahlgren, 1960; Pyne, 1996; Keely y Zedler, 1998), fuerza que incluye al hombre (Pyne y Goldammer, 1997; Caldararo, 2002). Sin embargo, son menos conocidos los efectos del fuego sobre la MOS. Ante la dificultad de reconocer el efecto específico de cada uno de los complejos y variados procesos que intervienen durante un incendio, descritos hipotéticamente por Almendros et al., (1990), la mayor parte de las

investigaciones sobre la influencia del fuego en el *status* de la MOS se han basado en experimentos de simulación en el laboratorio, que permiten diferenciar los efectos intrínsecos del fuego de los debidos a las translocaciones de MO (incorporación de “*charred material*” en particular) inducidas directa o indirectamente por el fuego. El estudio de los efectos directos de incendios forestales incontrolados sobre las propiedades de la MOS no ha recibido tanta atención. En la figura I.11 se muestra un resumen de dichos efectos.

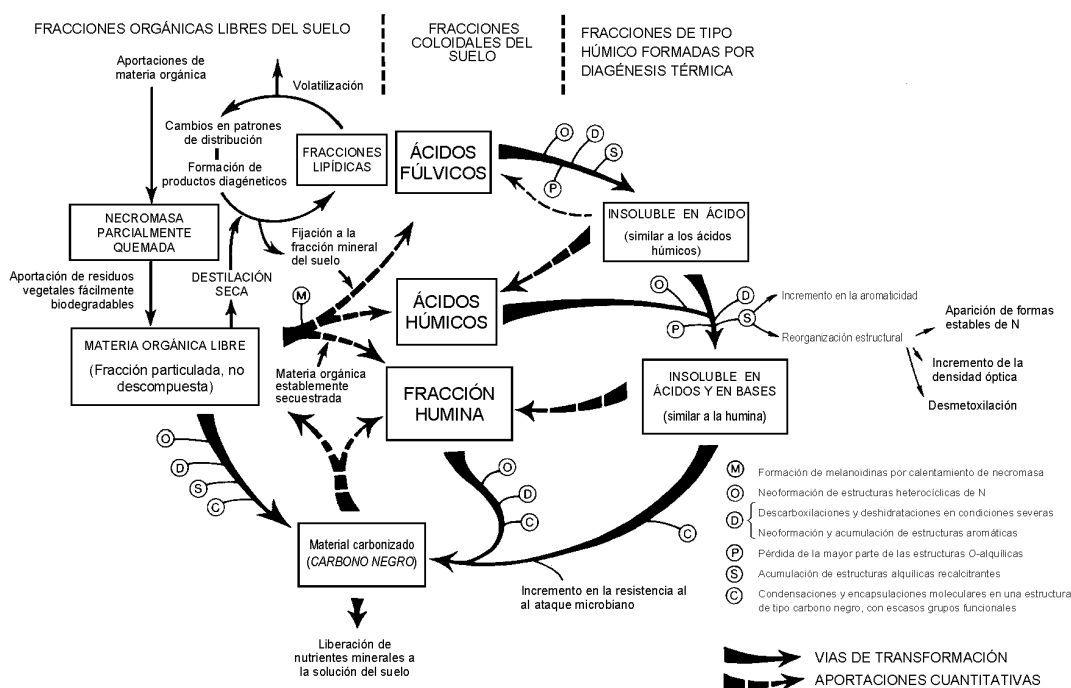


Figura I.11. Resumen de los efectos del fuego sobre la Materia Orgánica del suelo (González-Vila y Almendros, 2004; González-Pérez et al., 2004).

I.2.5.1. Antecedentes de estudio sobre los efectos del fuego en la fracción lipídica

Después de un incendio forestal se ha llegado a observar un incremento de hasta seis veces del contenido lipídico del suelo (Almendros et al., 1988), debido a sustancias orgánicas liberadas durante la combustión de la biomasa (DeBano et al., 1970, 1976; DeBano, 2000). Estos lípidos pueden contribuir a los fenómenos de repelencia al agua y el aumento de la erosionabilidad observados en suelos afectados por incendios (Savage, 1974; Giovannini y Luchessi, 1983; Stevenson, 1982; Daniel et al., 1990). También, en algunos estudios se ha observado que en muestras carbonizadas tomadas de la superficie, existe una menor proporción de lípidos extraíbles que en muestras tomadas en profundidad (Otto et al., 2006), probablemente debido a la exposición del material a temperaturas más elevadas.

Como ya se ha comentado, la preservación de los lípidos en los suelos depende fundamentalmente de las condiciones ambientales y de la protección frente a la degradación. La quema de biomasa puede incrementar el potencial de protección de estos compuestos, que

quedarían atrapados junto con el material carbonizado en estructuras complejas, dando lugar a grandes cantidades de compuestos policíclicos aromáticos, difícilmente accesibles para los microorganismos (Marschner, 1999; Kästner, 2000).

Aparte de la quema directa de la biomasa, los incendios generan grandes cantidades de cenizas, cuya composición molecular dependerá del tipo de vegetación, ya sean árboles (Oros y Simoneit, 2001a, 2001b; Schauer et al., 2001, Fine et al., 2004) o plantas herbáceas (Oros et al., 2006). También, dependiendo de las condiciones particulares del incendio, durante la quema de la vegetación se produce una rápida modificación de los patrones de distribución de los lípidos en el material carbonizado resultante (Simoneit, 2002) y en la biomasa transformada térmicamente (González-Vila et al., 2001; Simoneit, 2002), que también quedarán reflejados en la composición de la fracción lipídica de los suelos. Si se dan las condiciones adecuadas, como resultado de la quema se acumulan solamente los residuos de la biomasa completamente carbonizada, fundamentalmente hollín y *char*, pero si la combustión es menos completa (Simoneit, 2002), por ejemplo debido a la falta de oxígeno, bajas temperaturas o corta duración del incendio, obtenemos una variedad de compuestos que posteriormente se incorporan al suelo. Por ejemplo, el levoglucosano se genera exclusivamente como resultado de la quema de biomasa, como consecuencia de la pirólisis de la celulosa, y no se observa debido por ejemplo a la combustión de combustibles fósiles (Simoneit y Elias, 2001). También se observan cambios en la abundancia relativa de fenoles (Tinoco, 2000) o el incremento en la proporción de ácidos bencenocarboxílicos (Almendros et al., 1990), compuestos estos últimos que se han llegado a considerar descriptores válidos del impacto del fuego sobre la MOS (Glaser et al., 1998), si bien su presencia se pone de manifiesto tras la degradación alcalina de la MO en condiciones de laboratorio, por lo que puede cuestionarse la especificidad de su origen, toda vez que las desproporciones de aldehídos (reacciones de Cannizaro) son otra fuente conocida de ácidos bencenocarboxílicos cuando la MOS se analiza por métodos de degradación térmica.

Mientras que existen muchos estudios sobre la composición de los residuos carbonizados o cenizas formados después del incendio, los residuos de la biomasa parcialmente alterada por efecto del fuego son generalmente menos estudiados, a pesar de su importancia, al existir una alta probabilidad de ser incorporados al suelo. Algunos estudios sobre el denominado “material negro” de origen antropogénico (Eckmeier, 2007) y sobre algunos suelos quemados en España (Tinoco et al., 2006), han determinado que tras incendios, el patrón de distribución de los lípidos se caracteriza por una mayor abundancia de *n*-alcanos de cadena corta con número par de átomos de C, lo que se diferencia de la típica y conocida composición lipídica de la biomasa. El hecho de que gran parte de los lípidos del suelo tengan fundamentalmente un origen vegetal hace que el patrón de distribución típico de los *n*-alcanos en los suelos se caracterice por un fuerte predominio de los homólogos de cadena larga con número impar de átomos de C y máximo próximo a C₃₁, en el caso de que el material originario sea fundamentalmente herbáceo

(Maffei, 1996; Lichtfouse et al., 1997; van Bergen et al., 1998; Marseille et al., 1999) o máximo próximo a C_{29} cuando se trate de material leñoso (van Bergen et al., 1997). En suelos afectados por incendios forestales y en partículas de hollín, es común observar un cambio hacia un predominio de *n*-alcanos de cadena corta con número par de átomos de C y máximo en C_{18} . No existen demasiados trabajos que expliquen el aumento relativo de los homólogos con número par de átomos de C (Oros et al., 2006; Eckmeier, 2007), pero puede ser debido a condiciones de baja disponibilidad de oxígeno y a la degradación térmica bajo altas temperaturas que se pueden generar durante la combustión de la biomasa.

I.2.6. REVERSIBILIDAD DE LOS EFECTOS DEL FUEGO EN LOS SUELOS. RECUPERACIÓN DE SUELOS AFECTADOS POR INCENDIOS

Los efectos a medio y largo plazo del fuego sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos pueden ser más relevantes que los debidos a factores biológicos, geológicos o climáticos. De hecho, el fuego afecta a las fracciones más funcionales de los suelos, induciendo el deterioro de la salud y calidad del suelo, y la aparición de procesos erosivos que tienen como consecuencia la pérdida del mismo, un recurso natural muy lentamente renovable.

Sin embargo, en la mayoría de los casos, se ha observado que los efectos del fuego sobre las propiedades coloidales del suelo y sobre las comunidades microbianas pueden ser **reversibles**. Es decir, pasado cierto tiempo, los suelos afectados por el fuego vuelven a recuperar sus propiedades iniciales, su erosionabilidad se reduce y su funcionalidad se recupera de forma natural. A modo de ejemplo, en España se han estimado tasas muy altas de erosión después de los incendios forestales ($\approx 100 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$), pero se ha documentado que tras un espacio de tiempo variable pero relativamente corto después del incendio (de 2 a 10 años), estos valores decrecen hasta alcanzarse una situación cercana a la original (Cerdá, 2004).

Este fenómeno, la recuperación de las propiedades de un suelo afectado por incendios ha sido ampliamente observado. Así, los valores de pH de los suelos quemados tienden a volver con el tiempo a los valores que tenía antes del incendio (Kutiel y Naveh, 1987b). El tiempo que transcurre para esta recuperación dependerá, entre otros factores, de la intensidad del incendio, aunque en áreas mediterráneas se ha observado que el valor inicial de pH se recupera aproximadamente 8 meses después del incendio (Giovannini et al., 1990; González et al., 1992, Iglesias et al., 1996, Iglesias et al., 1997).

Igualmente, los valores de conductividad eléctrica, que son muy elevados en suelos afectados por incendios, tienden a disminuir con el paso del tiempo debido a las precipitaciones, fijación de las sales y procesos de lixiviación (Hernández et al., 1997); y la observada recuperación de la diversidad microbiológica después del incendio se traduce en un aumento de la estabilidad, formación de agregados y disminución de la erosionabilidad de los suelos quemados (DeBano et al., 1998; Villar et al 2004).

Ante este hecho, la reversibilidad de los efectos del fuego, se entiende la necesidad de encontrar indicadores, tanto de orden bioquímico como fisicoquímico, capaces de medir el grado de reversibilidad de los efectos de un impacto externo como el fuego. Tal indicador ambiental debe ser, en términos generales, un índice de calidad y de “salud del suelo”. Un indicador de la salud del suelo es una “propiedad que refleja un impacto ambiental y proporciona información sobre si el suelo está funcionando normalmente” (Pankhurst et al., 1997), o, expresado de otra manera, un suelo es saludable cuando tiene la capacidad de recuperarse de perturbaciones externas, tales como fuego, sequía, procesos erosivos, polución, e incluso de la acción humana, incluida la agricultura intensiva (Ellert et al., 1997).

El concepto de salud de un suelo incluye una serie de atributos ecológicos, que van más allá de la capacidad de éste para producir cosechas, incluyendo “la capacidad del suelo para funcionar como un sistema vivo dentro de un ecosistema, para sustentar la productividad biológica, promover la calidad ambiental y mantener la salud de plantas, animales y del hombre” (Doran y Safley, 1997). Los atributos ecológicos están relacionados con los factores funcionales del suelo, tales como su biodiversidad, su mineralogía, las propiedades fisicoquímicas y la composición de la MO, todos ellos parámetros mesurables y cuantificables. Por consiguiente, para que un indicador de salud sea útil debe cumplir los requisitos siguientes: a) debe estar correlacionado con procesos de los ecosistemas, b) debe abarcar propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo; c) debe presentar facilidad para su medida y ésta debe ser de bajo coste y d) debe responder a los cambios en el tiempo (Doran y Safley, 1997).

Debido a la multifuncionalidad del suelo, no es posible identificar una única propiedad que actúe como indicador general de su salud (Paterson, 1998), de manera que es necesario recurrir a varios parámetros del ecosistema que, a su vez, pueden estar condicionados por varios indicadores de naturaleza físicoquímica, biogeoquímica, fisiológica o microbiana. De ahí que sean muy numerosos los indicadores de salud del suelo propuestos, los cuales requieren un conjunto diverso de medidas acerca de las propiedades multifuncionales que los componentes del suelo tienen en el ecosistema. (Christensen y Moller, 2001).

En los últimos años se ha incrementado notablemente el interés por conocer el papel que desempeña la biodiversidad microbiana en la salud del suelo, y, por ende, en su capacidad para responder ante condiciones de estrés. La relación existente entre ambos factores se considera clave para comprender los límites de funcionamiento de los ecosistemas, y de ahí que el conocimiento de la biodiversidad microbiana pueda ayudar a la recuperación de los ecosistemas perturbados y a sustentar la actividad biológica.

Se ha demostrado que los microorganismos proporcionan una medida integrada de la salud del suelo, ya que responden rápidamente a los cambios en el ecosistema, y se adaptan rápidamente al nuevo ambiente, por lo que los cambios en las poblaciones y en las actividades microbianas son excelentes indicadores de la salud de un suelo, y pueden proporcionar pautas

sobre cómo intervenir más eficazmente en la restauración de los ecosistemas degradados (Turco et al., 1994; Pankhurst et al., 1995). Los indicadores microbianos de la salud de un suelo son numerosos y cubren un conjunto diverso de medidas acerca de las propiedades multifuncionales que las comunidades microbianas tienen en el ecosistema. Algunos de los más utilizados son: i) Biomasa microbiana, medida por tinción y recuento directo al microscopio, por la actividad respiratoria del suelo, y cuantificación de ADN del suelo, ii) Actividad microbiana, que puede determinarse por síntesis de ADN y síntesis proteica (Baath, 1998), por actividad respiratoria del suelo, por descomposición de la MO (Verhoef, 1995), así como mediante la actividad de diferentes enzimas (Dick et al., 1996), iii) Biodiversidad microbiana genética y funcional, mediante el uso de técnicas de genética y biología molecular, que permiten caracterizar la mayoría de microorganismos que componen un ecosistema partiendo del ADN, sin necesidad de cultivarlos previamente.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se han utilizado dos aproximaciones a la determinación de indicadores del impacto de los incendios forestales y la posterior recuperación de los suelos. En algunos casos puntuales se ha llevado a cabo el estudio de la diversidad microbiana y la actividad microbiana, aunque sin llegar a abordarse el uso de técnicas moleculares. Por otra parte, teniendo en cuenta todos los antecedentes que existen sobre la presencia de **biomarcadores** en la composición de la fracción lipídica, se ha explorado la posibilidad de monitorizar los cambios inducidos por el fuego sobre esta importante fracción orgánica de los suelos, como medida tanto del impacto de los incendios forestales como del grado de recuperación de suelos afectados.

II. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

Recordemos los motivos que justifican la realización de este trabajo de Tesis (ver apartado I.1), que se resumen a continuación:

i) Los incendios forestales son responsables de importantes alteraciones de los ecosistemas mediterráneos, principalmente motivados por los cambios que induce el fuego sobre las propiedades físico-químicas del suelo, y particularmente sobre el *status* de la MOS, la fracción más lábil, activa y funcional del mismo.

ii) En el sur de la Península Ibérica, y particularmente en Andalucía, existe un alto riesgo de incendios forestales, y es, de hecho, una de las zonas de la UE donde presentan mayor incidencia, por su número, frecuencia, recurrencia y extensión de la superficie forestal afectada. Esta circunstancia convierte desafortunadamente esta región en un “laboratorio natural” idóneo para estudiar el impacto ambiental y ecológico de los incendios.

iii) Con el fin de contribuir a la protección y conservación de su rico patrimonio natural, se considera necesario conocer a fondo tanto el impacto de los incendios sobre suelos de Andalucía, como la duración o persistencia de los efectos del fuego, dada la importancia de esta información para el diseño de planes de rehabilitación y restauración de zonas afectadas.

En base a estas consideraciones, y a la luz de los amplios antecedentes sobre estudios de los efectos del fuego anteriormente expuestos (apartado I.2), la presente Tesis se planteó conseguir los **objetivos generales y específicos** que se formulan a continuación:

Objetivos Generales:

- a) Profundizar en los conocimientos fundamentales sobre los efectos que ejerce el fuego a corto y medio plazo sobre las propiedades de suelos bajo cubiertas vegetales afectadas por incendios incontrolados, principalmente forestales, mediante la evaluación cualitativa y cuantitativa de las alteraciones inducidas en parámetros de caracterización físico-química, y en las características moleculares de la fracción orgánica de los suelos.
- b) Evaluar los cambios que eventualmente conducen a la recuperación con el paso del tiempo de la calidad y funcionalidad de suelos afectados por incendios, e identificar indicadores biogeoquímicos subrogados a la recuperación de suelos afectados por incendios forestales.

Objetivos Específicos:

Para la consecución de los citados objetivos generales se consideró necesario alcanzar, en distintas fases, los siguientes objetivos específicos concretos:

1. Selección adecuada de suelos afectados por incendios forestales. Dada la imposibilidad de abordar en un periodo razonable de tiempo, la variedad y extensión del fenómeno en Andalucía, este trabajo se ha limitado a casos particulares de suelos de las provincias de Jaén, Huelva y Sevilla. Los casos seleccionados incluyen diferentes tipos de suelos bajo distintas cubiertas vegetales de Andalucía, afectadas por incendios durante los pasados 10 años, y los correspondientes suelos controles (no afectados por los incendios), con características fisiográficas similares y localización muy cercana a los suelos afectados. Para poder estudiar la recuperación de la funcionalidad de suelos afectados por incendios a diferente escala temporal, los muestreos se han realizado en los mismos puntos georeferenciados en distintos años.
2. Análisis de las propiedades físicas y químicas de los suelos afectados y de suelos próximos de idénticas características no afectados. En algunos casos se planteó asimismo abordar la caracterización de parámetros microbiológicos.
3. Análisis de alteraciones de la MO de los suelos afectados y controles a nivel molecular, mediante técnicas adecuadas para dicho análisis sin necesidad de aislar y fraccionar la fracción orgánica.
4. Extracción de la fracción de lípidos libres de suelos afectados y controles y caracterización de su composición mediante técnicas cromatográficas (GC-MS), con objeto de identificar marcadores moleculares o índices informativos de la evolución de los procesos de recuperación de suelos. La fracción de lípidos es la forma de MO más propensa a reflejar los cambios debidos a perturbaciones externas

A modo de recordatorio, el marco teórico que justificó el planteamiento del sub-objetivo 3 se resume de la siguiente manera: ante la dificultad de reconocer el efecto específico de cada uno de los complejos y variados procesos que intervienen durante un incendio, descritos con detalle en el apartado I.2, la mayor parte de las investigaciones sobre la influencia del fuego en el *status* de la MOS se han basado en el estudio de las distintas fracciones de la MO por separado. En este trabajo se optó por evitar los procesos de aislamiento y fraccionamiento de la MO para evitar al máximo las alteraciones de la misma, abordándose su estudio mediante técnicas que permiten esta aproximación.

En cuanto al sub-objetivo 4, un aspecto importante del estudio de los efectos de incendios forestales sobre los suelos es el hecho de que, en la mayoría de los casos, los efectos

del fuego sobre las propiedades coloidales del suelo y sobre las comunidades microbianas son reversibles. De esta forma, pasado cierto tiempo, los suelos afectados por el fuego vuelven a recuperar sus propiedades iniciales; su erosionabilidad se reduce sensiblemente y su funcionalidad se recupera de forma natural. La detección temprana de la recuperación de los suelos es importante para la toma de decisiones y la planificación de las acciones de restauración medioambiental que siguen a los episodios de incendios forestales. **La hipótesis de partida** de este estudio es que, si dicha reversibilidad es cierta y los suelos se recuperan de los efectos del fuego pasado cierto tiempo, debemos ser capaces de encontrar indicadores del grado de recuperación de esos suelos, tanto de orden bioquímico como fisicoquímico. Asimismo, se propone que las modificaciones a nivel molecular de la MOS y de la composición de la fracción lipídica, pueden ser utilizadas como fuente de información sobre el grado de recuperación en el tiempo de suelos afectados por incendios forestales. La elección de esta aproximación experimental se ha basado en las características particulares de esta fracción de la MO y su reconocida validez para reflejar en su composición cambios ambientales, como se expusieron anteriormente con detalle (apartado I.2.4).

En cuanto al planteamiento experimental para el seguimiento de los incendios se optó por la metodología mas aceptada y adecuada para analizar los cambios inducidos por el fuego, como es la comparación de parámetros físico-químicos de caracterización estándar de suelos en sitios afectados y sitios aledaños de idénticas características fisiográficas no afectados, que sirvieron como controles. Esta aproximación es igualmente válida para el seguimiento de su eventual rehabilitación y restauración.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. DESCRIPCIÓN DE LAS ZONAS DE MUESTREO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS SUELOS

Contando con el asesoramiento y apoyo logístico de técnicos de la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, se llevó a cabo una amplia selección de zonas afectadas por incendios incontrolados, incluidas en la base de datos sobre historia e intensidad de los fuegos ocurridos en la comunidad autónoma de Andalucía en los últimos 10 años (www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/bloques_temáticos/patrimoniounatural). De todas ellas, se eligieron finalmente tras diversas campañas de inspección, aquellas donde los suelos afectados tenían suficiente espesor, y pudo asegurarse el muestreo de suelos controles, es decir, suelos muy próximos, originalmente de iguales características, no afectados por el fuego.

Por otro lado, teniendo en cuenta que uno de los principales objetivos de este trabajo es el seguimiento de la evolución de las características de los suelos afectados por incendios en el tiempo, se prestó especial interés en la selección de zonas en las que habían transcurrido periodos variables de tiempo desde el incendio, y que se suponía podían presentar un grado diferente de recuperación natural.

El muestreo de suelos afectados por incendios forestales tuvo lugar durante los años 2005–2008, aunque en algunos casos se tuvo acceso a muestreos de años anteriores, concretamente los realizados en 2003 en las Sierras de Aracena y San Cristóbal (Huelva). Como norma general se muestrearon solamente los horizontes más superficiales del suelo (1–10 cm), presumiblemente los más afectados durante los incendios forestales, aunque en algunos puntos de espesor adecuado también se realizaron muestreos a mayor profundidad (10–20 cm). Los análisis de estas muestras confirmaron, por lo general, que los efectos del fuego se concentraban en los horizontes más superficiales.

En base a los criterios expuestos, se seleccionaron las cuatro zonas de muestreo que se describen con detalle a continuación:

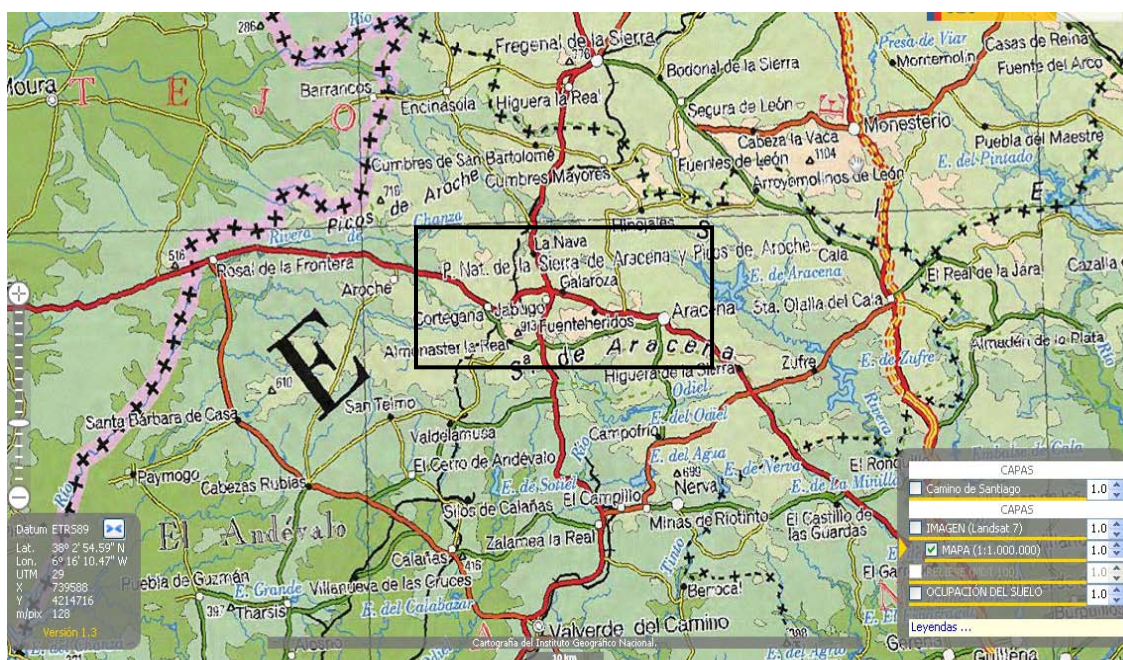
1. Incendio en la Sierra de Aracena-Picos de Aroche. Castaño del Robledo-Alájar (1999)

La Fig. III.1 muestra la localización de los puntos muestreados y referenciados, procedentes del incendio acaecido el 30 de junio de 1999 en los términos municipales de El Castaño del Robledo-Alájar (Huelva).

La vegetación predominante de la zona corresponde a castaños, además de una escasa vegetación arbustiva constituida por matorrales seriales de distinta densidad.

Las muestras se tomaron en diciembre de 2005 (5 años y 6 meses después del fuego), septiembre de 2006 (6 años y 3 meses después del fuego), y febrero de 2008 (8 años y 8 meses después del fuego). De esta zona también se estudiaron muestras recogidas en Junio de 2003, localizadas tanto bajo alcornoque como castaño.

Los códigos utilizados para las muestras de este incendio son los siguientes: CR-C (Castaño del Robledo Control-2003, 2005, 2006 y 2008) y CR-Q (Castaño del Robledo Quemado 2003, 2005, 2006 y 2008).



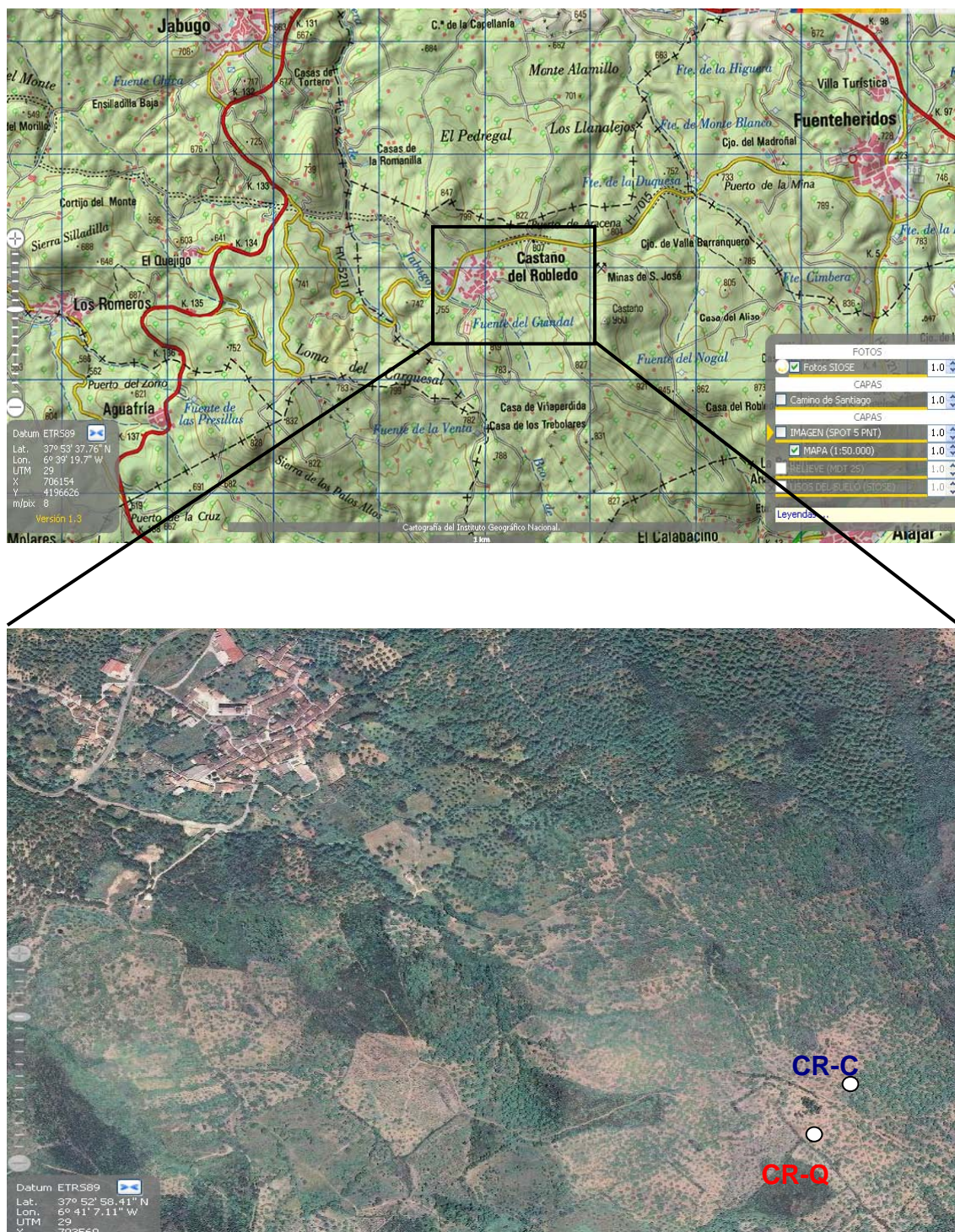


Figura III.1. Localización de las zonas de muestreo del Castaño del Robledo, Alájar. Incendio de 1999. Mapa de SIGPAC (IBERPIX) <http://www.ign.es/iberpix/visoriberpix/visorign.html>

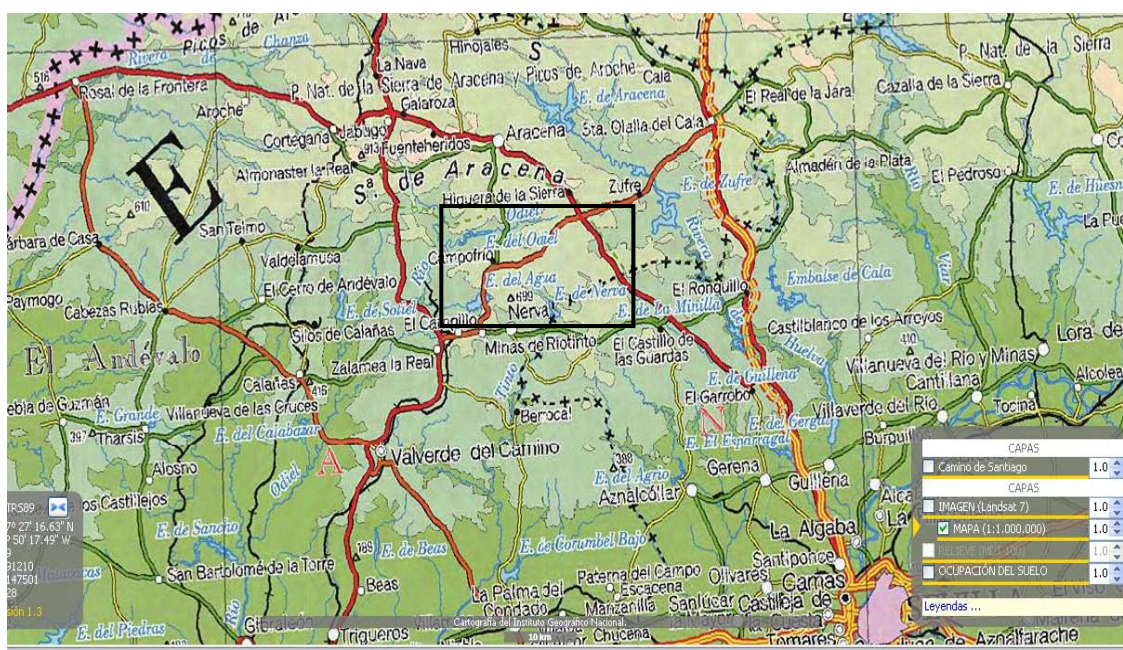
2. Incendio en la Sierra de San Cristóbal, Nerva (2000)

En la Fig. III.2 se muestra la localización de los puntos referenciados, seleccionados para la toma de muestras en la zona del incendio (de gran intensidad), ocurrido en la Sierra de San Cristóbal (Nerva, Huelva) el 13 de agosto de 2000.

La vegetación de la zona está constituida principalmente por pino piñonero, con matorral de cobertura media, dominado por jara de ládano.

El primer muestreo se realizó en diciembre de 2005 (5 años y 4 meses después del fuego) y posteriormente se ha realizado un seguimiento de la zona, realizando sucesivos muestreos en septiembre de 2006 (6 años y 1 mes después del fuego) y febrero de 2008 (7 años y 6 meses después del fuego) Con anterioridad se realizó un muestreo en la misma zona en el año 2003.

Los códigos para identificar estas muestras son: SC-C (San Cristóbal Control-2003, 2005, 2006 y 2008) y SC-Q (San Cristóbal Quemado-2003, 2005, 2006 y 2008).



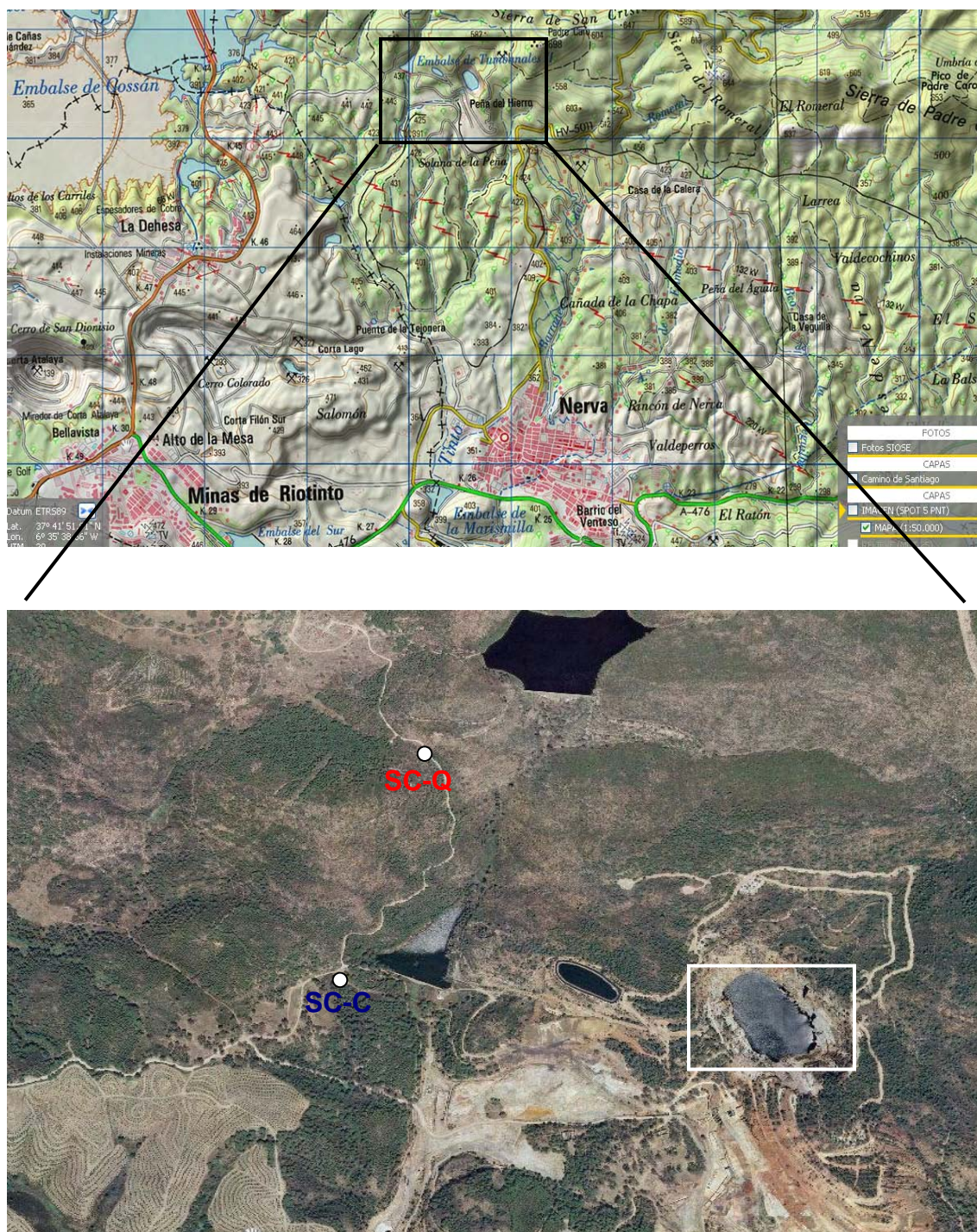


Figura III.2. Localización de las zonas de muestreo de la Sierra de San Cristóbal, Nerva. Incendio de 2000. Mapa de SIGPAC (IBERPIX) <http://www.ign.es/iberpix/visoriberpix/visorign.html>

3. Incendio en la sierra de Cazorla, Segura y las Villas (2005)

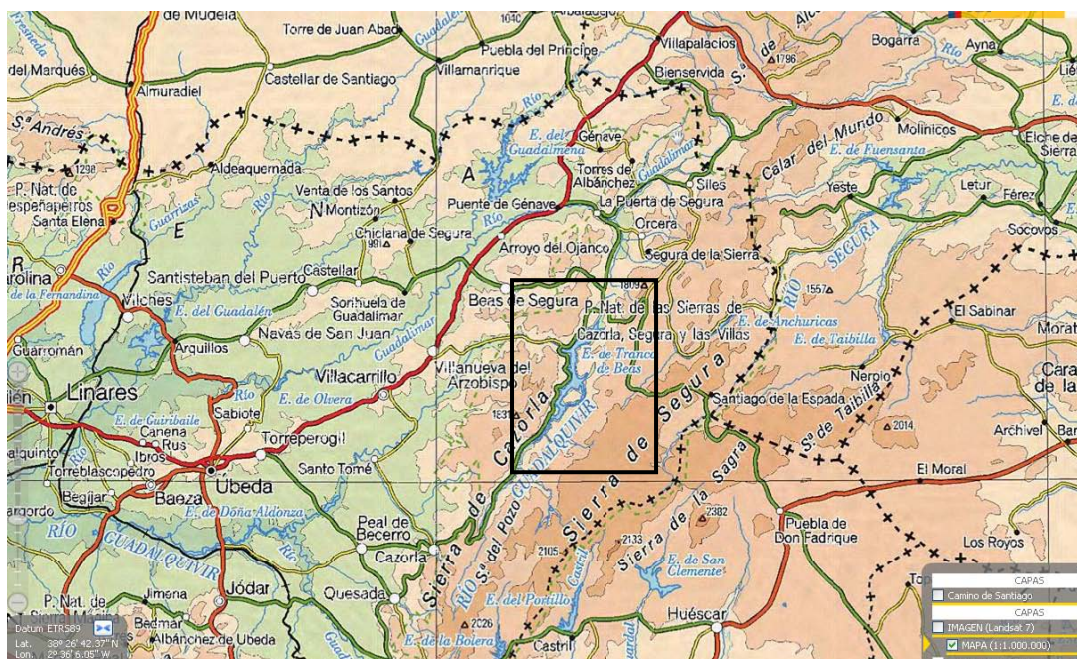
En la Fig. III.3 se muestra la localización de los puntos muestreados en la zona del incendio de la sierra de Cazorla (Jaén), ocurrido en agosto de 2005.

La vegetación de las zonas de muestreo está constituida principalmente por pinar de repoblación y una baja densidad de vegetación arbustiva de tipo matorral mediterráneo.

El seguimiento de la zona de estudio se ha hecho mediante sucesivas campañas de muestreo en diferentes momentos a partir del incendio. Concretamente, de esta zona de estudio se tienen muestras de septiembre de 2005 (1 mes después del fuego), octubre de 2006 (1 año y 2 meses después del fuego), enero de 2007 (1 año y 5 meses después del fuego) y septiembre de 2008 (3 años y 1 mes después del fuego).

A diferencia de los casos anteriores, en esta zona se tomaron muestras de dos puntos representativos del incendio (CA-C1, CA-Q1, CA-C2, CA-Q2). A efectos comparativos, el muestreo se completó con sendas muestras de referencia para cada muestra quemada, de características y composición similares a éstas pero no afectadas por el incendio. Aunque en todas las campañas de muestreo se tomaron suelos de los dos puntos, en las sucesivas tablas de resultados y en la discusión de los mismos, sólo se mostrarán los datos relativos a uno de los puntos pues no se encontraron diferencias significativas entre ambos.

Los códigos utilizados para las muestras de este incendio son los siguientes: CA-C (Cazorla Control-2005, 2006, 2007 y 2008) y CA-Q (Cazorla Quemado-2005, 2006, 2007 y 2008).



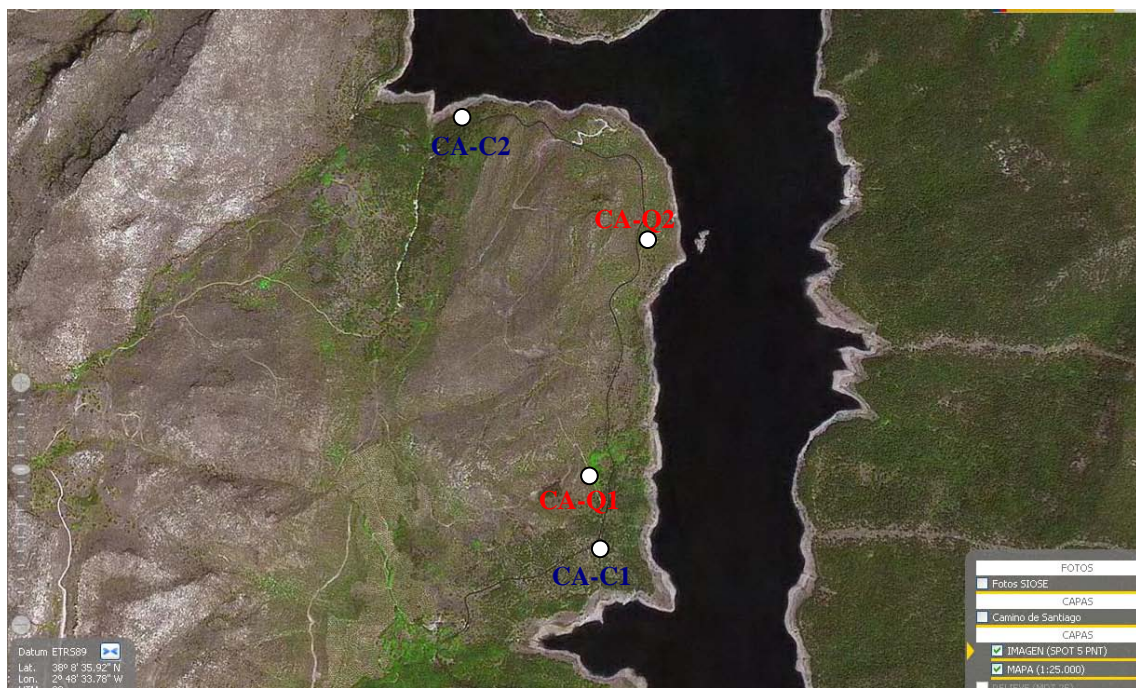


Figura III.3. Localización de las zonas de muestreo de la sierra de Cazorla-Segura-Las Villas. Incendio del verano de 2005.
 Mapa de SIGPAC (IBERPIX) <http://www.ign.es/iberpix/visoriberpix/visorign.html>

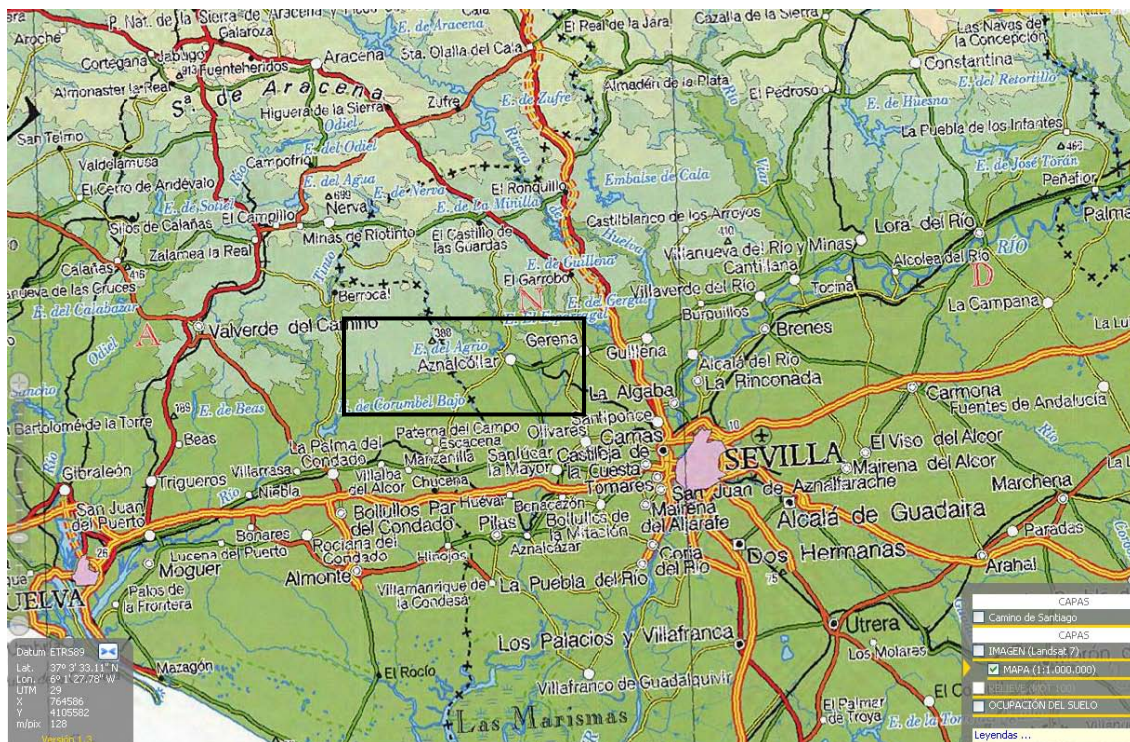
4. Incendio en la sierra de Aznalcóllar (2004)

La Fig. III.4 muestra las localizaciones geográficas de los puntos muestreados en la zona de Aznalcóllar (Sevilla), convenientemente referenciadas. Para este incendio, ocurrido en julio de 2004 en Aznalcóllar-Riotinto, se tomaron muestras en tres zonas, afectadas de diferente forma (frecuencia, etc) por el incendio, de larga duración y extrema severidad. Dos de ellas, las correspondientes a las zonas conocidas como Arroyo de las Cañadas (AZ-Q1) y Casa de las Cañadas (AZ-Q2), se vieron afectadas, además de por el incendio de 2004, por un incendio anterior acaecido en 1997. La tercera muestra del Carril de la Osa (AZ-Q3) sólo fue afectada por el incendio de 2004. Debido a la gran extensión del incendio de Aznalcóllar, sólo fue posible localizar un punto de muestreo que no había sido afectado por ninguno de los dos incendios mencionados anteriormente (AZ-C).

La vegetación de esta zona está constituida fundamentalmente por alcornoques, con escasa vegetación arbustiva de tipo matorral mediterráneo.

Las muestras fueron tomadas en noviembre de 2005 (1 año y 4 meses después del fuego), junio de 2006 (1 año y 11 meses después del fuego) y en febrero de 2008 (3 años y 7 meses después del fuego).

Los códigos utilizados para identificar estas muestras son: AZ-C (Aznalcóllar Control-2005, 2006, 2008) y AZ-Q (Aznalcóllar Quemado-2005, 2006 y 2008).



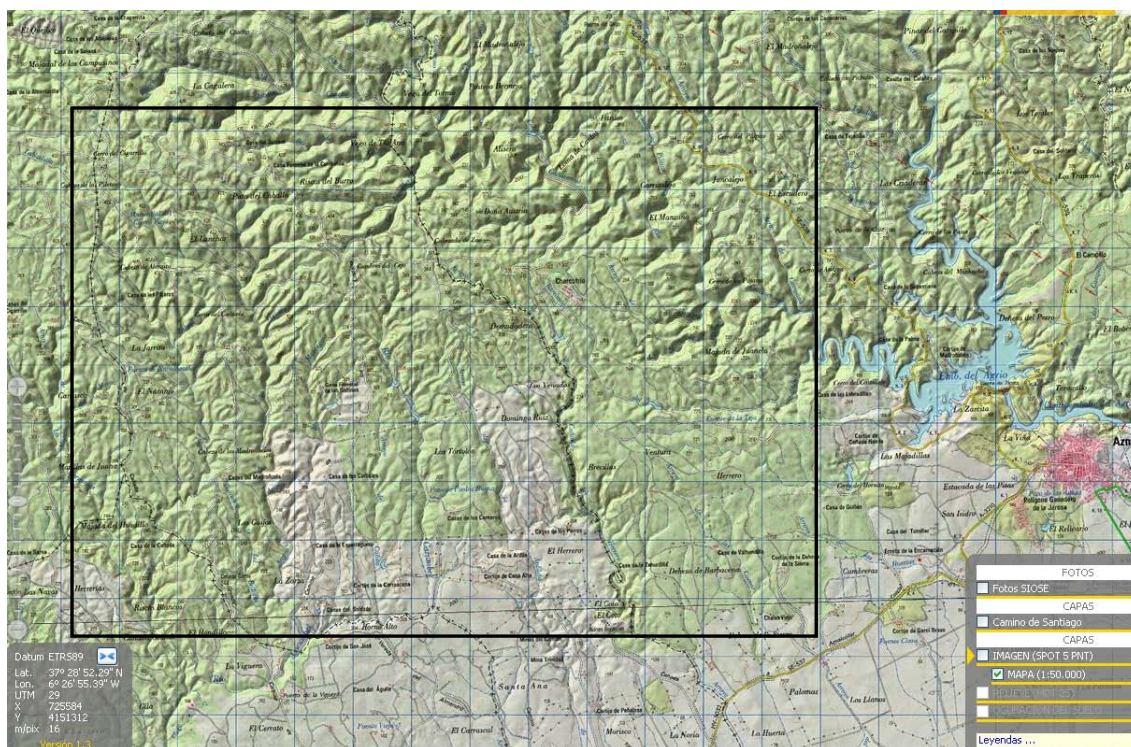
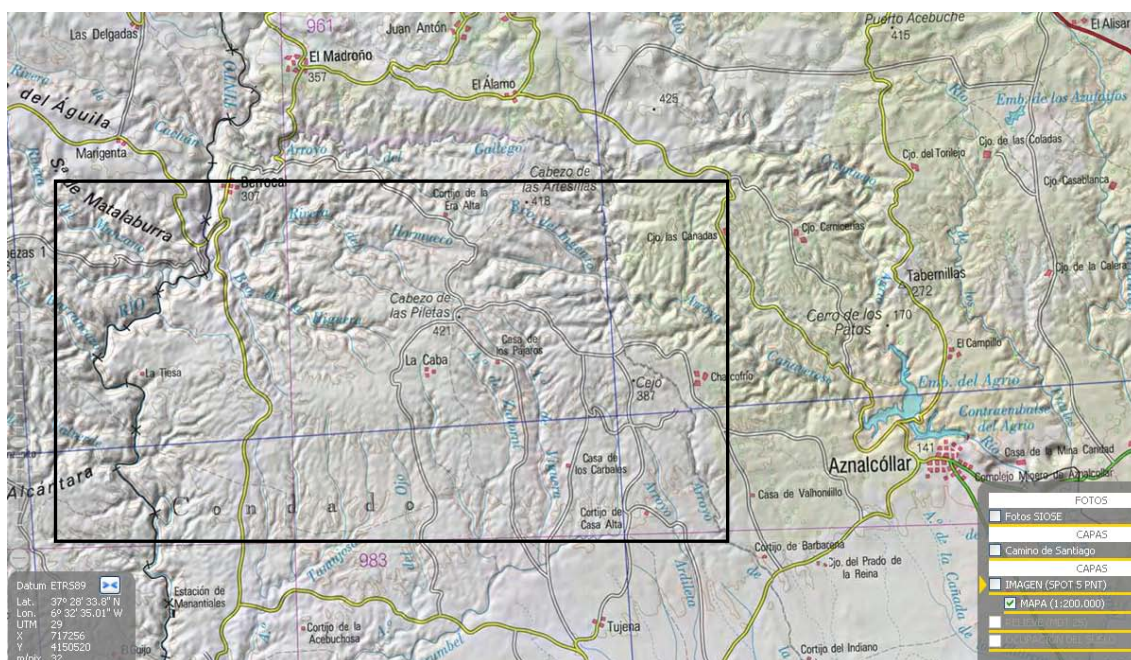


Figura III.4. Localización de las zonas de muestreo de Aznalcóllar-Riotinto. Incendio del verano de 2004. Mapa de SIGPAC (IBERPIX) <http://www.ign.es/iberpix/visoriberpix/visorign.html>

La Tabla III.1 muestra resumidamente las características de las diferentes zonas afectadas por los incendios forestales estudiados, todos ellos de elevada intensidad (DeBano, 1977a,b), y en la Tabla III.2 se presentan los datos referentes a las diferentes muestras de suelo recogidas para este estudio, incluyendo las coordenadas, georeferenciadas mediante un sistema de localización por satélite (GPS), la fecha de recogida de las muestras y los códigos utilizados para su identificación.

Tabla III.1. Características generales de las zonas incendiadas estudiadas

Zona del incendio/ municipios afectados	Fecha/ severidad	Tipo de suelo (ISSS) ^b	Alturas (min-max) de los muestreos (masl) ^a	Vegetación dominante
Sierra de Aracena- Picos de Aroche (Huelva) Castaño del Robledo-Alájar	Junio 1999 Alta intensidad	Dystric Cambisols (esquistos)	830–843	Castaños (<i>Castanea sativa</i>) con escasa vegetación arbustiva constituida por matorrales seriales de distinta densidad
Sierra de San Cristóbal (Huelva), Nerva-Minas de Riotinto	Agosto 2000 Alta intensidad	Dystric Xerorthent (esquistos)	438–507	Pino piñonero (<i>Pinus pinea</i>) con matorral de cobertura media dominado por jara de ládano (<i>Cistus ladanifer</i>)
Sierra de Cazorla- Segura-Las Villas (Jaen), Cazorla	Agosto 2005 Alta intensidad	Rendollic Xerochrept (loess)	665–765	Pinos de repoblación (<i>Pinus pinea</i>) junto con baja densidad de vegetación arbustiva
Sierra de Aznalcóllar-Riotinto (Huelva, Sevilla), Aznalcóllar	1997 Julio 2004 Alta intensidad	Dystric Cambisols (esquistos)	184–293 184–293	Alcornoques (<i>Quercus suber</i>) y Pinos (<i>Pinus pinea</i>), con escasa vegetación arbustiva de tipo matorral Mediterráneo

^amasl: meters above sea level

^bISSS: International Soil Science Society

Tabla III.2. Fechas de muestreo, códigos (siglas) y datos de ubicación geográfica de los suelos estudiados

Incendio	Fechas de muestreo	Suelos/cubierta	Códigos	Coordenadas
				GPS
Sierra de Aracena- Picos de Aroche Junio 1999 (Castaño del Robledo-Alájar)	Abril 2003	control	CR-C-03	N37° 53' 14,7'' W6° 41' 36,0''
		quemado	CR-Q-03	N37° 53' 10,1'' W6° 41' 38,0''
	17 Diciembre 2005	control	CR-C-05	N37° 53' 14,7'' W6° 41' 36,0''
		quemado	CR-Q-05	N37° 53' 10,1'' W6° 41' 38,0''
	14 Septiembre 2006	control	CR-C-06	N37° 53' 14,7'' W6° 41' 36,0''
		quemado	CR-Q-06	N37° 53' 10,1'' W6° 41' 38,0''
	20 Febrero 2008	control	CR-C-08	N37° 53' 14,7'' W6° 41' 36,0''
		quemado	CR-Q-08	N37° 53' 10,1'' W6° 41' 38,0''
Sierra de San Cristóbal Agosto 2000 (Minas de Rio Tinto)	Abril 2003	control	SC-C-03	N37° 43' 40,0'' W6° 33' 48,2''
		quemado	SC-Q-03	N37° 43' 54,9'' W6° 33' 41,4''
	17 Diciembre 2005	control	SC-C-05	N37° 43' 40,0'' W6° 33' 48,2''
		quemado	SC-Q-05	N37° 43' 54,9'' W6° 33' 41,4''
	14 Septiembre 2006	control	SC-C-06	N37° 43' 40,0'' W6° 33' 48,2''
		quemado	SC-Q-06	N37° 43' 54,9'' W6° 33' 41,4''
	20 Febrero 2008	control	SC-C-08	N37° 43' 40,0'' W6° 33' 48,2''
		quemado	SC-Q-08	N37° 43' 54,9'' W6° 33' 41,4''
Sierra de Cazorla Agosto 2005 (Cazorla)	20 Septiembre 2005	control-1	CA-C1-05	N38° 09' 01,5'' W2° 47' 16,3''
		control-2	CA-C2-05	N38° 10' 00,6'' W2° 47' 38,0''
		quemado-1	CA-Q1-05	N38° 09' 10,4'' W2° 47' 18,8''
	03 Octubre 2006	quemado-2	CA-Q2-05	N38° 09' 45,3'' W2° 47' 05,5''
		control-1	CA-C1-06	N38° 09' 01,5'' W2° 47' 16,3''
	22 Enero 2007	quemado-1	CA-Q1-06	N38° 09' 10,4'' W2° 47' 18,8''
		control-1	CA-C1-07	N38° 09' 01,5'' W2° 47' 16,3''
		quemado-1	CA-Q1-07	N38° 09' 10,4'' W2° 47' 18,8''

Sierra de Aznalcóllar Julio 2004 (Aznalcóllar- Riotinto)	25 Septiembre 2008	control-1	CA-C1-08	N38° 09' 01,5'' W2° 47' 16,3''
		quemado-1	CA-Q1-08	N38° 09' 10,4'' W2° 47' 18,8''
	29 Noviembre 2005	control	AZ-C-05	N37° 34' 12,9'' W6° 23' 34,1''
		quemado 1 (97/04)	AZ-Q1-05	N37° 34' 21,0'' W6° 22' 20,3''
		quemado 2 (97/04)	AZ-Q2-05	N37° 35' 32,9'' W6° 22' 16,0''
		quemado 3 (2004)	AZ-Q3-05	N37° 34' 18,3'' W6° 18' 30,3''
	01 Junio 2006	control	AZ-C-06	N37° 34' 12,9'' W6° 23' 34,1''
		quemado 1 (97/04)	AZ-Q1-06	N37° 34' 21,0'' W6° 22' 20,3''
		quemado 2 (97/04)	AZ-Q2-06	N37° 35' 32,9'' W6° 22' 16,0''
		quemado 3 (2004)	AZ-Q3-06	N37° 34' 18,3'' W6° 18' 30,3''
	22 Febrero 2008	control	AZ-C-08	N37° 34' 12,9'' W6° 23' 34,1''
		quemado 1 (97/04)	AZ-Q1-08	N37° 34' 21,0'' W6° 22' 20,3''
quemado 2 (97/04)		AZ-Q2-08	N37° 35' 32,9'' W6° 22' 16,0''	
quemado 3 (2004)		AZ-Q3-08	N37° 34' 18,3'' W6° 18' 30,3''	

III.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO PARA LOS ANÁLISIS

Todas las muestras de suelos quemados y sus respectivos suelos controles, fueron sometidas a un proceso de secado (a temperatura ambiente entre 30–32 °C), homogeneización (disgregación con rodillo manual) y tamizado (< 2 mm), desechándose la grava (fracción > 2 mm) y los fragmentos vegetales de tamaño superior. Las muestras se dividieron en dos partes, una para la caracterización global mediante determinaciones de parámetros físico-químicos y la segunda para el desarrollo experimental del estudio integral de la MO.

III.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS: pH, conductividad eléctrica, carbonatos, calcio y magnesio, fósforo, potasio, nitrógeno, contenido de carbono orgánico

Los parámetros de caracterización físico-química de los suelos fueron determinados siguiendo métodos normalizados de medición (Page et al., 1982).

El **pH** del suelo se determinó en suspensión suelo:agua (1:5) utilizando un pH-metro Inolab con electrodo de vidrio.

La **Conductividad Eléctrica** (CE) del suelo se determinó tanto en suspensión suelo:agua (1:5), como en pasta saturada (CEps) utilizando un conductivímetro WTW (Wissenschaftliche-Technische Werkstätten, LF 325-B/Set).

El contenido total de **carbonatos** (CaCO_3) se determinó por el método gasométrico, consistente en el tratamiento del suelo con exceso de ácido clorhídrico (HCl) y medida del volumen de anhídrido carbónico (CO_2) desprendido en un calcímetro de Bernard.

El **Calcio y Magnesio** (Ca y Mg) se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) en los extractos de suelo con $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1M.

El **Fósforo** (P) se determinó por el método de Olsen; extracción con NaHCO_3 0.5 M a $\text{pH} = 8.5$ y medida por espectrofotometría con molibdato amónico $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ y ácido ascórbico.

El **Potasio** (K) se determinó utilizando un método fotométrico; extracción con $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1M y medida por fotometría de llama.

El **Nitrógeno** (N) se determinó por el método Kjeldahl. (Kjeldahl, 1883 en Piper, 1950).

La medida del contenido de **Materia Orgánica (MO)** se realizó por el método de Walkley y Black (1934), que consiste en determinar el CO del suelo por oxidación con dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4). El exceso de oxidante se valora con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr: $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y la cantidad de CO oxidado se calcula a partir de la cantidad de dicromato reducido.

III.4. CARACTERIZACIÓN MICROBIOLÓGICA DE LOS SUELOS

Las zonas de muestreo seleccionadas para el estudio microbiológico corresponden a los incendios del Parque Natural de Cazorla, Segura y las Villas (muestra quemada y control 1 y quemada y control 2, situadas a ambos lados de la carretera que lleva al embalse del Tranco) y al de la provincia de Sevilla, en este caso al municipio de Aznalcóllar (una zona control — Barranco de los Laureles— y tres zonas quemadas —Arroyo de las Cañadas, Casa de las Cañadas y Carril de la Osa—). Dicha caracterización microbiológica se realizó en el marco de un proyecto de colaboración con la Universidad de Alcalá de Henares, bajo la supervisión de la Dra. Enriqueta Arias.

El análisis del efecto del fuego sobre las comunidades microbianas se ha estudiado mediante técnicas convencionales para la estimación de biodiversidad (recuento de organismos viables en medios apropiados) y actividad microbiana (tasa de respiración, mineralización de N y nitrificación por incubación). No se ha incluido la estimación de la biomasa total viable (biomarcadores lipídicos), ni se han utilizado técnicas moleculares específicas que incluyen el análisis de material genético extraído del suelo (DNA, RNAr) y el establecimiento de perfiles fisiológicos (análisis bioquímico, isoenzimas, etc).

III.4.1. DETERMINACIÓN DE LA BIOMASA MICROBIANA MEDIANTE DISTINTAS TÉCNICAS: RECUENTO DIRECTO AL MICROSCOPIO, RECUENTO DE BACTERIAS Y HONGOS VIABLES Y ACTIVIDAD RESPIRATORIA

a) Condiciones de fijación de las muestras para el recuento directo de microorganismos al microscopio

El recuento total directo de microorganismos se llevó a cabo en un microscopio de epifluorescencia Nikon, utilizando el colorante fluorescente DAPI (4',6-diamidino-2-fenilindol) para teñir las células. Se ensayaron distintas condiciones de fijación de las muestras antes de su observación al microscopio: fijación con PBS-formaldehído, fijación con PBS-etanol y fijación con PBS-formaldehído y centrifugación en gradiente de densidad Nycodenz. El número de microorganismos estimados mediante esta técnica se comparó con el obtenido mediante la técnica de recuento de microorganismos viables en placa.

b) Recuento en placa de microorganismos viables del suelo

El recuento de bacterias viables se llevó a cabo en placas que contenían el medio TSA (agar-triptona de soja) diluído 1:10, y el de mohos y levaduras en el medio agar Sabouraud con oxitetraclina. En ambos casos, las placas se incubaron durante una semana a 28 °C.

c) Actividad respiratoria del suelo

Para la determinación del carbono correspondiente a la biomasa microbiana de los distintos suelos analizados, se utilizó el método de la actividad respiratoria del suelo. Se determinó la cantidad de CO₂ liberado por los organismos aeróbicos, principalmente microorganismos, en un detector de infrarrojo (1440 Gas Analyser, Servomex), siguiendo la metodología descrita por Arias et al. (2005).

Con las muestras de suelos de la sierra de Aznalcóllar también se han llevado a cabo medidas de actividad respiratoria en un aparato Respicond IV (Nordgren Innovations, Sweden) (Fig. III.5), que mide la tasa de respiración en el tiempo (cada hora) mediante cambios en la conductividad eléctrica de una solución de KOH inducidas por la absorción de CO₂ liberado (Nordgren, 1988). Los detalles del experimento son los siguientes: Las muestras de suelo,

molidas y tamizadas (20 g/ps, fracción < 2mm) se dispusieron en un contenedor de vidrio y se ajustaron a una humedad del 60 %. Dicho contenedor se coloca en un recipiente cerrado que tiene un compartimiento separado relleno con 10 ml de KOH 0,6 M para absorber el CO₂ producido durante la degradación microbiana de la MO del suelo. La incubación se llevó a cabo a 25 °C bajo condiciones aeróbicas. Además de los suelos se dispusieron blancos para determinar ruido de base, que fue siempre despreciable. La producción de CO₂ se determina frente al contenido de C de la muestra de suelo para determinar el porcentaje de la pérdida relativa de C, lo que permite comparaciones entre las tasas de degradación de muestras con diferentes contenidos de C. Tras 17 días, a la mitad de la duración del experimento completo, se renueva, por quedar saturada, la solución de KOH. La curva de respiración se traza como pérdida de C (%) en el tiempo y se ajustó mediante Sigmaplot 11.0.



Figura III.5. Detalle del aparato Respicond IV (Nordgren Innovations, Sweden), disponible en el IRNAS-CSIC.

III.4.2. VALORACIÓN DE ACTIVIDADES ENZIMÁTICAS RELACIONADAS CON LOS CICLOS DEL CARBONO, NITRÓGENO Y FÓSFORO

En los suelos analizados, se valoraron las siguientes actividades enzimáticas:

- 1.- Fosfatasa ácida y alcalina (Tabatabai y Bremner, 1969).
- 2.- β -glucosidasa (Tabatabai, 1982)
- 3.- Celulasa (Pancholy y Rice, 1973, modificado por García-Alvárez e Ibáñez, 1994)
- 4.- Invertasa (Hoffmann y Pallauf, 1965, modificado por García-Alvárez e Ibáñez, 1994)
- 5.- β -N acetil glucosaminidasa (Boerner et al., 2005).

III.5. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS COMPLETOS

III.5.1. TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS AVANZADAS (TG-DSC)

Los análisis mediante técnicas termogravimétricas avanzadas (TG-DSC), fueron realizados en la Universidad de Newcastle (Reino Unido), bajo la supervisión del profesor Dr. David Manning y la Dra. Elisa López Capel.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un aparato Júpiter 449C (Fig. III.6). Se pesaron aproximadamente 80 mg de suelo en un crisol de Al_2O_3 de pequeño tamaño, las muestras fueron calentadas a $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $650\text{ }^\circ\text{C}$, con un flujo constante del 20 % de O_2 en He ($50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), y desde $650\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando únicamente flujo de He (para poder detectar la presencia de carbonatos) (López-Capel et al., 2005a,b; López-Capel et al., 2006a,b). Mediante el uso de un capilar auxiliar acoplado, los gases producidos en la unidad en la que se lleva a cabo el análisis termogravimétrico, son transferidos directamente a un sistema analizador de relaciones isotópicas (IRMS) PDZ Europa 20:20, preparado para determinar el $\delta^{13}\text{C}$ a distintas temperaturas. Para los análisis IRMS se tomaron 6 muestras del gas emitido y transferido al capilar durante el perfil de calentamiento TG-DSC a temperaturas comprendidas entre 300 y $600\text{ }^\circ\text{C}$. Estas muestras correspondieron a los gases desarrollados a 300 , 350 , 430 , 510 , 540 y $596\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, temperaturas que fueron seleccionadas por corresponder con cambios (reacciones) registrados mediante el DSC. Durante cada análisis se muestreó 6 veces CO_2 de referencia (3 al principio y 3 al final) procedente de una bala con CO_2 cuyo valor de $\delta^{13}\text{C}$ ya había sido acreditado por un laboratorio de referencia (Iso-Analytical, UK) ($\delta^{13}\text{C} = -35.24\text{ }^\circ\text{‰}$).



Figura III.6. Dispositivo de TG-DSC-QMS-IRMS. Universidad de Newcastle.

III.5.2. PIRÓLISIS ANALÍTICA (Py/GC-MS)

La pirólisis (py) de los suelos completos se realizó por calentamiento rápido en ausencia de oxígeno en un pirolizador de “*double shot*” (combinación de desorción térmica clásica y pirólisis) de microhorno (Modelo 2020 Frontier Laboratorios, Fukushima, Japón), conectado a un sistema de cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) Agilent 6890N, donde se separan y analizan los productos pirolíticos gaseosos desprendidos por la muestra. Se pesaron aproximadamente 1–2 mg de muestra (suelo completo) en una cápsula de platino que se introdujo en el microhorno calentándose a 500 °C durante 30 s. El horno del GC se programó de 50 a 100 °C, a 30 °C min⁻¹, aumentándose luego a 300 °C a la velocidad de 10 °C min⁻¹. El inyector y la interfase se programaron a 250 °C y 280 °C respectivamente. Se utilizó una columna capilar de 25 m × 0,25 × 0,25 mm. DB5 MS (J&W Scientific), y como gas portador se utilizó He a un flujo de 1 cm³ min⁻¹. Las condiciones de MS Agilent 5973 fueron las siguientes: rango de masas: 40–600 scans s⁻¹: 0,7; temperatura de la fuente de ionización: 230 °C; voltaje de ionización: 70 eV.

Los productos de pirólisis fueron identificados mediante análisis de los espectros de masas de cada pico cromatográfico, los tiempos de retención cromatográficos y por comparación de los espectros de masas con los almacenados en librerías digitales (Wiley, NIST–National Institute of Standards and Technology y NBS– Nacional Bureau of Standards) o con espectros publicados anteriormente en la bibliografía. La estimación del área de los picos de los diferentes productos de pirólisis se calculó en forma de abundancias totales, teniendo en cuenta que la suma de las áreas de todos ellos corresponde al 100 % del área del cromatograma del ión total (TIC).

Para una completa caracterización de la MO de las muestras estudiadas e identificar más claramente las diferencias entre suelos afectados por incendios forestales y suelos control, se realizó una desorción previa a la pirólisis. Durante este primer paso, cada muestra fue introducida en el horno a 100 °C y la temperatura fue elevada hasta 280 °C a 10 °C min⁻¹, y se mantuvo a 280 °C durante 1 minuto, mientras que las condiciones de la columna fueron las mismas que las señaladas anteriormente.

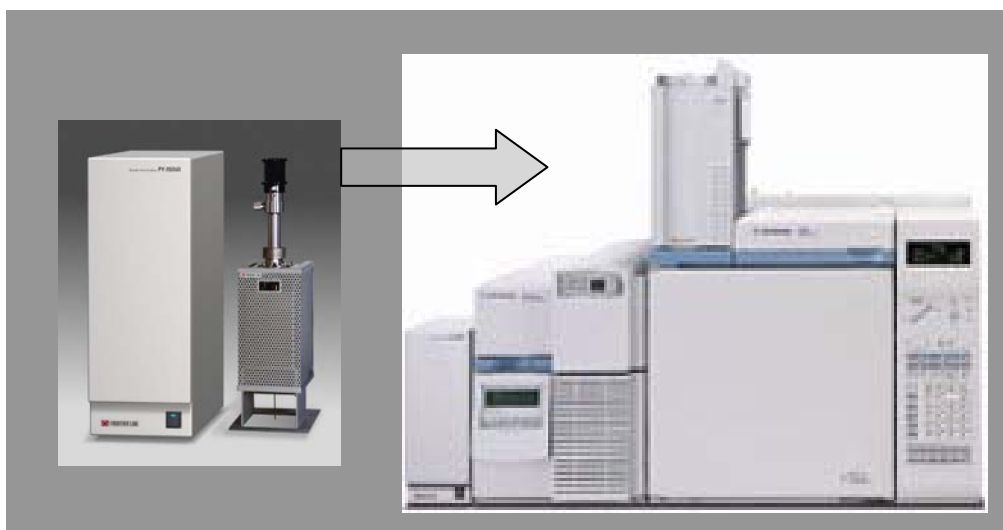


Figura III.7. Detalle del dispositivo de pirólisis “Double Shot” en microhorno utilizado.

III.5.3. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C EN ESTADO SÓLIDO (CPMAS- ^{13}C NMR)

Los espectros de ^{13}C NMR y de ^{15}N de los suelos se obtuvieron en el Departamento de Suelos (Lehrstuhl für Bodenkunde) de la Universidad Técnica de Munich (TU-München-Freising), en el marco de una Acción Integrada entre dicho Departamento y el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC), bajo la supervisión de la Dra. Heike Knicker.

Las muestras de suelo fueron tratadas previamente con ácido fluorhídrico (10 %) para la eliminación de la fracción mineral y de los elementos paramagnéticos presentes (Schmidt et al., 1997) y sometidas a repetidos lavados con H_2O .

Los espectros se obtuvieron a un campo magnético de 4,7 Tesla con un espectrómetro Bruker DSX 200 a 50,32 MHz en ^{13}C , bajo condiciones de polarización cruzada (CP) ($90^\circ \text{ } ^1\text{H}$) y rotación en el ángulo mágico (MAS). El intervalo entre pulsos fue de 250 ms, y el tiempo de contacto de 1 ms. Para cada espectro se acumularon entre 10^4 y 10^5 FID (*Free Induction Decay*). El tiempo de adquisición fue de 12,3 ms. La frecuencia de rotación en el ángulo mágico fue de 6,8 kHz, empleando un rotor estándar de doble cavidad donde se dispusieron aproximadamente 300 mg de muestra. Los desplazamientos químicos fueron referenciados a la señal correspondiente al carboxilo de la glicina (176,03 ppm), que se utilizó como estándar externo aplicando una secuencia estándar de pulsos de polarización cruzada (CP) (Cook et al., 1996; Dria et al., 2002).

Para la cuantificación de las regiones espectrales, los espectros de estado sólido de NMR ^{13}C se integraron utilizando la rutina de integración del espectrómetro y fueron divididos en 5 regiones de desplazamiento químico: 0–45 ppm (C-alquílico); 45–60 ppm (N-alquílico, C-

metoxilo); 60–110 ppm (*O*-alquilo); 110–160 ppm (C-aromático, C-olefínico); 160–185 ppm (C-carboxílico, C-amida); 185–245 ppm (C-cetonas, C-aldehídos) (Knicker y Lüdemann, 1995).



Figura III.8. Dispositivo utilizado de ^{13}C NMR (Bruker DSX 200). Universidad Técnica de Munich.

III.6. ANÁLISIS DE LA FRACCIÓN LIPÍDICA DE LOS SUELOS

III.6.1. EXTRACCIÓN DE LA FRACCIÓN LIPÍDICA

Para la extracción de los lípidos totales, cada muestra de suelo (20 gramos aproximadamente) se extrajo durante 16 horas en un extractor soxhlet de 500 cm³, con la mezcla de disolvente diclorometano/metanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$) (3:1) (Almendros et al., 1996; van Bergen et al., 1997; Bull et al., 2000). Las interferencias por azufre elemental se eliminan mediante la adición de virutas de cobre, previamente activadas con HCl. El extracto total fue saponificado mediante calentamiento a reflujo con 25 cm³ de KOH al 10 % en metanol durante 2 horas, para separar subfracciones de lípidos neutros y lípidos ácidos. La fracción neutra fue aislada por extracción con *n*-hexano y la fracción ácida con diclorometano después de su acidificación a $\text{pH} < 1$.

Las fracciones polares (fracción de lípidos ácidos) fueron derivatizadas antes de su análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Muchos compuestos orgánicos polares, tales como los ácidos grasos, alcoholes, esteroides, etc, no pueden analizarse en condiciones óptimas por GC debido a su baja volatilidad y/o su elevada adsorción a las fases

de baja polaridad, que habitualmente rellenan las columnas cromatográficas comerciales. En estos casos, es necesario recurrir a métodos de derivatización para disminuir su polaridad y hacerlos más volátiles. En este trabajo se utilizaron la metilación con trimetilsilildiazometano (TMSCHN₂) y la silanización con *N,O*-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA). El TMSCHN₂ es un agente capaz de metilar tanto los ácidos carboxílicos como los fenoles, alcoholes, y aminas. La metilación de las muestras se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Hashimoto et al. (1981), que consiste básicamente en añadir 25 µl de trimetilsilildiazometano 2M en hexano a la solución de muestra disuelta en 100 µl de MeOH, sonicar durante 20 minutos y concentrar hasta sequedad mediante corriente de N₂. Para la silanización de los grupos hidroxilos de alcoholes, esteroides, etc, se utiliza BSTFA. A la muestra metilada se le añaden 0,1 cm³ de BSTFA y 0,2 cm³ de piridina como agente catalizador, se agita hasta disolución y se calienta a 80 °C en un estufa durante 180 minutos. Los extractos se secan bajo corriente de N₂ y se redisuelven en CHCl₃ para su análisis por CG-MS.



Figura III.9. Extracción de lípidos: dispositivo Soxhlet, disponible en el IRNAS-CSIC.

III.6.2. CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY)

Para el análisis por GC-MS de las fracciones obtenidas, se ha utilizado un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5730A, acoplado a un detector de masas (Hewlett-Packard GCD) con fuente de ionización por impacto electrónico (EI) a 70 eV. La temperatura de la interfase fue de 180 °C, con un rango de masas de 40–450 amu. Se empleó como fase estacionaria una columna capilar de sílice fundida SE-52 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de fase, y He como gas portador a flujo de 1,5 cm³ min⁻¹. El programa de calentamiento del horno del cromatógrafo de gases fue el siguiente: desde 40 hasta 100 °C a 30 °C min⁻¹, seguida de un incremento hasta 300 °C a 6 °C min⁻¹, manteniéndose dicha temperatura durante 10 minutos.

La identidad de cada componente se determinó mediante análisis de los espectros de masas de cada pico cromatográfico, los tiempos de retención cromatográficos y por comparación de los espectros de masas con los almacenados en librerías digitales (Wiley, NIST–National Institute of Standards and Technology y NBS– Nacional Bureau of Standards), o con espectros publicados anteriormente en la bibliografía. En el caso de algunas series homólogas, la identificación de los diferentes componentes se realizó mediante la técnica de monitorización de ión simple (SIM), que consiste en monitorizar en el espectro de masas sólo ciertos fragmentos característicos de determinadas clases de compuestos.

III.6.3. ANÁLISIS ISOTÓPICO ($\delta^{13}\text{C}$) DE COMPUESTOS ESPECÍFICOS (*n*-alcanos) DE LA FRACCIÓN LIPÍDICA (Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry) (CG-IRMS)

El estudio de los suelos mediante GC-IRMS se llevó a cabo en la Universidad de Newcastle, bajo la supervisión del Profesor Dr. Thomas Wagner.

El análisis de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de compuestos individuales de la fracción lipídica, *n*-alcanos en este caso, mediante GC-IRMS, requiere una separación previa entre compuestos alquílicos (de cadena lineal) y compuestos aromáticos y con ramificaciones. Este proceso se realizó mediante métodos convencionales de separación, usando una columna cromatográfica con una mezcla de gel de sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃) como sustancias adsorbentes. Para la extracción de la subfracción no polar se utilizaron 10 cm³ de hexano, y posteriormente 10 cm³ de una mezcla al 40 % de diclorometano-metanol/hexano para la extracción de la fracción que contiene los compuestos aromáticos. La fracción alifática, que es la que contiene los *n*-alcanos, fue separada en un segundo paso mediante “*urea adduction*”, obteniendo un aducto purificado de compuestos alifáticos de cadena lineal y otra subfracción de compuestos ramificados y aromáticos.

El análisis de la subfracción alifática purificada se realizó en un equipo Thermo Trace Ultra GC, con inyector “*splitless*” (280 °C) vía a Combustion III Interface unido a un equipo Thermo Delta V+ IRMS. Aproximadamente 1 µL de muestra diluida en hexano fue inyectada mediante un sistema de “auto-sampling” CTC. El horno del GC se programó de 50 a 320 °C a una velocidad de 5 °C min⁻¹, manteniendo la temperatura final durante 6 minutos. El gas portador fue He con un flujo de 1 cm³ min⁻¹ y una presión inicial de 50 kPa. Para la separación se utilizó una columna capilar de sílice de 30 m × 0.25 × 0.25 mm.

Los valores de ¹³C medidos se expresan en tantos por mil (‰) relativos al estándar Pee Dee Belemnite (PDB), un fósil marino del cretácico (*Belemnitella americana*) de la formación Pee Dee en Carolina del Sur, Estados Unidos.

Así, la discriminación de un isótopo pesado, ^AX, en partes por mil (‰) es:

$$\delta = [(R_{\text{muestra}} - R_{\text{STD}}) / R_{\text{STD}}] \times 10^3$$

Donde R_{muestra} es el ratio ¹³C/¹²C para cada muestra estudiada y R_{STD} es la relación ¹³C/¹²C del estándar de PDB (Coplen, 1996).

En general el ratio isotópico de C para biomasa terrestre procedente de plantas tipo C3 varía entre -23 y -34 ‰ con una media aproximada de -26 ‰ (Meyers, 1997). El valor de δ ¹³C en carbonatos suele tener valores alrededor de 1 ‰. En cuanto a la variación isotópica de la vegetación, en las plantas superiores los valores de δ ¹³C varían entre -10 y -30 ‰ siendo la principal causa de esta variación las diferencias en el proceso fotosintético de las plantas. Las plantas C3 (la mayoría de las plantas superiores) poseen valores más bajos, usualmente entre -23 y -34 ‰ (Gröcke, 2002), mientras que las plantas C4 (plantas tropicales no arbóreas y numerosas herbáceas) tienen valores más altos, entre -10 y -15 ‰.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. VALORACIÓN DE LOS EFECTOS DE LOS INCENDIOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y MICROBIOLÓGICAS GENERALES DE LOS SUELOS

IV.1.1. EFECTO DEL FUEGO SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS SUELOS

En la Tabla IV.1 se recogen los valores de los parámetros físico-químicos determinados en las muestras de suelos afectados por incendios (Q, “quemado”) y en los respectivos suelos controles (C). Con fines comparativos, se presentan en la Tabla IV.2 datos registrados en la literatura acerca de efectos de incendios sobre propiedades de los suelos en otras partes de España.

Se observa, en la Tabla IV.1 que algunos parámetros no experimentan apenas cambios con el incendio, mientras que otros muestran interesantes tendencias. Sin embargo, en general, la respuesta al fuego de las propiedades físico-químicas de los suelos sigue muy diferentes patrones, algo que queda documentado en la extensa bibliografía sobre efectos del fuego en las propiedades del suelo (ver revisión en el apartado I.2.3.2). Esta falta de uniformidad en la respuesta es de esperar debido a la diversidad edáfica (diferente composición mineralógica y orgánica de los suelos) y, sobre todo, a la gran influencia que ejercen las numerosas variables (vegetación, topografía, tipos de incendios en intensidad y duración, que a su vez dependen de los patrones de propagación: fuego de canopia, de sotobosque, etc.) que pueden darse en los distintos escenarios de muestreo, así como el tiempo transcurrido desde el evento.

Un ejemplo de comportamiento irregular en nuestro caso, es el del pH del suelo, que se ve afectado de manera diferente en los distintos incendios estudiados. En general, el efecto intrínseco del fuego tiende a ocasionar un aumento del pH del suelo debido a la formación en las cenizas de óxidos de la mayoría de los cationes intercambiables (Na, Ca, Mg, K), que pasan posteriormente a las formas de hidróxidos y de carbonatos (Viro, 1974; Khanna y Raison, 1986; Etiégni y Campbell, 1991; Khanna et al., 1994). El comportamiento de algunos suelos en los que se ha observado una acidificación por efecto del fuego, poco frecuente, ha sido asociado normalmente a fenómenos de lixiviación de nutrientes o *fly-ash* (“*liming effect of ash*”) (Smith y Bowes 1974; Pietikäinen et al., 2000).

Tabla IV.1. Características físico-químicas generales de suelos controles y afectados por incendios*

Muestra	pH	CE (1:5) mS/cm	CO ox. (%)	MOT ox ^a (%)	NT ^b (%)	C/N	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	K (mg/kg)	P (mg/kg)	Σ cationes (mg/kg)
CR-C-03	6,5	0,052	3,0	5,1	0,16	18,8	1375	242	210	2,2	1829
CR-Q-03	6,4	0,049	1,2	2,1	0,09	13,3	705	137	56	5,7	904
CR-C-05	6,1	0,058	2,6	4,4	0,23	11,3	110	253	273	4,5	640
CR-Q-05	6,6	0,038	1,2	2,1	0,11	10,9	885	260	97	1,5	1243
CR-C-06	6,3	0,034	2,1	3,6	0,18	11,7	770	212	277	1,4	1260
CR-Q-06	6,1	0,035	1,6	2,7	0,14	11,4	850	221	159	1,1	1231
CR-C-08	6,3	0,046	2,5	4,3	0,19	13,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CR-Q-08	6,3	0,040	1,4	2,4	0,12	11,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SC-C-03	6,1	0,051	4,3	7,4	0,22	19,5	1580	268	193	10,3	2051
SC-Q-03	6,1	0,039	1,9	3,2	0,35	5,4	1580	184	130	30,1	1924
SC-C-05	5,3	0,036	6,4	10,9	0,55	11,6	1140	317	151	4,2	1612
SC-Q-05	5,3	0,039	1,2	2,1	0,18	6,7	645	180	105	8,3	938
SC-C-06	5,7	0,043	5,6	9,6	0,48	11,7	1710	479	242	2,2	2433
SC-Q-06	5,7	0,031	1,8	3,1	0,16	11,3	870	141	176	22,4	1209
SC-C-08	5,7	0,045	5,8	9,9	0,39	14,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SC-Q-08	5,8	0,036	2,0	3,4	0,22	9,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA-C1-05	8,7	0,084	1,0	1,7	0,43	2,3	4210	457	354	2,0	5023
CA-Q1-05	8,2	0,066	3,3	5,6	0,43	7,7	3230	832	329	3,4	4394
CA-C2-05	8,7	0,176	5,0	8,4	0,39	12,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA-Q2-05	8,2	0,176	4,9	8,6	0,39	12,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA-C1-06	8,7	0,441	1,8	3,1	0,17	10,6	4440	509	437	3,7	5390
CA-Q1-06	8,2	0,229	7,7	13,2	0,66	11,7	9320	885	397	44,7	10646
CA-C1-07	8,6	0,163	1,6	2,7	0,23	7,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA-Q1-07	8,2	0,141	4,2	7,2	0,31	13,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA-C1-08	8,7	0,042	1,6	2,7	0,19	8,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CA-Q1-08	8,3	0,085	4,5	7,7	0,25	18,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AZ-C-05	4,5	0,033	2,4	4,1	0,21	11,4	555	131	96	< 1	782
AZ-Q1-05	7,0	0,055	2,6	4,4	0,23	11,3	1650	300	133	9,9	2093
AZ-Q2-05	5,9	0,047	2,5	4,3	0,22	11,4	1360	322	145	2,0	1829
AZ-Q3-05	5,8	0,063	3,2	5,5	0,28	11,4	1280	357	200	7,5	1844
AZ-C-06	5,2	0,039	13,1	22,4	1,12	11,7	1980	298	122	13,5	2413
AZ-Q1-06	5,8	0,036	4,4	7,5	0,38	11,6	1190	491	90	2,3	1773
AZ-Q2-06	6,2	0,072	6,8	11,6	0,58	11,7	2070	408	321	11,6	2811
AZ-Q3-06	6,5	0,063	5,9	10,1	0,51	11,6	3020	445	333	12,6	3811
AZ-C-08	5,0	0,037	2,1	3,6	0,32	6,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AZ-Q1-08	6,1	0,045	3,0	5,1	0,35	8,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AZ-Q2-08	5,9	0,062	3,1	5,3	0,41	7,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AZ-Q3-08	6,0	0,058	3,3	5,6	0,54	6,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Los códigos de las muestras corresponden a los cuatro escenarios de muestreo descritos en la Tabla III.2; CR: Castaño del Robledo–Alájar (Sierra de Aracena-Picos de Aroche); SC: Minas de Riotinto–Nerva (Sierra de San Cristóbal); CA: Cazorla (Sierra de Cazorla, Segura, Las Villas); AZ: Aznalcóllar (Sierra de Aznalcóllar).

^aMOT: Materia Orgánica Total (CO × 1,724).

^bNT: Nitrógeno Total.

*corresponden al valor medio de tres réplicas

En los casos investigados en el presente estudio, se observan tendencias parecidas para los distintos muestreos en un mismo lugar, pero con diferencias entre las localizaciones, lo que no podría explicarse por influencia del sustrato (suelos sobre sustrato calizo tienen más tendencia a basificarse porque el carbonato pasaría a cal viva), ya que todos los suelos estudiados están sobre sustrato ácido, pero podría explicarse por el variable efecto tampón derivado de distintos contenidos en materia orgánica total (MOT). Analizando los valores de pH y el contenido de bases intercambiables (Ca, Mg y K), se observa un aumento del pH tras el incendio del Castaño del Robledo en el muestreo del año 2005 (CR-C-05 vs. CR-Q-05), y en el de Aznalcóllar, tanto en el año 2005 como en el 2006, aunque en este último las diferencias observadas entre el suelo control y el quemado son menores. En los suelos de Aznalcóllar, en todos los casos se observa un aumento importante en la concentración de los cationes en los suelos afectados por el incendio. En los suelos de Cazorla (CA), sin embargo, sólo se observa el incremento en la concentración de cationes y no del pH, mientras que en los suelos de la sierra de San Cristóbal (SC-C vs SC-Q), apenas se altera el pH del suelo aunque la proporción de cationes tiende a disminuir.

En los casos de los incendios de Castaño del Robledo y Sierra de San Cristóbal, se produce en general un descenso en la concentración de bases intercambiables en los suelos afectados por incendios (CR-C > CR-Q; SC-C > SC-Q). En el de la Sierra de Cazorla, el comportamiento de la concentración de cationes no sigue ninguna tendencia y sólo en el caso del Mg se observa un descenso generalizado de la concentración en los suelos afectados por el incendio.

En la conductividad eléctrica (CE) tampoco se observa una única tendencia en los distintos suelos. Así, aumenta después del incendio de Aznalcóllar (AZ-C-05 vs. AZ-Q-05) mientras que en otros disminuye (CA-C1-05 vs CA-Q1-05) o permanece prácticamente inalterada (CR-C-03 vs. CR-Q-03; SC-C-03 vs SC-Q-03, o Cazorla sitio 2: CA-C2-05 vs CA-Q2-05). Como se dijo anteriormente, puede influir en este comportamiento la cantidad de MOT y también la textura (mayor lixiviación en los suelos arenosos que en los arcillosos).

El efecto del fuego sobre los contenidos de CO oxidable y MOT para los diferentes suelos estudiados reflejan fielmente las diferentes características de los fuegos, que a su vez inciden diferencialmente dependiendo de los tipos de suelo. Así, los valores encontrados no siguen una pauta uniforme; disminuyen en los suelos bajo bosques quemados en Castaño del Robledo-Alájar y en Minas de Riotinto-Nerva, mientras que aumentan en Cazorla y Aznalcóllar. La reducción en el porcentaje de CO oxidable es especialmente patente en los suelos tras el incendio de la Sierra de San Cristóbal (SC-C vs SC-Q). Este comportamiento parece ser típico en muestras de suelos que han experimentado incendios de gran intensidad, como es el caso de los puntos de muestreo señalados como 3-3' de la Tabla IV.2. También podría deberse a erosión del suelo, pero la zona era llana, y no se apreciaron rasgos microtopográficos que

apunten a erosión laminar. Además, se caracteriza por tener una vegetación herbácea más o menos permanente, por lo que todo apunta a la mineralización de la MO. La disminución observada en los suelos de Aznalcóllar muestreados en 2005 no se mantiene en 2006, sobre todo debido a que el suelo control de este año tiene un porcentaje de CO especialmente alto (13,1 %). También en Cazorla se observa un comportamiento irregular ya que, en los suelos muestreados en 2006, la proporción de CO es muy alta en los suelos afectados por la quema (7,67 % y 9,93 % respectivamente).

El aumento de los valores de CO y MOT después de incendios forestales suele estar asociado a la incorporación masiva de MO al suelo, no sólo procedente de las cenizas del material vegetal parcial o totalmente quemado, sino también de “carbono negro” (*black carbon*, BC) y biomasa quemada o parcialmente carbonizada. A esta “necromasa” hay que sumar la procedente de las hojas de las plantas que mueren por efecto del fuego y caen al suelo (caso de los incendios de bosques de plantas no resinosas, cuyas hojas no arden en verde), así como la hojarasca de árboles y matorrales afectados por el fuego. Es frecuente que esta vegetación pierda su follaje sólo algún tiempo después del incendio, por lo que los efectos de esa incorporación no suelen observarse claramente en muestreos realizados inmediatamente después del incendio (Knicker et al., 2005). Parece evidente que la acumulación de necromasa y hojarasca (*litter*) en las fases posteriores a los incendios compensa la posible pérdida de material húmico por combustión durante el fuego. Knicker et al., 2007 encuentran factores de enriquecimiento en C comparando suelos afectados y controles en la sierra de Aznalcóllar. El enriquecimiento en formas recalcitrantes de MO (BC, en particular) en suelos afectados por incendios, ha sido documentado en suelos andaluces mediante caracterización a nivel molecular de la MO (González-Pérez et al., 2002; González-Vila et al., 2005).

El valor de la relación C/N de los suelos afectados por incendios es inferior al de los suelos no alterados, como han observado anteriormente numerosos autores (Viro, 1974; Almendros et al., 1984 a,b, 2003; Vega, 1986). Almendros et al., 2003, sugieren que esta disminución de la relación C/N puede ser debida a la formación y acumulación de nuevas formas de N heterocíclicas recalcitrantes, unida a la comparativamente más rápida volatilización de los compuestos de C. Esta hipótesis, la formación abiótica de nuevas formas de N por la acción del fuego, fue posteriormente confirmada por Almendros et al., 2003; Knicker et al., 2005 y de la Rosa et al., 2007.

Tabla IV.2. Suelos afectados y no afectados por incendios naturales. Análisis generales

Referencia Suelo	Literatura de Referencia	Vegetación natural	%C		C.I.C ^a cmol _c kg ⁻¹	Saturación de bases cmol _c kg ⁻¹	Color (Munsell)	
			pH	g·100g ⁻¹ C/N				
1 Dystric Xerochrept 1' Quemado	Almendros et al., 1990	<i>Q. rotundifolia</i>	4,8 6,2	1,4 1,5	16 12	10 18	2,9 5,5	10YR6/4 10YR 3/3
2 Dystric Xerochrept 2' Quemado	Almen.d.ros et al., 1988	<i>P. pinea</i>	5,7 6,7	3,0 4,0	12 11	24,6 40,2	14,3 29,2	5YR 6/3 10YR 5/1
3 Calcaric Cambisol 3' Quemado	Tinoco, 2000	<i>P. halepensis</i>	6,9 8,7	21,3 3,9	14 12	70,6 13,5	49,7 13,5	10YR 3/4 10YR 3/1
4 Umbrihumic Umbrisol Epidystric 4' Cambisol (Quemado)	Tinoco, 2000	<i>P. sylvestris</i>	4,6 5,7	6,9 6,4	14 8	23,5 41,2	2,14 4,0	10YR 3/4 10YR 2/1
5 Typic Xerochrept 5' Quemado	González-Vila et al., 2002	<i>Pinus sp.</i>	6,1 6,8	3,9 8,6	19 16	n.d. n.d.	n.d. n.d.	10YR 3/4 10YR 3/2
6 Dystric Xerochrept 6' Quemado	Almen.d.ros et al., 1984a	<i>P. pinea</i>	5,9 6,9	2,8 3,8	16 13	28,4 42,9	16,5 26,3	5YR 6/3 10YR 5/1

^aCapacidad de intercambio catiónico

Como ejemplos de parámetros de caracterización físico-química de suelos que apenas se alteran por influencia del fuego cabe citar la concentración de carbonatos (valores no incluidos en la Tabla IV.1), que tanto en los suelos controles como en los quemados presenta valores similares y muy bajos (0,5 – 1,0 %), con excepción de los suelos muestreados en la Sierra de Cazorla, que presentan valores mas elevados (2,0 – 3,5 %). Debido al carácter ácido de los suelos estudiados, era esperable la ligera tendencia al aumento de carbonatos observada en los suelos afectados, ya que las cenizas contienen óxido de Ca que pasa a hidróxido y carbonato con la lluvia y la sequedad. Igualmente, los datos granulométricos tampoco experimentan una alteración destacable. Como se observa en la Tabla IV.3, que muestra datos de textura de los suelos controles y quemados, la única tendencia general observada se asemeja a la citada en la literatura; texturas más gruesas después de los incendios (Almendros et al., 1984a; Kettering et al., 2000).

Tabla IV.3. Textura de los suelos

Muestra	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Tipo de suelo
CR-C-03	35,4	59,7	4,9	Dystric Xerochrept
CR-Q-03	38,3	56,8	6,9	
SC-C-06	61,2	23,5	15,3	Dystric Xerorthent
SC-Q-06	63,1	21,3	15,6	
CA-C-07	55,3	23,8	20,9	Rendolic Xerochrept
CA-Q-07	56,8	22,9	20,3	
AZ-C-08	29,6	40,4	30,0	Dystric Cambisol
AZ-Q-08	32,1	42,6	25,3	

IV.1.2. ALTERACIONES INDUCIDAS POR EL FUEGO EN PARÁMETROS INDICADORES DE LA ACTIVIDAD MICROBIOLÓGICA DE LOS SUELOS

Estos análisis se realizaron en el marco del Convenio de cooperación IRNAS-Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, iniciado en 2007, en el que participó el Departamento de Microbiología de la Universidad de Alcalá de Henares para realizar un seguimiento de los efectos del fuego sobre la microbiota del suelo. Por tanto, los datos se limitan a los muestreos más recientes de los incendios de las sierras de Aznalcóllar y Cazorla.

Los resultados correspondientes a los parámetros físicos determinados en dichas muestras se recogen en la Tabla IV.4. Dichos parámetros, referidos en su conjunto al estado hídrico de los suelos, muestran que los suelos afectados por incendios de la Sierra de Cazorla presentan una mayor capacidad de retención de agua que los suelos control en dos puntos diferentes de muestreo. La retención de agua es una propiedad emergente que depende de numerosos factores. Sería de esperar que al aumentar la MO aumentara también la retención de agua, aunque lo normal sería que aumentara la repelencia al agua, lo que no se ha observado en los suelos en estudio. Se podría inferir que los incendios mejoraron la estabilidad estructural por “consolidación” de los agregados al formarse puentes de hidrógeno irreversibles al calentar. En cuanto al muestreo en la Sierra de Aznalcóllar, se observa un irregular comportamiento al comparar el suelo control con un muestreo más reciente.

Tabla IV.4. Parámetros físicos analizados en los suelos de Cazorla y Aznalcóllar

Muestra	Agua retenida a la capacidad de campo (%)	Agua retenida en el punto de marchitez (%)	Agua útil (%)
CA-C1-05	21,3	11,5	9,7
CA-Q1-05	29,0	16,3	12,7
CA-C2-05	28,7	15,5	13,2
CA-Q2-05	33,0	18,9	14,1
AZ-C-05	26,9	12,0	14,9
AZ-Q1-05	25,6	11,0	14,6
AZ-Q2-05	30,4	13,8	16,6
AZ-Q3-05	28,0	12,2	15,8

En cuanto a la estimación de la biomasa microbiana mediante distintas técnicas (recuento directo al microscopio, recuento de bacterias y hongos viables y actividad respiratoria), se observa que en todas las muestras de la Sierra de Cazorla, el número de bacterias fue siempre mayor que el de mohos y levaduras. Asimismo, no se observaron diferencias significativas en el recuento de los microorganismos viables correspondientes a las muestras de suelos control y quemados (Tabla IV.5).

El ensayo de distintas condiciones de fijación de las muestras con vistas a la aplicación de la técnica de recuento directo al microscopio, permite concluir que la visualización de los microorganismos únicamente se produce tras la fijación de las muestras con PBS-formaldehído

y posterior concentración mediante centrifugación en gradiente de densidad Nycodenz. Cuando las muestras se fijaron únicamente con PBS-formaldehído, no se pudieron distinguir los microorganismos de los restos de partículas del suelo, a pesar de realizar distintas diluciones de la muestra. Todas las técnicas utilizadas para la determinación de la biomasa en las muestras de Aznalcóllar (Tabla IV.5) ponen de manifiesto una mayor actividad microbiana en las muestras de suelos afectados por el fuego que en las muestras control.

Tabla IV.5. Parámetros biológicos analizados en los suelos de Cazorla y Aznalcóllar

Muestra	Actividad respiratoria (%CO ₂ /día/100g)	Bacterias viables (ufc/mL)*	Hongos viables (ufc/mL)	Microorganismos totales/gramo suelo
CA-C1-05	0,08	1,7 × 10 ⁶	0,2 × 10 ⁴	7,0 × 10 ⁵
CA-Q1-05	0,14	1,6 × 10 ⁶	0,9 × 10 ⁴	2,3 × 10 ⁶
CA-C2-05	0,26	8,8 × 10 ⁶	43,0 × 10 ⁴	3,7 × 10 ⁵
CA-Q2-05	0,22	2,3 × 10 ⁶	22,0 × 10 ⁴	5,9 × 10 ⁶
AZ-C-05	0,10	2,1 × 10 ⁶	1,1 × 10 ⁵	6,6 × 10 ⁶
AZ-Q1-05	0,17	14,4 × 10 ⁶	2,3 × 10 ⁵	2,0 × 10 ⁷
AZ-Q2-05	0,11	6,3 × 10 ⁶	1,1 × 10 ⁵	1,0 × 10 ⁷
AZ-Q3-05	0,14	3,9 × 10 ⁶	0,7 × 10 ⁵	4,0 × 10 ⁶

*ufc = Unidades formadoras de colonias

En el caso del incendio de Aznalcóllar se dispone además de datos de medidas de actividad respiratoria, realizadas sobre muestras de suelo diferentes a las muestras objeto del presente trabajo, pero representativas de los incendios estudiados ocurridos en esta zona. Los códigos utilizados para estas muestras son:

Az1: Suelo control, año 2004.

Az22: suelo control, año 2001.

Az2: Suelo bajo alcornoque afectado por el incendio de 2004, recogido 1 mes después del incendio.

Az3: Suelo bajo pino afectado por el incendio de 2004, recogido 1 mes después del incendio.

Az5: Suelo quemado bajo pino, recogido 1 mes después del incendio. La localización coincide con la muestra Az21, por lo que se trata de suelo doblemente afectado por el incendio de 1997 y 2004.

Az21: Suelo quemado recogido en 2001, 5 años después del incendio (Knicker et al., 2005).

Los resultados de las medidas de actividad respiratoria en el aparato Respicond IV (Nordgren, 1988) se muestran en la Tabla IV.6. La Figura IV.1 muestra un ejemplo de las curvas de respirometría obtenidas para las diferentes muestras estudiadas.

Los parámetros de la Tabla corresponden a los de la curva de respiración (trazada como pérdida de C (%) en el tiempo y ajustada mediante Sigmaplot 11.0.), que se expresa mediante la ecuación: $A = a \exp(-k_1 * t) + b \exp(k_2 * t)$; donde A = pérdida de C en el tiempo t; a =

contribución del compuesto A0 al C total; k1 y k2 = tasas de degradación (%/día); b = contribución del compuesto B0 al C total.

Tabla IV.6. Medidas de actividad respiratoria de los suelos de Aznalcóllar

Suelos	CO (%)	a (%)	k1 (%/día)	b (%)	k2 (%/día)	t (1/2) (años)	Tiempo para el 1% del C inicial (left-over) (años)
Az1 (0-5 cm)	2,2	2,6	0,19	97	0,0008	2,3	14,9
Az22 (0-10 cm)	3,9	3,0	0,21	97	0,0007	2,6	17,4
Az2 (0-5 cm)	7,0	4,0	0,17	95	0,0007	2,8	18,6
Az3 (0-5 cm)	5,5	2,0	0,22	98	0,0003	6,3	41,7
Az5 (0-5 cm)	5,1	1,9	0,16	98	0,0003	5,9	38,9
Az21 (0-10 cm)	8,6	3,2	0,13	96	0,0004	4,4	29,3

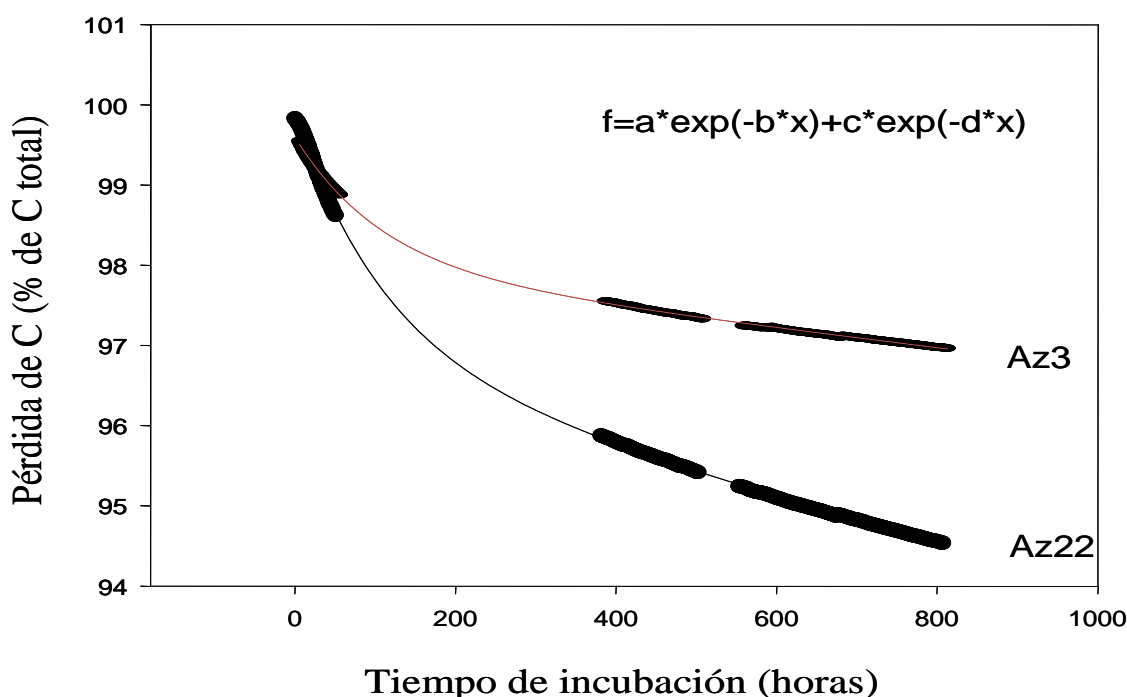


Figura IV.1. Curva de respirometría de los suelos de Aznalcóllar, Az22: muestra control, Az3: muestra de suelo afectado por el fuego.

De estos resultados se infieren las siguientes conclusiones:

1. Los dos suelos controles muestran tasas de descomposición similares. Sin embargo, aunque el contenido de C aromático de las muestras az2 y az3 es considerablemente más elevado, sus k2 sólo son ligeramente más elevados que en los suelos controles. Se observa un comportamiento similar para las muestras az5 y az21.
2. La tasa k1 se encuentra en el rango típico de MOS fácilmente descomponible (cantidad casi idéntica para todos los suelos); k2 está en el rango de MOS (3×10^{-4}) activa, protegida. En estas medidas, sin embargo, no se hicieron correcciones para la reutilización de C por los microorganismos.

3. En resumen, los datos indican que el input de carbón (carcoal) a los suelos no aumenta significativamente la estabilidad/grado de recalcitrancia de la MO. Sin embargo, debe considerarse que los datos derivan de un experimento de poca duración, durante el cual la tasa de descomposición está dominada por la fracción de estabilidad media. Posiblemente la biomasa parcialmente quemada, o carbonizada, contiene una fracción más resistente a la degradación microbiana, lo que podría comprobarse en experimentos de incubación más largos.

Estos resultados pueden compararse con los mostrados en la Figura IV.2, que presenta un ejemplo de actividad respiratoria *in vitro* de muestras de suelo. Los resultados indican un claro descenso en la tasa de mineralización de C, lo que sugiere una disminución de la biodegradabilidad de la MO. Esta situación es frecuente en los bosques de pino en los que la alta combustibilidad de la vegetación resinosa y de los residuos más o menos degradados durante el incendio forestal conduce a la acumulación de BC y otros materiales orgánicos altamente refractarios a la biodegradación.

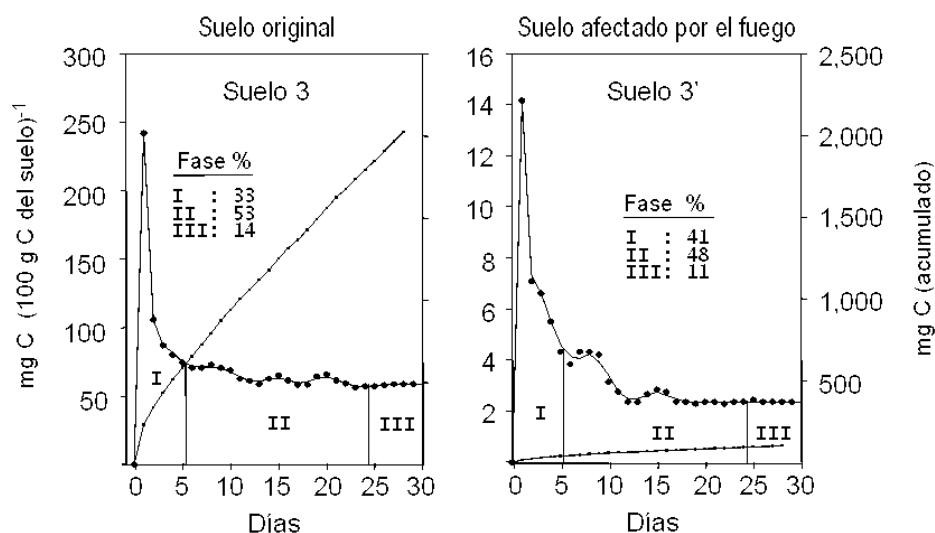


Figura IV.2. Producción de dióxido de carbono en suelos no alterados (suelo 3) y afectados (suelo 3') por un incendio forestal de elevada intensidad (Tinoco, 2000)

Los resultados correspondientes a un bosque de pino (por ejemplo, muestras 3–3' de la Tabla IV.2) son diferentes a los encontrados para un bosque de roble bajo las mismas condiciones climáticas y geomorfológicas (Almendros et al., 1990). En el suelo bajo roble (muestras 1–1' de la Tabla IV.2), en general, no se encontraron grandes diferencias en la actividad respiratoria en suelos afectados por el fuego y no afectados por el fuego. Durante el primer período de incubación (0 a 20 días) se observó un aumento de la actividad en los suelos afectados por el incendio, sugiriendo una rápida recolonización microbiana del suelo afectado por el fuego, probablemente enriquecido por la incorporación de material vegetal fácilmente

biodegradable y el incremento en cationes intercambiables. Después de 30 días de incubación las diferencias fueron aún menores, aunque en el suelo control se comenzó a observar un ligero aumento en la actividad con respecto al suelo afectado por el fuego.

Finalmente, se han valorado las actividades enzimáticas relacionadas con los ciclos del carbono y del fósforo en los suelos de la Sierra de Cazorla y Aznalcóllar respectivamente (Tabla IV.7).

Tabla IV.7. Actividades enzimáticas determinadas en los suelos afectados por el fuego y control de las zonas de Cazorla y Aznalcóllar

Muestra	Fosfatasa ácida (U/g/h)	Fosfatasa alcalina (U/g/h)	β -glucosidasa (U/g/h)	Invertasa (U/g/h)	Xilanasa (U/g/h)	β -N-acetil- glucosaminidasa (U/g/h)
CA-C1-05	0,72	1,77	0,56	13,31	1,47	0,09
CA-Q1-05	1,49	3,71	1,70	26,37	0,16	0,34
CA-C2-05	2,12	4,70	2,22	17,60	0,66	0,40
CA-Q2-05	2,70	5,01	1,40	21,85	0,01	0,59
AZ-C-05	3,03	0,44	1,14	24,06	0,15	0,65
AZ-Q1-05	2,01	0,85	1,03	17,86	0,09	0,47
AZ-Q2-05	2,95	0,80	0,73	11,80	0,09	0,56
AZ-Q3-05	3,16	0,70	0,72	26,12	0,23	1,01

Los resultados obtenidos del estudio de actividades enzimáticas en las muestras de suelo de la Sierra de Cazorla permiten extraer las siguientes conclusiones:

- 1) Los niveles de actividad de todas las enzimas valoradas resultaron siempre más elevados en los suelos de la zona 2 (tanto en los suelos control como afectados por el fuego) que en los de la zona 1, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en el recuento del número de microorganismos viables y recuento directo al microscopio, así como con la detección de un mayor número de bandas en los DGGE (*Denaturing gradient gel electrophoresis*) correspondientes a los dominios *Bacteria* y *Archaea*.
- 2) Para la mayoría de las actividades enzimáticas evaluadas, los valores de actividad son más elevados en los suelos afectados por el fuego que en los suelos control. Este resultado se relaciona directamente con el contenido en MO en dichos suelos, que resultó ser menor en los suelos control que en los suelos afectados por el fuego (1,7 y 5,6 % en los suelos control y afectado por el fuego de la zona 1, respectivamente; 8,4 % y 8,6 % en los suelos control y afectados por el fuego de la zona 2, respectivamente).

En las muestras de Aznalcóllar, los niveles más elevados de actividad enzimática corresponden a las actividades invertasa y fosfatasa ácida, detectándose los máximos de actividad en los suelos control y afectados por el fuego de la zona del Carril de la Osa (Q3). Estos suelos son lo que presentaron asimismo un mayor contenido de MOT y CO.

IV.2. VALORACIÓN DE LOS EFECTOS DE LOS INCENDIOS MEDIANTE CARACTERIZACIÓN A NIVEL MOLECULAR DE LA MATERIA ORGÁNICA DE MUESTRAS DE SUELOS COMPLETOS

IV.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE MUESTRAS DE SUELOS COMPLETOS MEDIANTE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS

Los suelos controles y afectados por incendios también han sido estudiados comparativamente mediante Termogravimetría directa (TG) y acoplada a la llamada Calorimetría Diferencial de Barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). La termogravimetría es una técnica térmica dinámica que mide la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de calentamiento (aumento controlado de la temperatura). Se trata de una técnica muy utilizada porque requiere poca cantidad de muestra, ésta requiere mínima o ninguna preparación previa y es de una elevada reproducibilidad, y de ahí sus innumerables aplicaciones en el análisis de matrices complejas tanto orgánicas como inorgánicas. La DSC mide las variaciones en el flujo de calor (W) de una muestra respecto a una muestra de referencia en función de la temperatura mediante un termopar, transformándose posteriormente la medida en unidades de voltaje (V) por peso de muestra.

El tándem TG-DSC se ha utilizado en la caracterización de cambios químicos en la MO de suelos y sedimentos, tejidos de plantas y compost, principalmente para distinguir entre fracciones lábiles y estables de MO, y controlar procesos de maduración y estabilización (Blanco y Almendros, 1994; Dell' Abate et al 2000, 2002, 2003; Otero et al., 2002; Pietro y Castaldi, 2004; López-Capel et al, 2005 a,b, 2006 a,b; Plante et al., 2005; Leifeld et al., 2006), así como en la clasificación de carbones (Kök, 2001), y en la caracterización de *black carbon* y otros tipos de MO refractaria (García et al., 1999; Boehman et al., 2005; De la Rosa et al., 2009, 2010).

Los suelos muestran diferentes comportamientos termogravimétricos, que se interpretan conjuntamente con los diagramas de DSC, teniendo en cuenta el contenido en carbono orgánico total (COT) de las muestras. En general, los diagramas de DSC de suelos presentan distintos picos (de 1 a 6 según el tipo de suelo) a diferentes temperaturas, que corresponderían a la descomposición térmica de distintas formas de MO, asumiéndose que los picos que van apareciendo a medida que aumenta la temperatura se deben a formas de MO progresivamente más estables, o proveniente de reacciones de condensación endotérmicas a partir de material termolábil. En la primera etapa de calentamiento se suele observar en los diagramas DSC de suelos un pico endotérmico, que aparece entre 50–170 °C, debido a la eliminación de la humedad y agua de hidratación presente en los suelos, y a la liberación de compuestos volátiles asociados físicamente. La parte final de este pico endotérmico se solapa parcialmente con el inicio de la degradación térmica (fundamentalmente reacciones de descarboxilación y deshidratación) de la MO más lábil (170–350 °C), constituida generalmente por material vegetal

(celulosas), material lipídico y polisacáridos libres. Posteriormente, se distinguen picos correspondientes a formas de MO más estables (oxidación a 400–500 °C), tales como restos de lignina y sustancias húmicas en general y a MO recalcitrante (oxidación 500–650 °C aprox.), entre la que estaría incluido el BC y formas de MO policondensadas y térmicamente estables (Dell' Abate et al, 2000; López-Capel et al 2005, 2006). La ausencia de picos exotérmicos o la escasa definición de los mismos en DSC de suelos completos es debida a la gran complejidad de la matriz órgano-mineral y la poca cantidad de C en suelos completos, por lo que en estos casos, para mejorar la sensibilidad (o intensidad de la señal) de los picos, se suele recomendar algún tratamiento previo (por ejemplo, tratamiento con HF) para concentrar la fracción orgánica o disolver los minerales ligados a la MO.

En las Tablas IV.8 a IV.11 se presentan los datos de pérdidas de peso (sobre materia seca) en las distintas etapas de descomposición de la MO, correspondientes a los picos mostrados en las curvas de TG para cada uno de los suelos estudiados.

La etapa 1, correspondiente a la deshidratación y pérdida de volátiles no se presenta. Tanto en los suelos controles como en los quemados se observan tres efectos exotérmicos, que corresponden respectivamente a las siguientes etapas: La etapa 2 (170–320 °C) se atribuye a la descomposición térmica de la fracción orgánica relativamente lábil: esta descomposición ocurre en tres pasos consecutivos, en rangos de temperatura de aproximadamente 170–240 °C, 240–280 °C y 280–320 °C. Esta etapa se atribuye a la descomposición progresiva de carbohidratos por ejemplo: pectina, hemicelulosa y celulosa (Sharma, 1995; Otero et al., 2002) y a grupos funcionales de tipo grupos hidroxilo y carboxilo (Hoffman y Schnitzer, 1965). La etapa 3 (320–460 °C) se atribuye al comienzo de la disociación y ruptura de estructuras aromáticas. Estudios de pirolisis en fangos han demostrado que los hidrocarburos de cadena larga y compuestos de nitrógeno también contribuyen a algunas de las descomposiciones por encima de 400 °C (Leinweber et al., 1992). La etapa 4 (460–620 °C) corresponde a la degradación térmica de la fracción orgánica más estable, como por ejemplo estructuras aromáticas (Peuravuori et al., 1999; Geyer et al., 2000). Estas estructuras pueden encontrarse naturalmente en la muestra o ser resultantes de reordenaciones moleculares. La etapa 5 (620–720 °C) y la etapa 6 (720–1000 °C), se atribuyen a la degradación térmica de los carbonatos y al contenido de cenizas respectivamente.

A continuación se discuten por separado los comportamientos frente al análisis termogravimétrico de los suelos en cada uno de los escenarios estudiados

1. Incendio en la Sierra de Aracena-Picos de Aroche. Castaño del Robledo-Alájar (1999)

En este caso se dispone de datos de TG-DSC de los diferentes años en los que se ha realizado muestreo (2003, 2005 y 2006), excepto del año 2008.

En las figuras se muestran, por un lado, algunos ejemplos de los diagramas de TG-DSC obtenidos directamente del software del equipo de termogravimetría, lo que justifica los rótulos en inglés, y por otro se muestran las gráficas obtenidas a través del estudio y representación de los datos numéricos.

Con respecto a los datos de TG, en todos los casos investigados en el presente trabajo se observan tendencias parecidas para todas las zonas de estudio, es decir, el suelo control experimenta una pérdida de peso total, mayor que el suelo afectado por el incendio (Figs. IV.3 a IV.7).

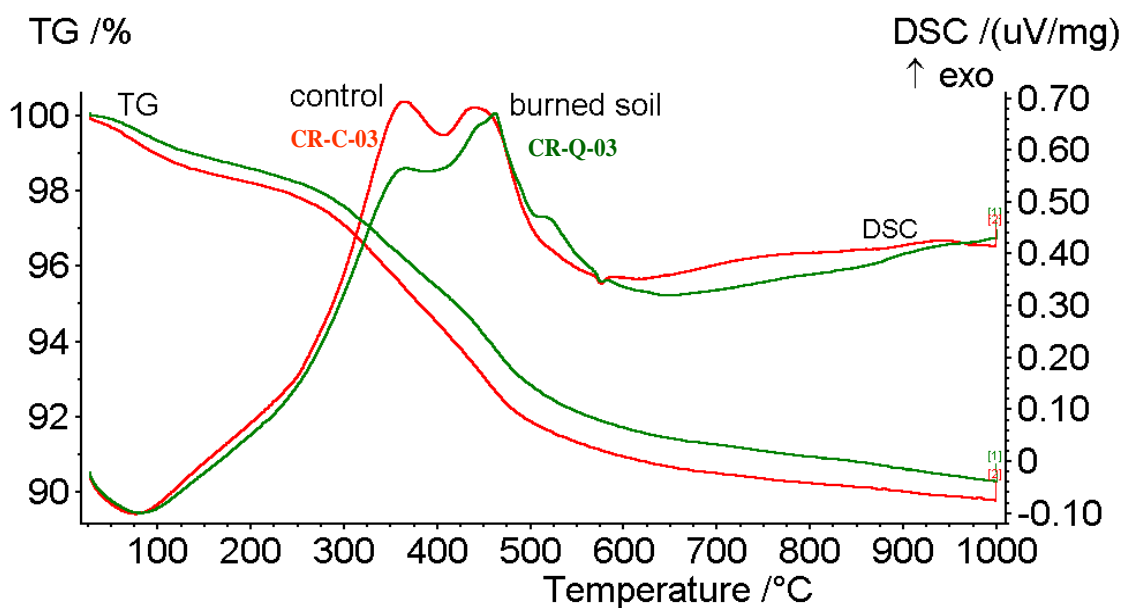


Figura IV.3. Diagrama TG-DSC comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2003.

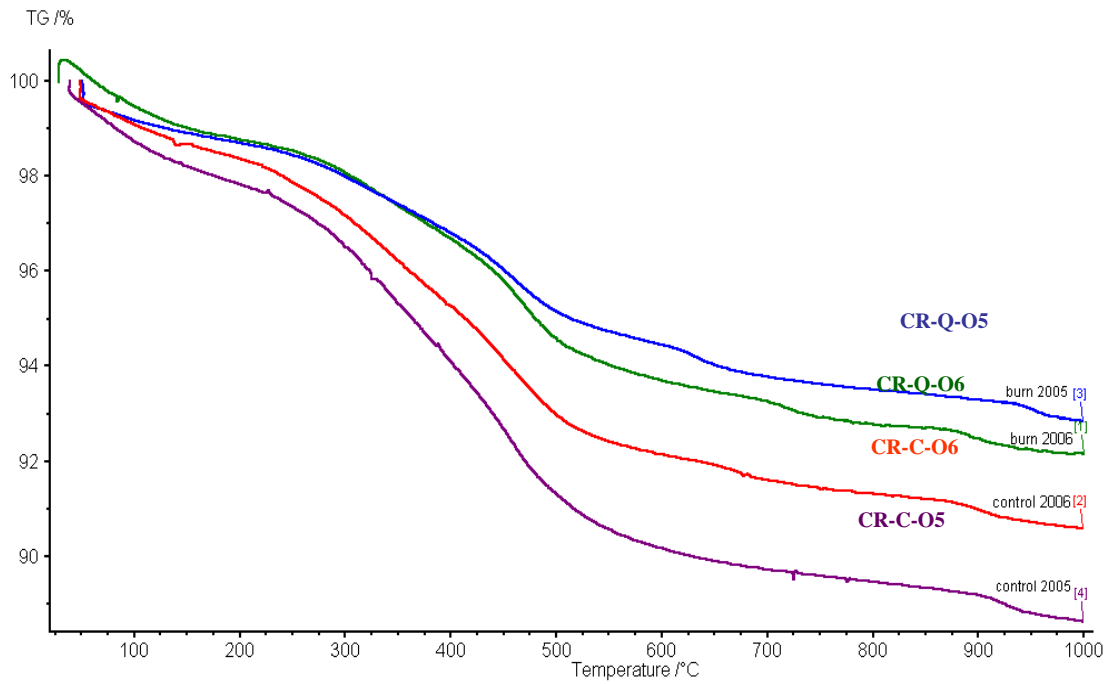


Figura IV.4. Diagrama TG de pérdida de peso comparativo entre los suelos control y afectados por el incendio de El Castaño del Robledo – Alájar, muestras de 2005 y 2006.

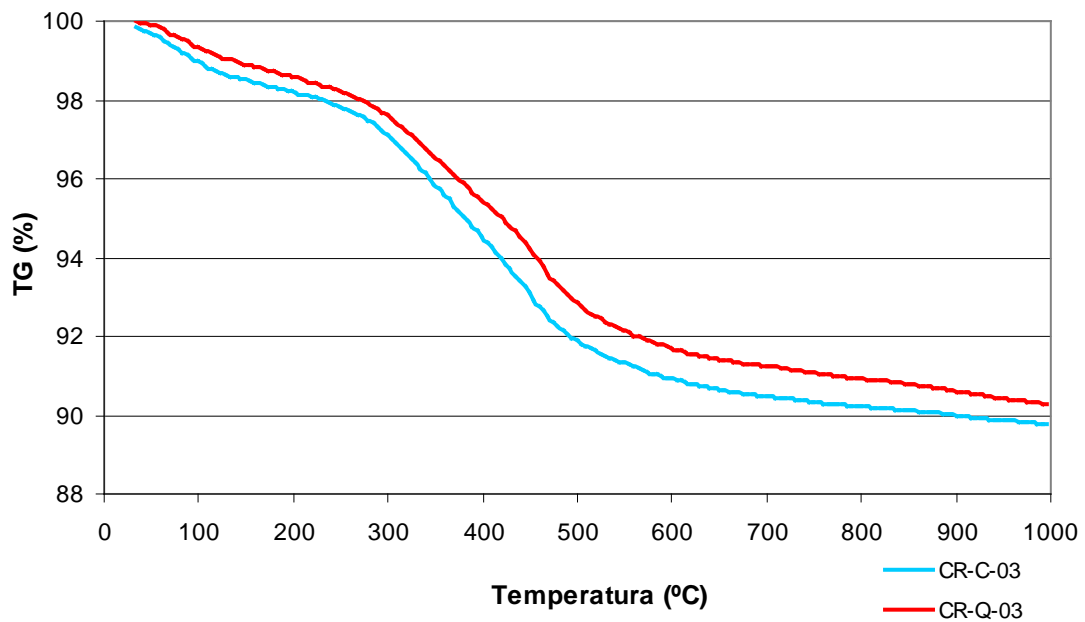


Figura IV.5. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2003.

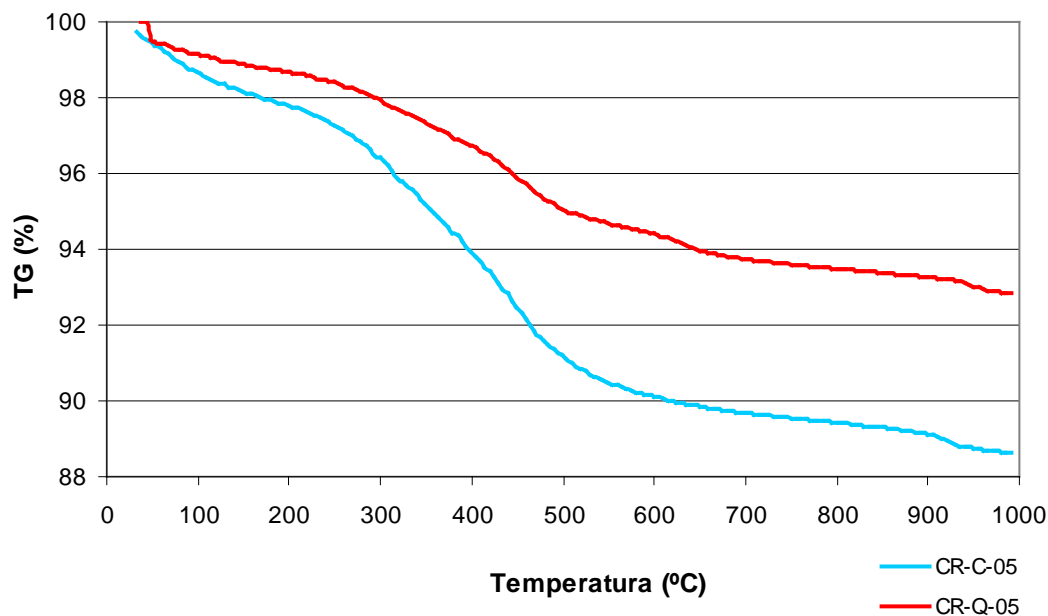


Figura IV.6. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2005.

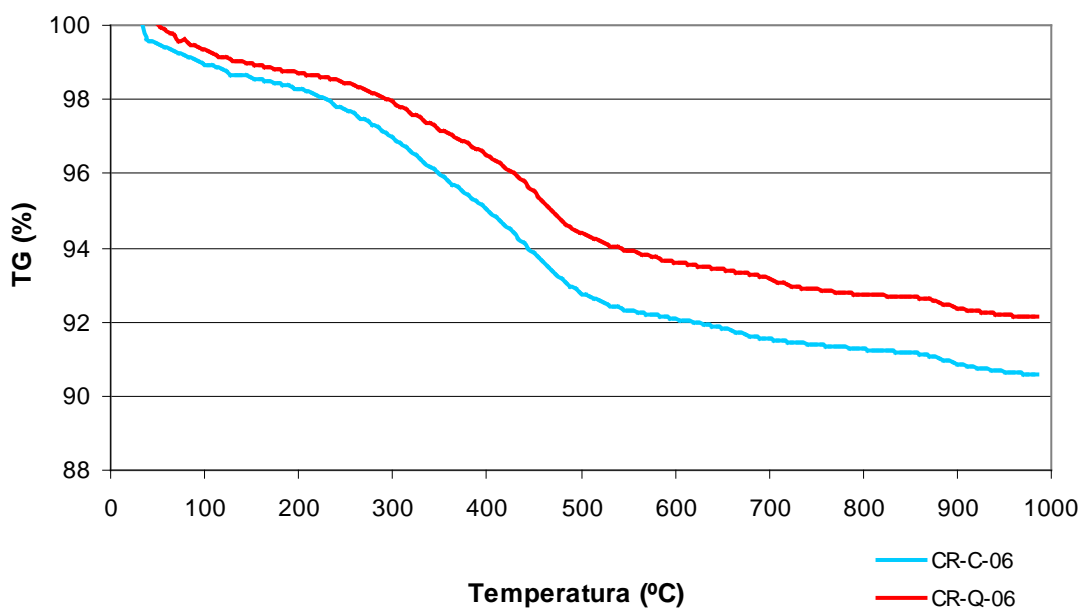


Figura IV.7. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2006.

En la Tabla IV.8 se presentan los datos de pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico, de las muestras control y afectadas por el incendio de Alájar en los distintos años en los que se ha realizado el muestreo. Los valores de *Exo1*, *Exo2* y *Exo3* hacen referencia a las pérdidas de peso en los rangos 200–380 °C, 380–475 °C y 475–650 °C respectivamente, pero indicados en forma de % en función de la pérdida de peso total (*Exotot*).

Concretamente, se presentan los datos correspondientes a las pérdidas de peso entre 200–380 °C, 380–475 °C y 475–650 °C. El primer rango de temperaturas hace referencia a la MO más lábil (compuestos alifáticos, como carbohidratos, por ejemplo) que se presupone se degradan o pierden. A temperaturas más elevadas, en el rango de 380–475 °C, se produce la pérdida de formas de MO más resistentes (compuestos aromáticos, lignina por ejemplo) y el último rango de temperaturas refleja la pérdida de las formas más recalcitrantes de MO (formas policondensadas de carbono, “black carbon”). En todos los casos estudiados, el suelo control presenta una mayor pérdida de peso que el suelo quemado (*Exotot*), y en los suelos quemados se va haciendo menor el valor de *Exo1* y aumenta el valor *Exo3*, debido a la aparición de formas refractarias de MO por la acción del fuego. Para analizar estos resultados más claramente, se presentan diversos histogramas (Figs. IV.8 a IV.10).

Tabla IV.8. Pérdida de peso en las distintas etapas del análisis termogravimétrico (%) en las muestras de suelo de El Castaño del Robledo – Alájar en 2003, 2005 y 2006

Código	200–380 °C	380–475 °C	475–650 °C	exotot	exo1	exo2	exo3
CR-C-03	3,13	2,69	1,71	7,5	41,6	35,7	22,7
CR-Q-03	2,68	2,45	2,02	7,1	37,5	34,3	28,2
				exotot	exo1	exo2	exo3
CR-C-05	3,23	2,72	2,00	7,9	40,6	34,2	25,2
CR-Q-05	1,64	1,51	1,53	4,7	35,0	32,3	32,7
				exotot	exo1	exo2	exo3
CR-C-06	2,72	2,10	1,63	6,4	42,2	32,6	25,3
CR-Q-06	1,81	1,81	1,70	5,3	34,0	34,0	31,9

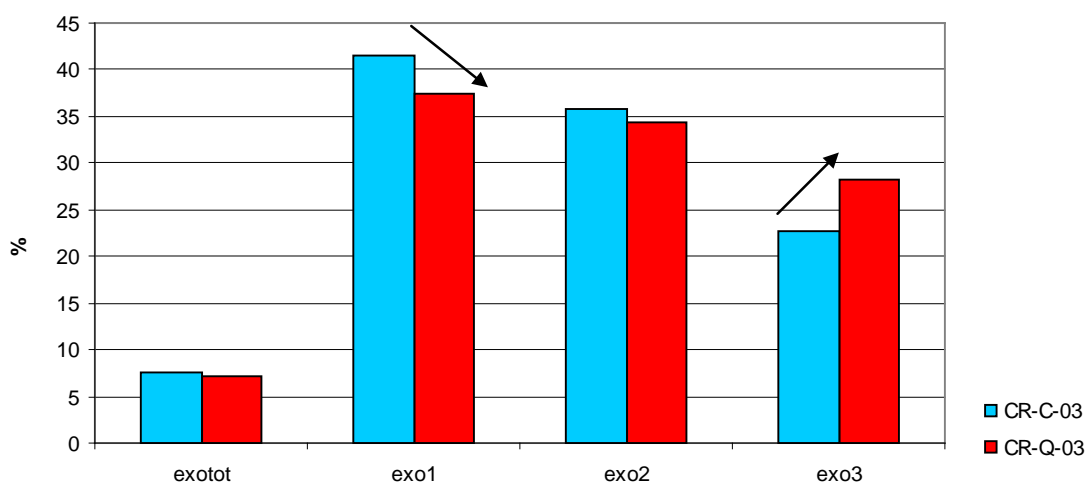


Figura IV.8. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2003.

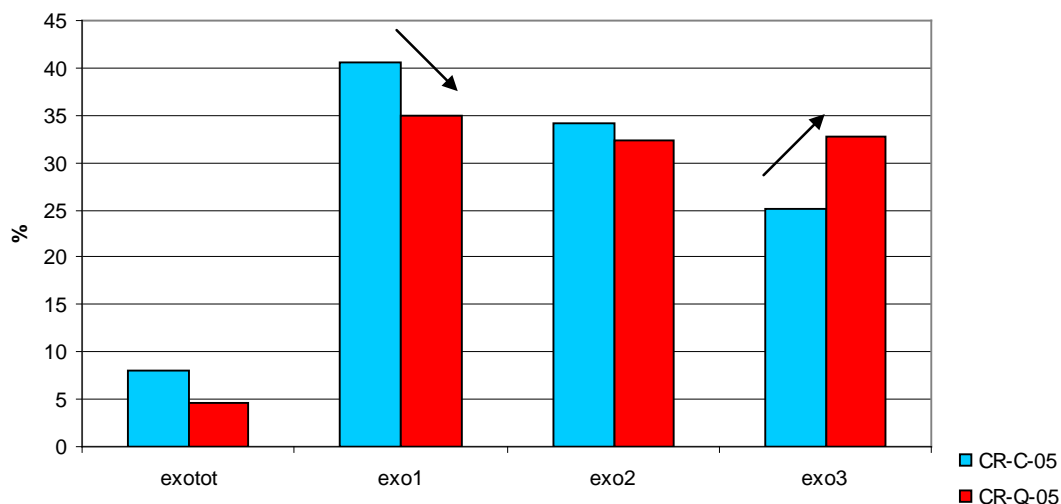


Figura IV.9. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2005.

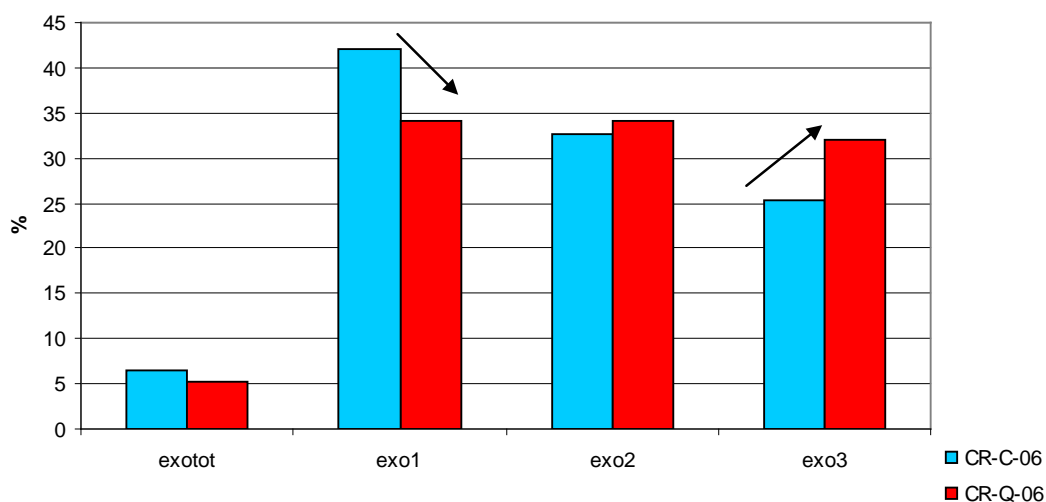


Figura IV.10. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2006.

Con respecto a los datos de DSC, la muestra de Alájar 2003 muestra claramente 3 tipos de MO; una MO más lábil que es oxidada por debajo de 400 °C (más abundante en la muestra control), una MO que es oxidada entre 400 y 500 °C aprox., de mayor resistencia a la oxidación térmica y abundancia en las muestras tomadas en áreas quemadas, y una fracción de MO recalcitrante que sólo es oxidada por encima de 500 °C, y que únicamente aparece en las muestras tomadas en áreas quemadas (Figura IV.11, IV.13). En las muestras de 2005 y 2006, se observa un comportamiento parecido, aunque la aparición de formas refractarias de C no es tan evidente (Fig. IV.12, IV.14 y IV.15).

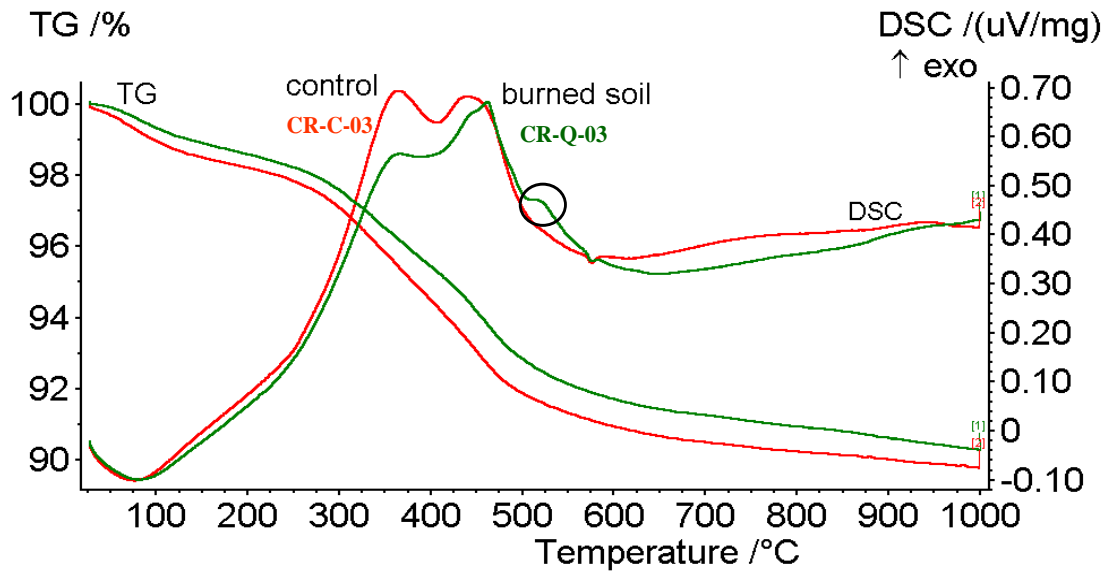


Figura IV.11. Diagrama TG-DSC comparativo del suelo control y afectado por el incendio de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2003.

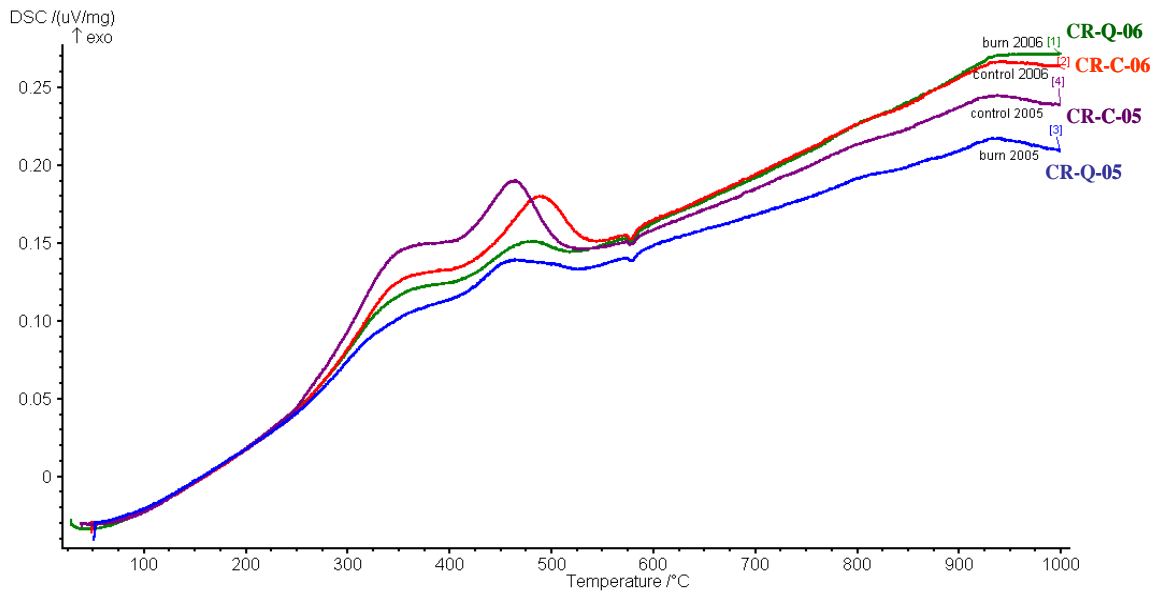


Figura IV.12. Diagrama DSC de los suelos control y quemados de El Castaño del Robledo – Alájar, muestras de 2005 y 2006.

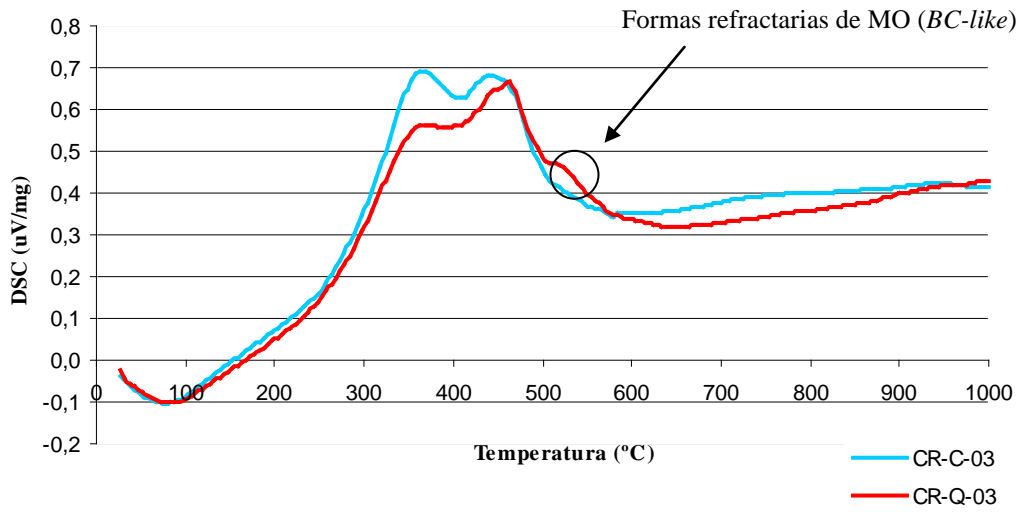


Figura IV.13. Diagrama DSC de los suelos de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2003.

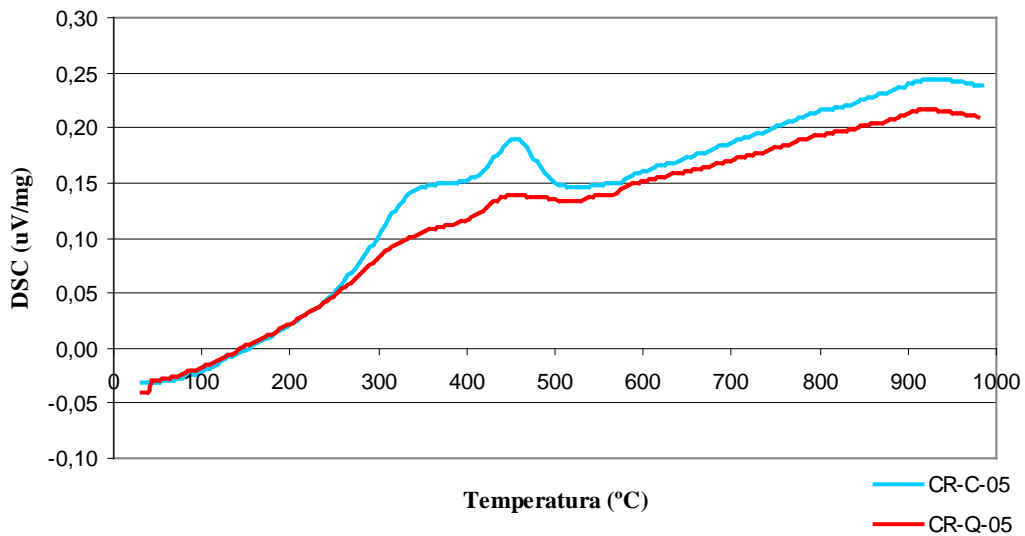


Figura IV.14. Diagrama DSC de los suelos de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2005.

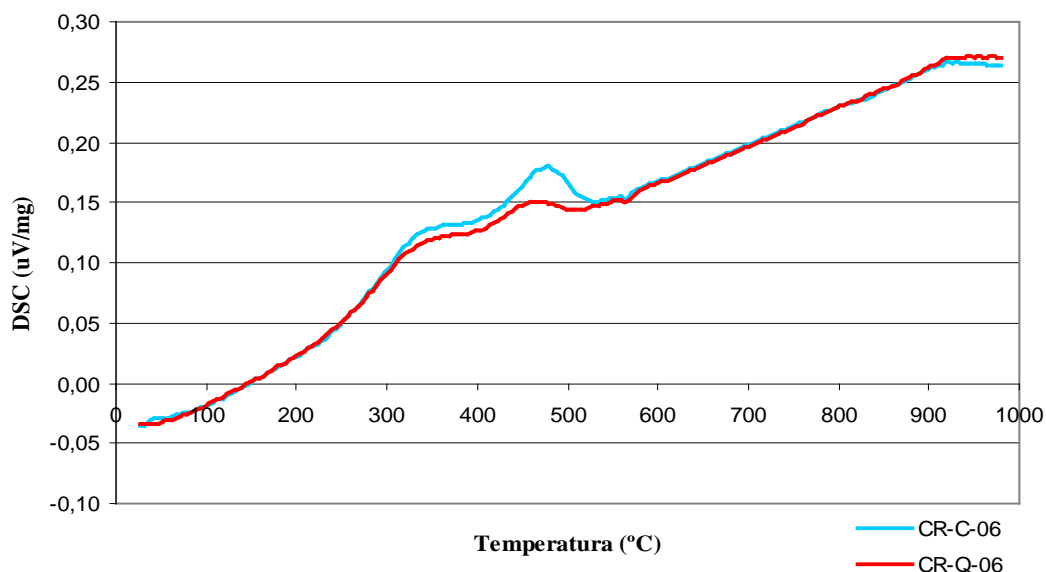


Figura IV.15. Diagrama DSC de los suelos de El Castaño del Robledo – Alájar, muestra de 2006.

2. Incendio en la Sierra de San Cristóbal, Nerva (2000)

Del incendio de la Sierra de San Cristóbal, ocurrido en el verano de 2000, se dispone del estudio termogravimétrico de las muestras de suelo recogidas en los años 2003, 2005 y 2006. El comportamiento sigue un patrón parecido al explicado para los suelos de El Castaño del Robledo, de manera que de los datos de termogravimetría directa (TG) se extrae que los suelos controles experimentan una pérdida de peso mayor que los suelos afectados por el incendio. Al igual que en el caso anterior, se muestran tanto las figuras obtenidas directamente del software del equipo, como las obtenidas a través del estudio de los datos numéricos.

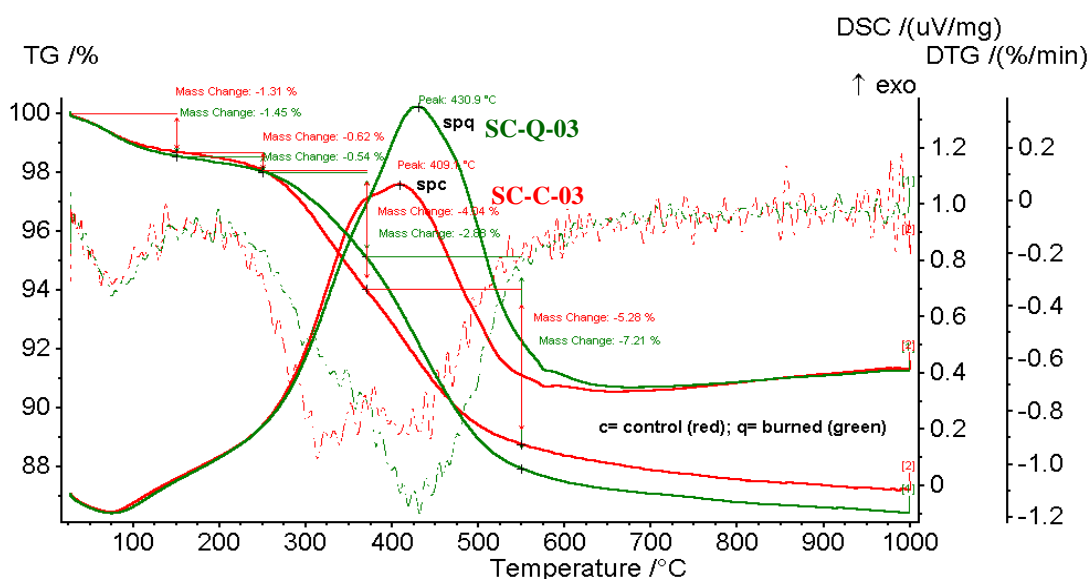


Figura IV.16. Diagrama TG-DSC comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2003.

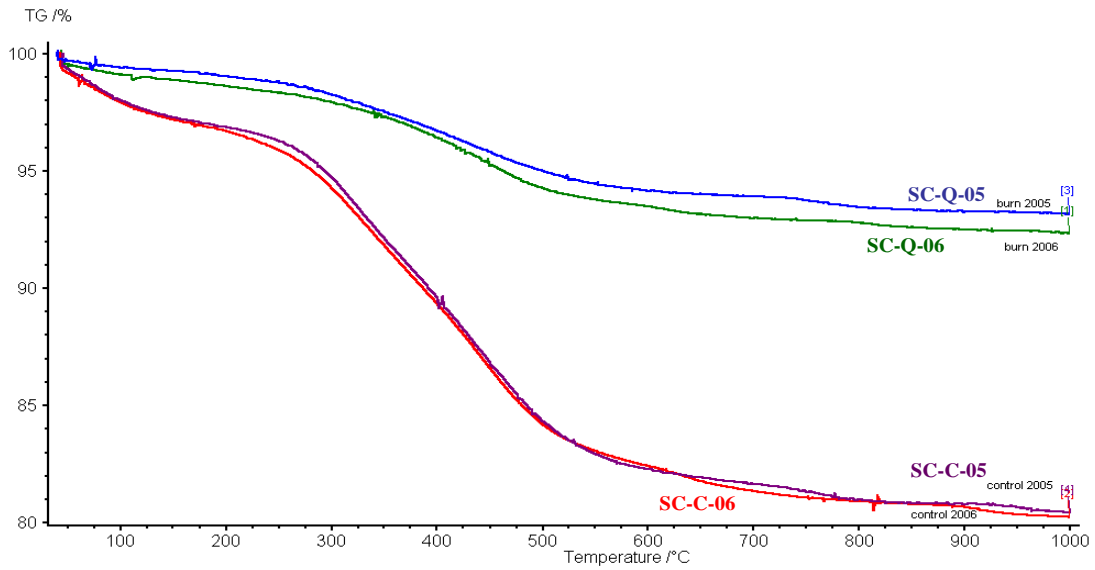


Figura IV.17. Diagrama TG de pérdida de peso, comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestras de 2005 y 2006.

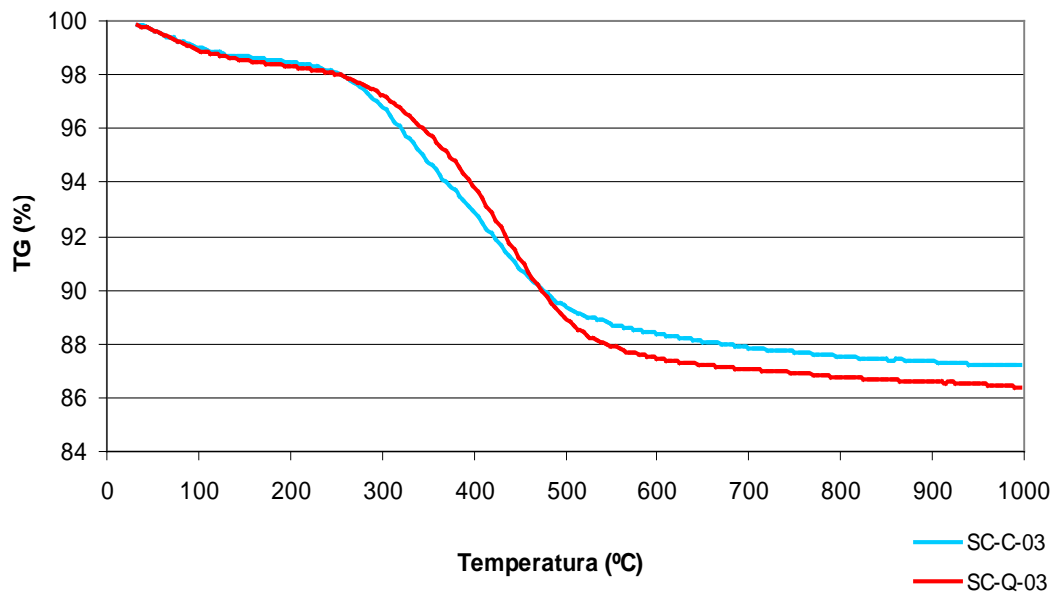


Figura IV.18. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2003.

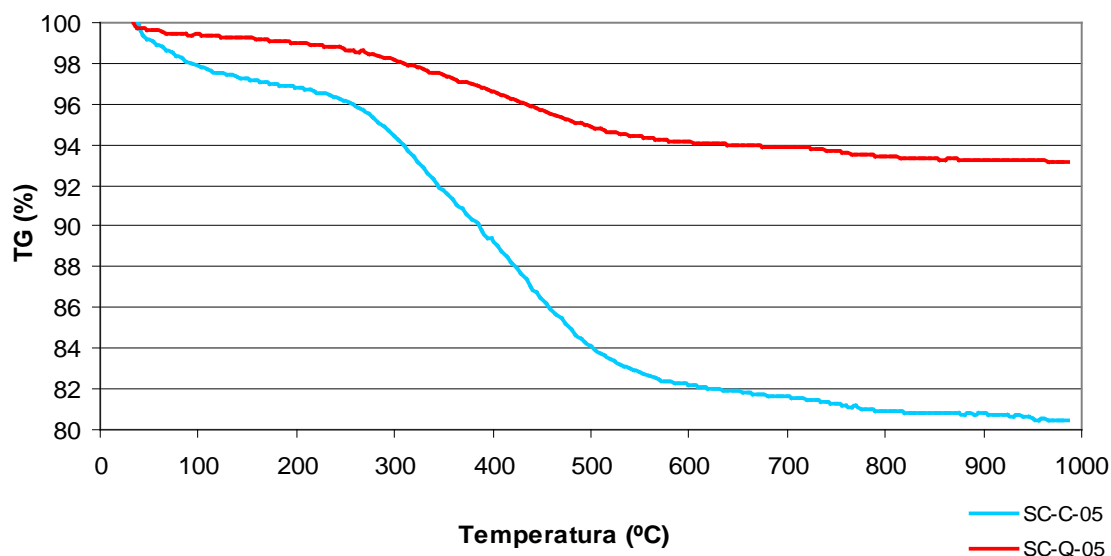


Figura IV.19. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2005.

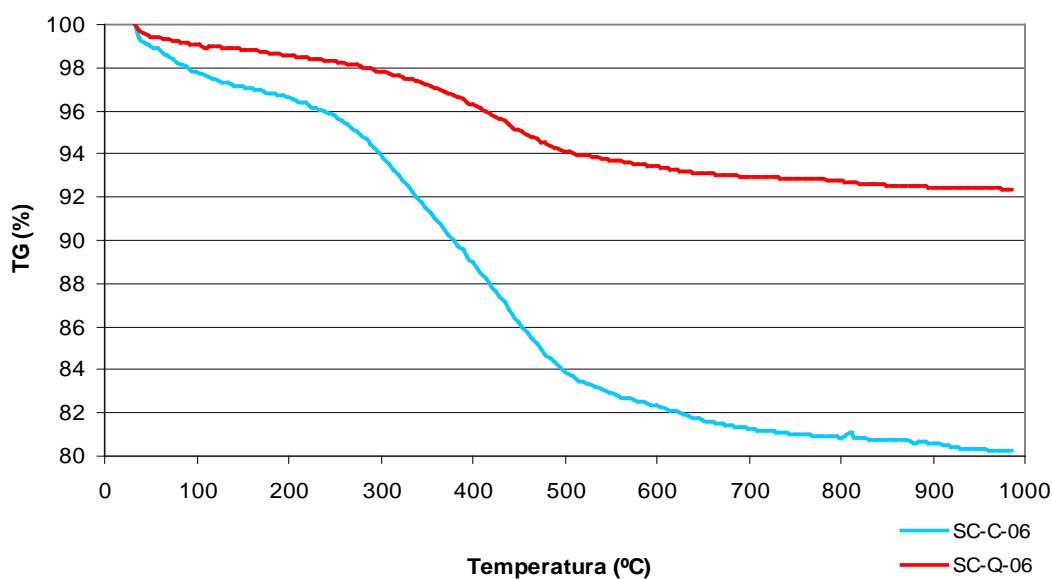


Figura IV.20. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2006.

La Tabla IV.9 muestra los datos comparativos de pérdida de peso entre las muestras control y las afectadas por el incendio de Nerva. Tal y como se comentó anteriormente, en todas las muestras estudiadas se observa una mayor pérdida de peso en el suelo control, representado mediante el valor *Exotot*, mientras que los suelos quemados presentan valores más elevados del parámetro *Exo3*, que representa la pérdida de peso en el rango de temperaturas 475–650 °C, donde se presupone tiene lugar la degradación de las formas más estables de MO. Los histogramas de las Figs. IV.21, IV.22, IV.23, muestran los datos de la Tabla IV.9. En este caso, las diferencias entre los parámetros *Exotot* y *Exo3* entre el suelo control y el quemado se van

haciendo menores en las muestras de 2005 y 2006, es decir, a medida que transcurre más tiempo desde el incendio, lo que podría ser indicativo de la recuperación de los suelos.

Tabla IV.9. Pérdida de peso en las distintas etapas del análisis termogravimétrico (%) en las muestras de suelo de la Sierra de San Cristóbal – Nerva en 2003, 2005 y 2006

Código	200–380 °C	380–475 °C	475–650 °C	Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
SC-C-03	4,76	3,67	1,93	10,4	45,9	35,4	18,6
SC-Q-03	3,5	4,83	2,75	11,1	31,6	43,6	24,8
				Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
SC-C-05	6,21	5,12	3,62	14,9	41,5	34,2	24,2
SC-Q-05	1,97	1,72	1,34	5,0	39,2	34,2	26,6
				Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
SC-C-06	6,34	5,08	3,51	14,9	42,5	34,0	23,5
SC-Q-06	1,79	2,11	1,56	5,5	32,8	38,6	28,6

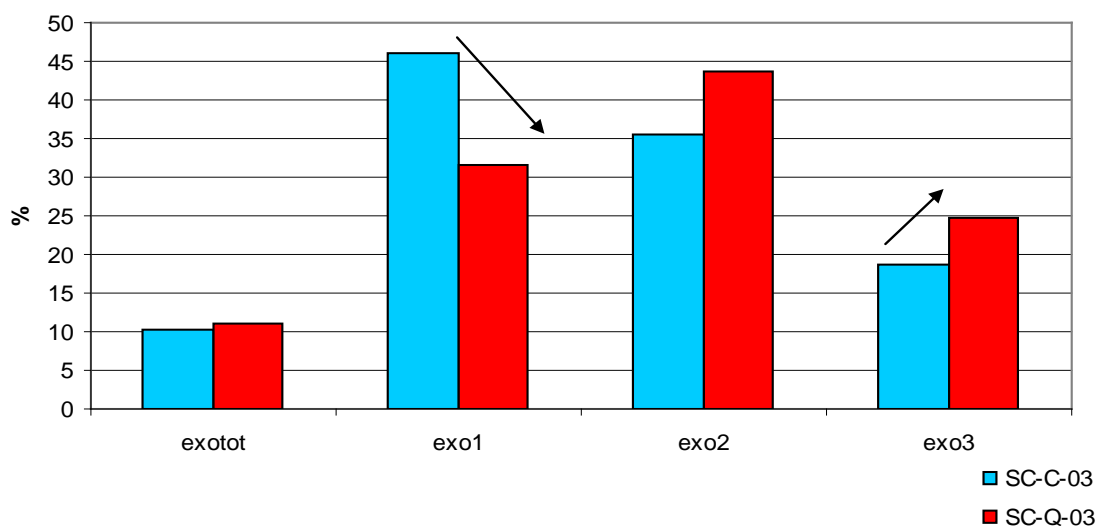


Figura IV.21. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio en la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2003.

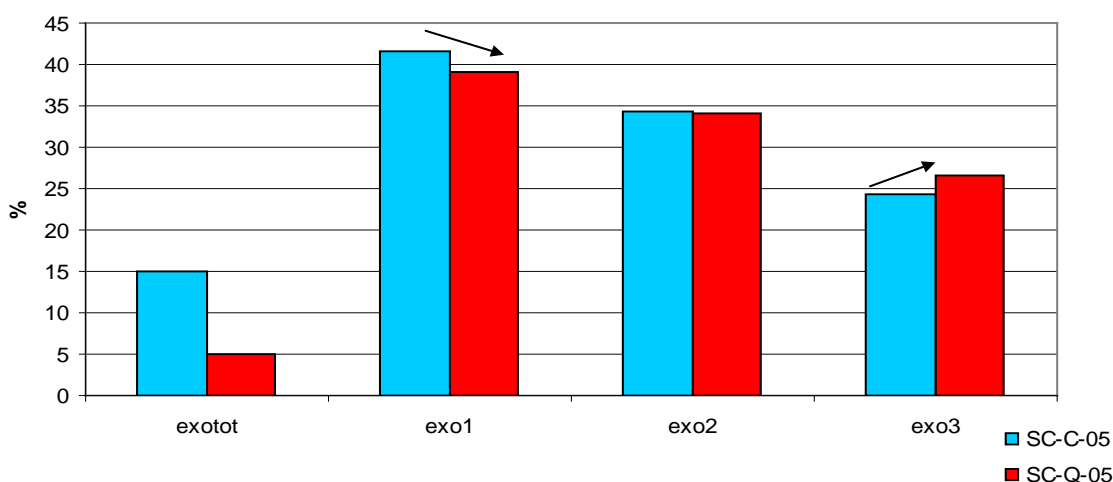


Figura IV.22. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2005.

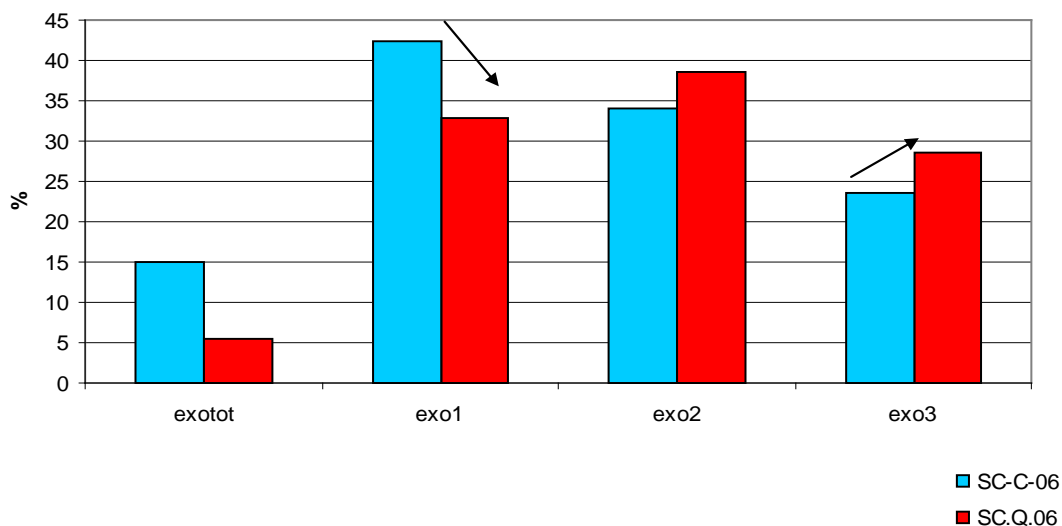


Figura IV.23. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio en la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2006.

Con respecto a los datos de DSC, las muestras de Nerva no presentan diferencias tan claras entre los suelos control y los afectados por el incendio, como en el caso de Alájar, de manera que no se distinguen tan claramente los picos correspondientes a la oxidación o degradación de las diferentes formas de MO. Los diagramas DSC correspondientes a los distintos muestreos se muestran en las siguientes figuras.

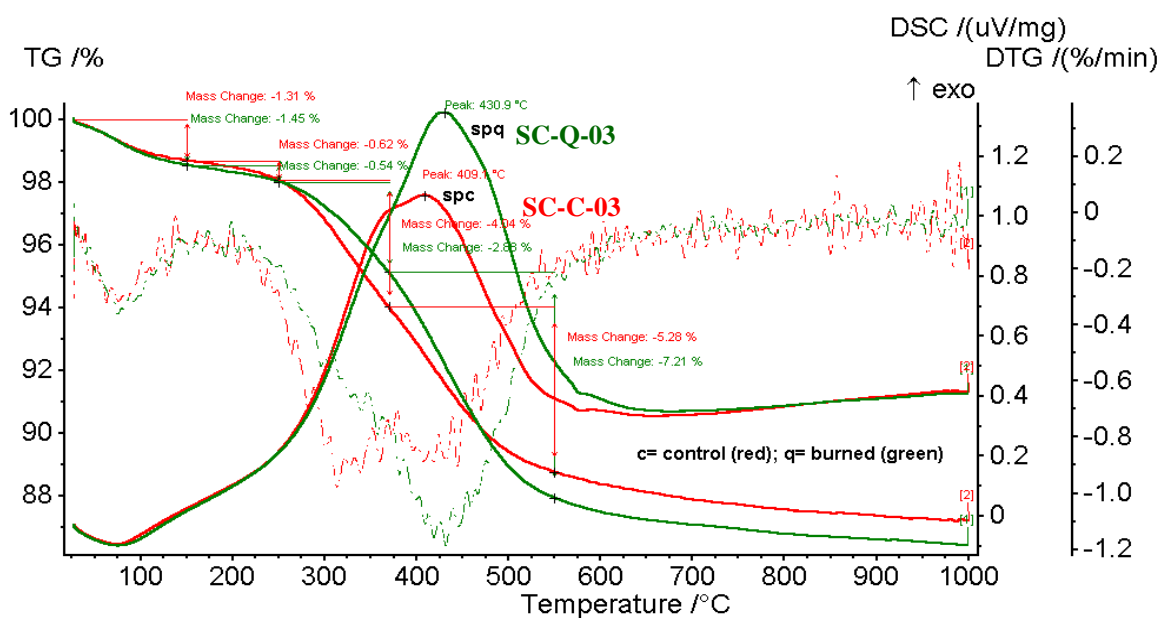


Figura IV.24. Diagrama TG-DSC comparativo del suelo control y el suelo afectado por el incendio en la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2003.

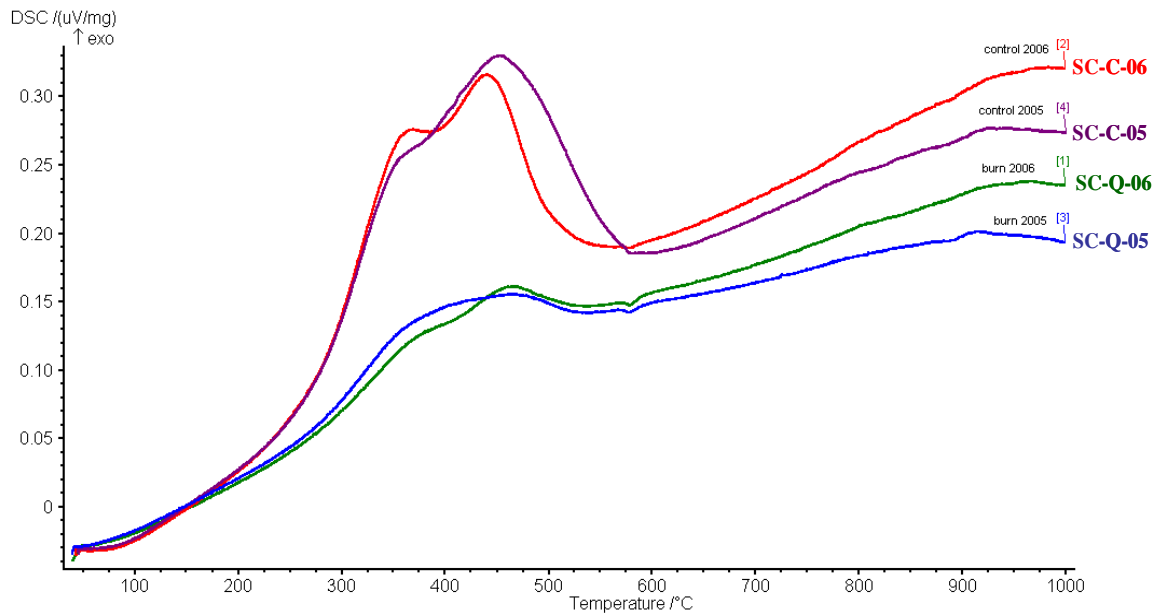


Figura IV.25. Diagrama DSC comparativo de los suelos control y los suelos afectados por el incendio en la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestras de 2005 y 2006.

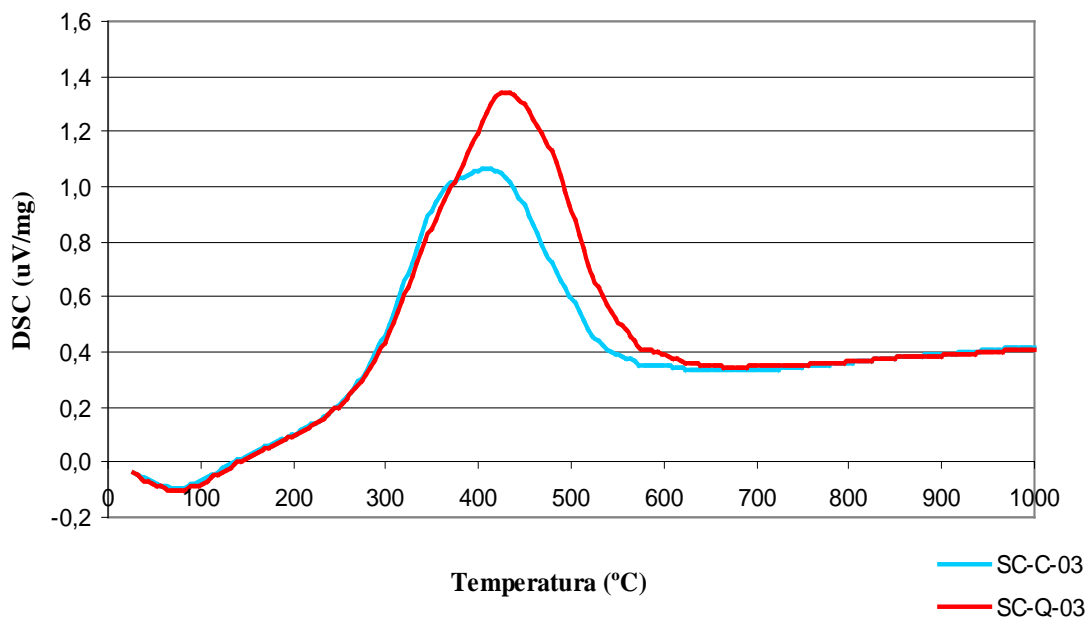


Figura IV.26. Diagrama DSC de los suelos de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2003.

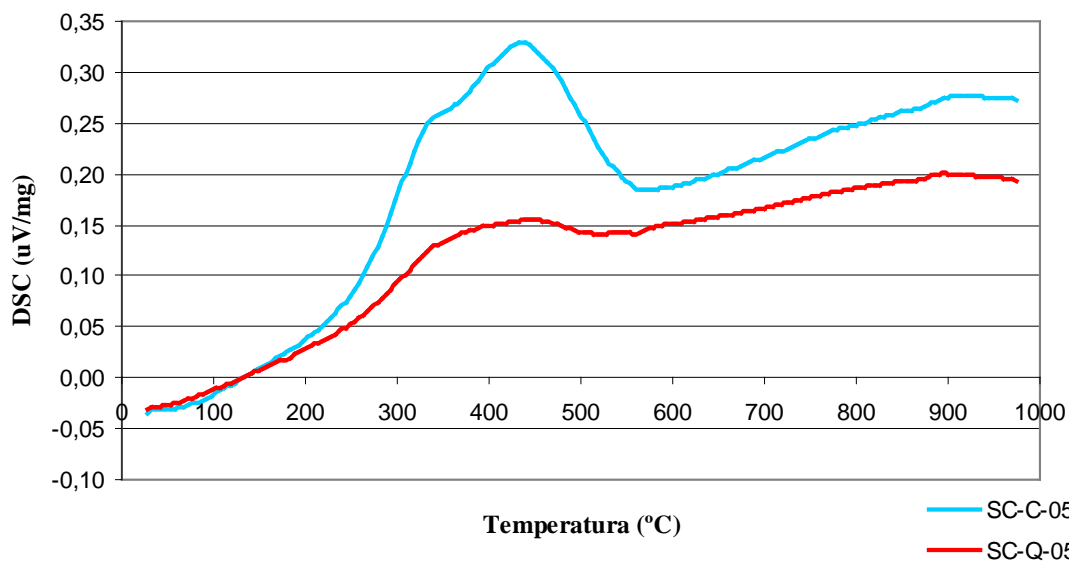


Figura IV.27. Diagrama DSC de los suelos de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2005.

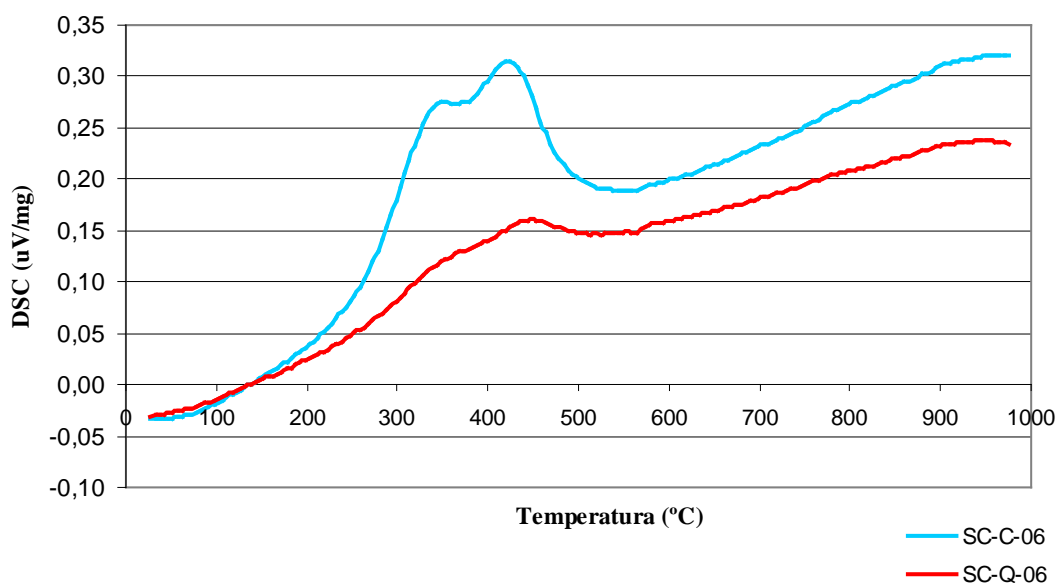


Figura IV.28. Diagrama DSC de los suelos de la Sierra de San Cristóbal – Nerva, muestra de 2006.

3. Incendio en la Sierra de Cazorla, Segura y las Villas (2005)

En las muestras recogidas en los años 2005 y 2006, tras el incendio en la Sierra de Cazorla se llevó a cabo el estudio termogravimétrico. Los suelos afectados por este incendio muestran un comportamiento algo distinto al observado para los incendios de Alájar y Nerva. De esta manera, por un parte, aunque en general se observa una mayor pérdida de peso en el suelo control frente al quemado, las diferencias no son tan acusadas como en los casos anteriores y, por otra parte, los parámetros *Exotot*, *Exo1* y *Exo3*, indicativos de la degradación a

diferentes temperaturas de distintas formas de MO, no muestran el comportamiento de los suelos anteriores.

Los datos de TG se muestran en las siguientes figuras.

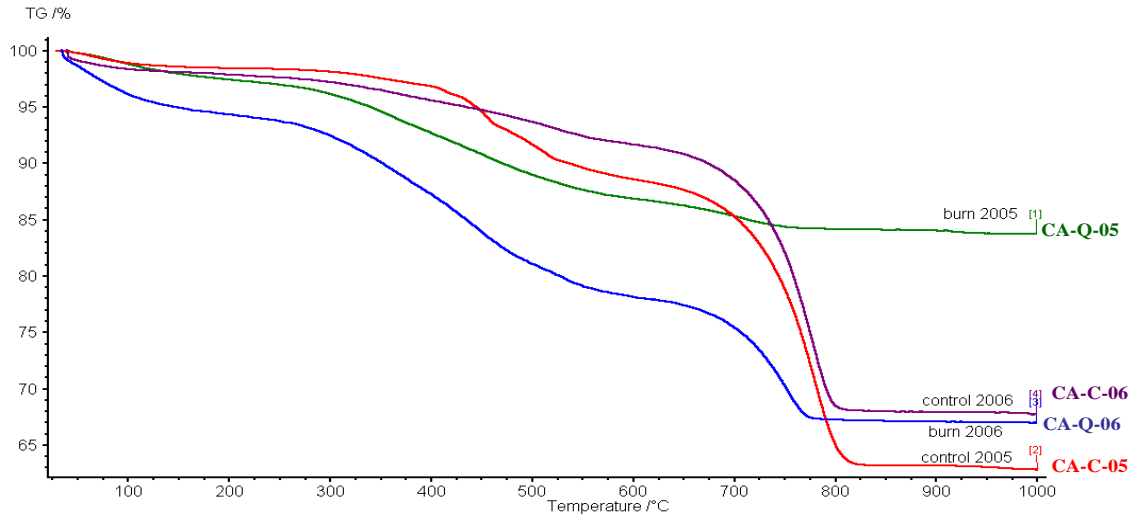


Figura IV.29. Diagrama TG de pérdida de peso, comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de Cazorla, muestras de 2005 y 2006.

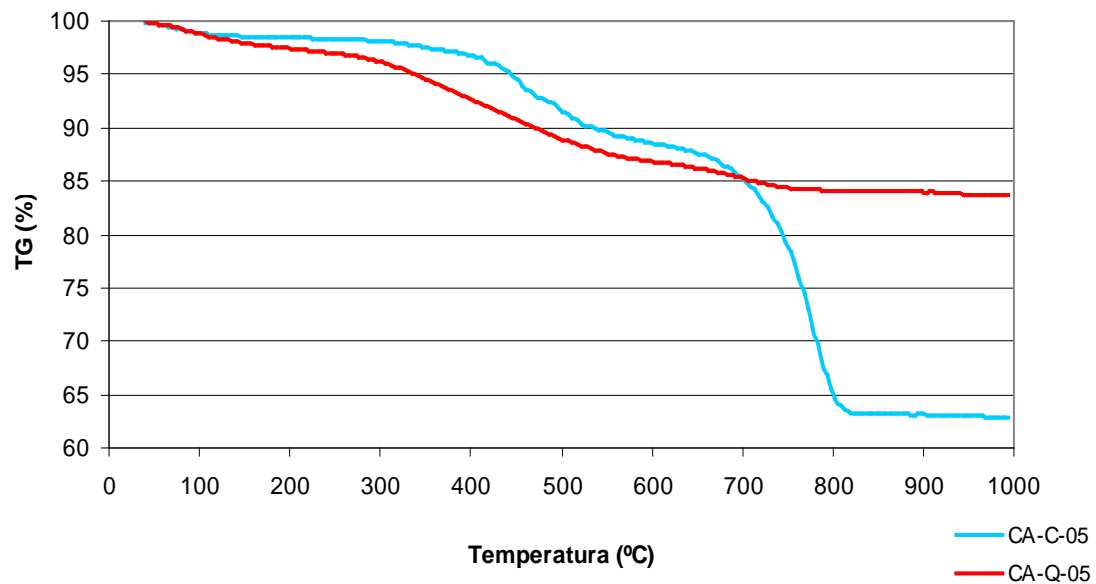


Figura IV.30. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de la Sierra de Cazorla, muestra de 2005.

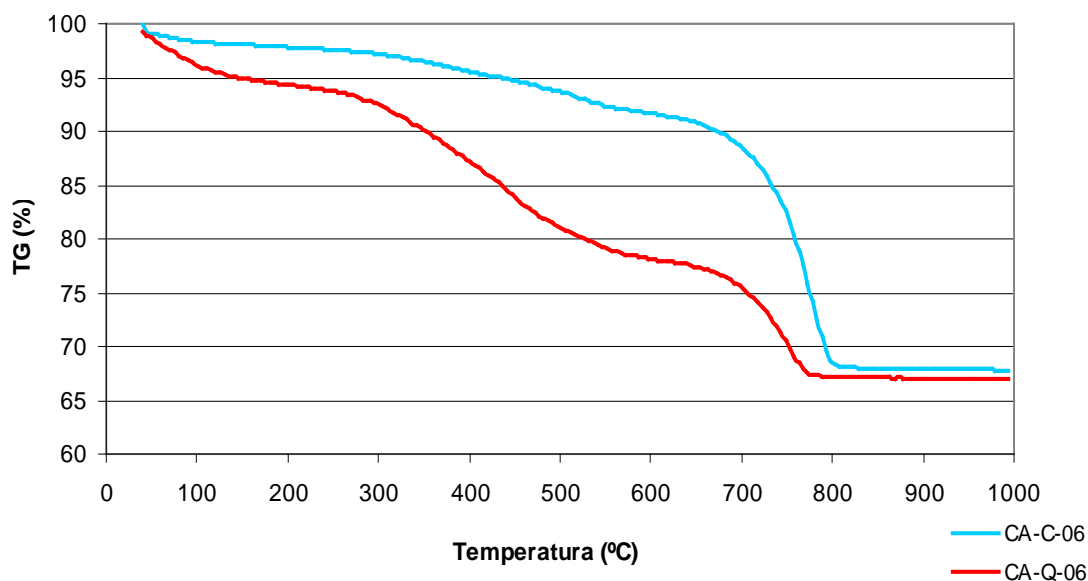


Figura IV.31. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de la Sierra de Cazorla, muestra de 2006.

La Tabla IV.10 muestra los valores de pérdida de peso para cada suelo estudiado, representados a su vez en las figuras IV.32 y IV.33.

Tal y como se comentó anteriormente, los comportamientos en este caso no son semejantes a los suelos anteriores, en ambos muestreos. Así, en el año 2005 se observa que la pérdida de peso total (*Exotot*) es prácticamente la misma en el suelo control y en el afectado por el incendio, y el parámetro *Exo1*, indicativo de la degradación de las formas más lábiles de MO, es mayor en el suelo quemado, mientras que el valor de *Exo3* (degradación de las formas más estables de MO) es mayor en el suelo control. En el año 2006 la tendencia observada es la misma, pero incluso el suelo quemado muestra una mayor pérdida de peso total que el suelo control.

Tabla IV.10. Pérdida de peso en las distintas etapas del análisis termogravimétrico (%) en las muestras de suelo de la Sierra de Cazorla en 2005 y 2006

código	200–380 °C	380–475 °C	475–650 °C	650–850 °C	Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
CA-C-05	1,3	4,2	5,3	24,5	10,9	12,4	38,8	48,8
CA-Q-05	4,0	3,6	3,6	2,1	11,2	36,0	32,1	31,9
					Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
CA-C-06	1,9	1,7	3,4	22,8	7,1	27,6	23,7	48,6
CA-Q-06	5,9	6,1	4,9	10,3	16,9	35,0	36,1	28,9

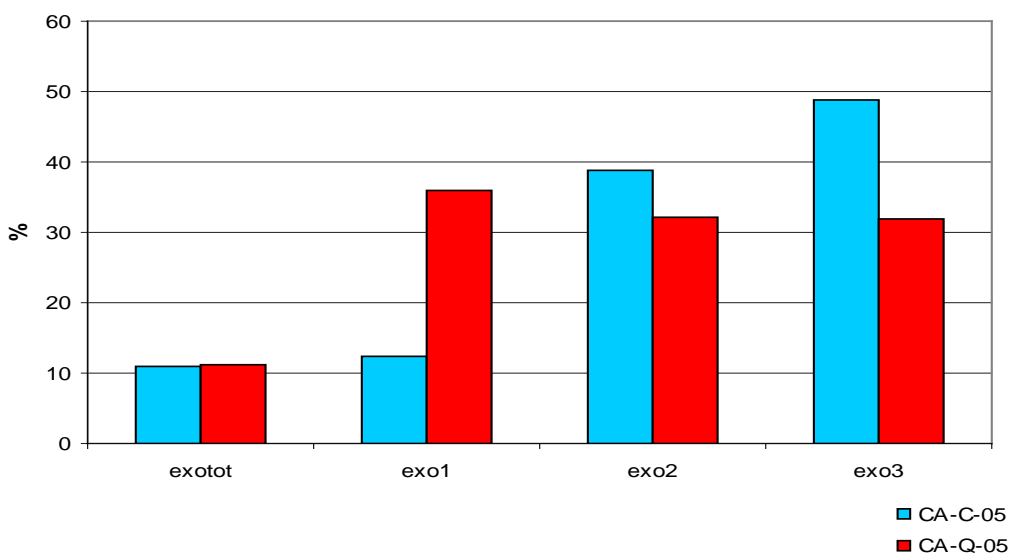


Figura IV.32. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de la Sierra de Cazorla, muestra de 2005.

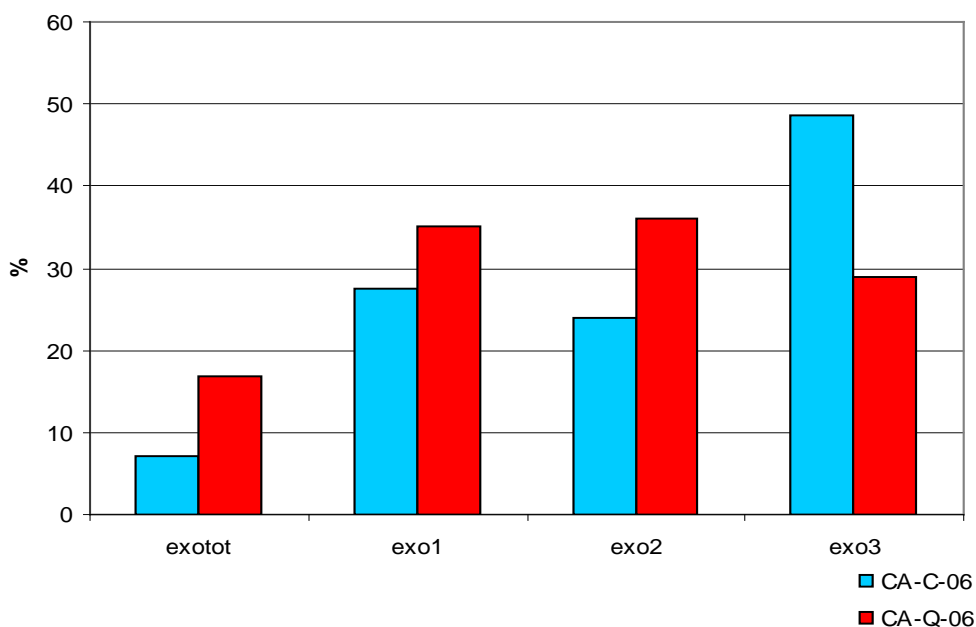


Figura IV.33. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de la Sierra de Cazorla, muestra de 2006.

Los datos relativos a DSC se muestran en las Figs IV.34, IV.35, IV.36. La peculiaridad que muestran estos suelos es la presencia de un pico endotérmico a aproximadamente 800 °C, correspondiente a la degradación de carbonatos, y que no había aparecido en ninguno de los anteriores lugares de muestreo. La aparición de este pico explica las dificultades que se encontraron para el estudio de estos suelos por NMR y concretamente en su pre-tratamiento con HF.

Por otra parte, en este caso vuelven a aparecer picos bien definidos correspondientes a degradación térmica de distintas formas de MO, en especial en los suelos quemados. Así, encontramos un primer pico, por debajo de 400 °C, correspondiente a la oxidación de la MO más lábil, un segundo pico, entre 400 y 500 °C, atribuible a la degradación de MO con mayor resistencia a la oxidación térmica, y un tercer pico, correspondiente a la fracción de MO recalcitrante que sólo es oxidada por encima de 500 °C, y que únicamente aparece en las muestras tomadas en áreas quemadas

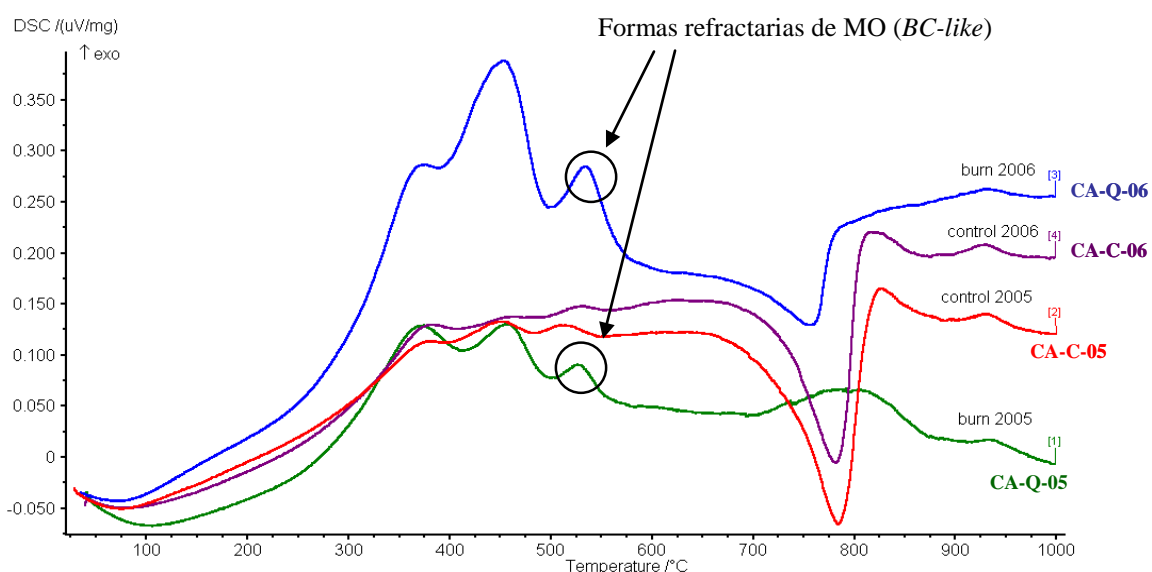


Figura IV.34. Diagrama DSC comparativo de los suelos control y los suelos afectados por el incendio de la Sierra de Cazorla, muestras de 2005 y 2006.

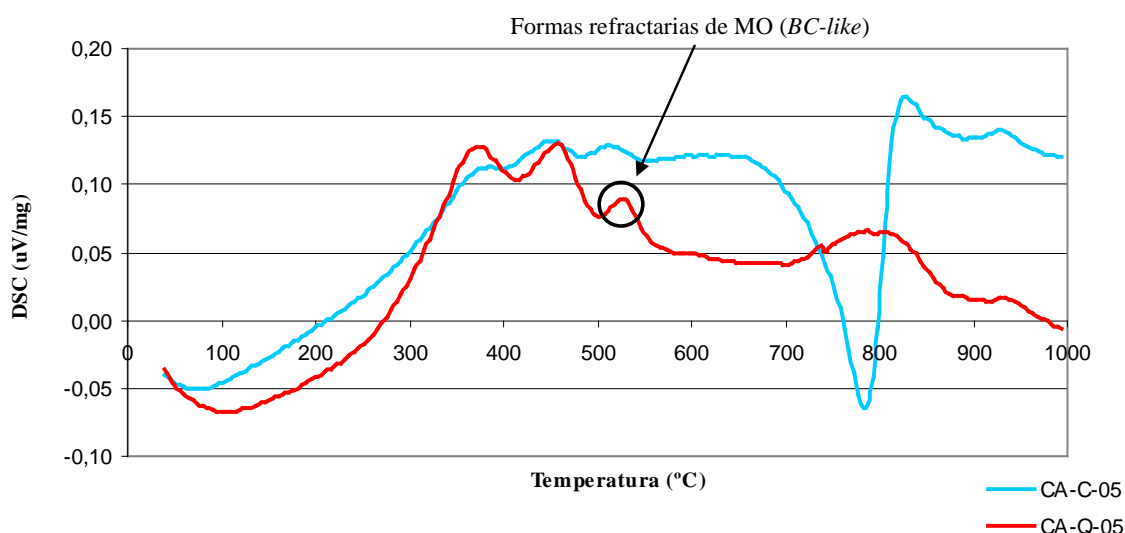


Figura IV.35. Diagrama DSC de los suelos de la Sierra de Cazorla, muestra de 2005.

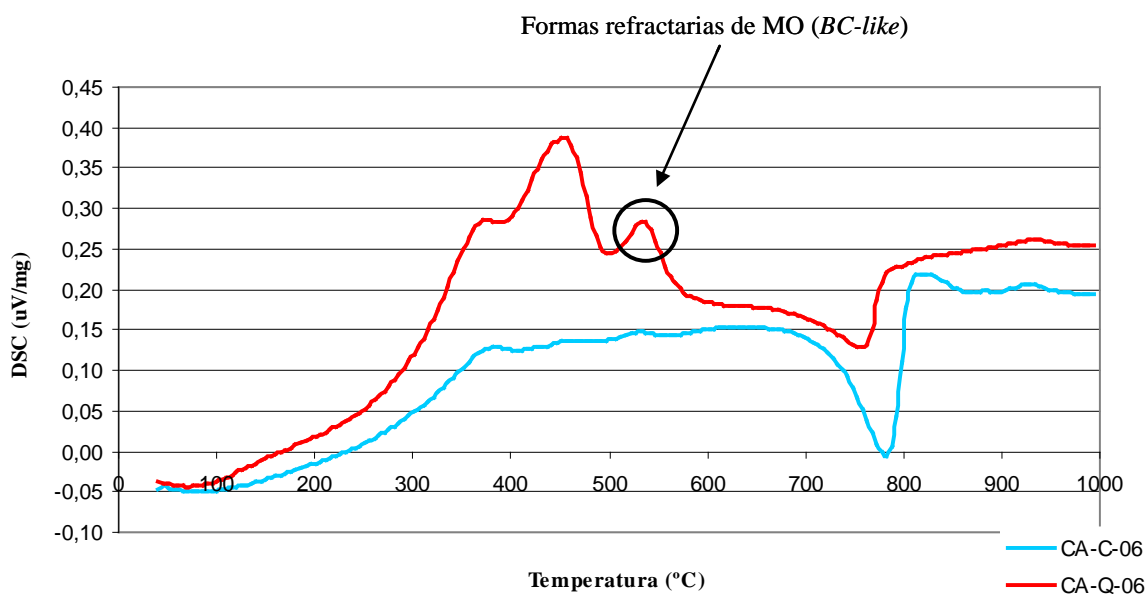


Figura IV.36. Diagrama DSC de los suelos de la Sierra de Cazorla, muestra de 2006.

4. Incendio en la Sierra de Aznalcóllar (2004)

En este caso, las muestras estudiadas son las que se recogieron en los años 2005 y 2006. Los resultados termogravimétricos (TG) muestran una pérdida de peso total notablemente mayor en las muestras control, lo que indica que en los suelos quemados la proporción de MO es en general menor que en los suelos control. Los resultados de pérdidas de peso obtenidos mediante TG se pueden observar en la Tabla IV.11.

En la Fig. IV.37, IV.38 se muestran los datos de *Exotot*, *Exo1*, *Exo2* y *Exo3* en forma de histogramas para facilitar la interpretación de los resultados. Tal y como se comentó anteriormente, se observa que la pérdida de peso total es mayor en la muestra control (*Exotot*). Aunque este comportamiento es muy evidente en las muestras de 2006, en las muestras recogidas en el año 2005 se observa, en una de las muestras quemadas (AZ-Q3-05), una pérdida de peso mayor que en la muestra control, lo cual supone una excepción con respecto a la tendencia observada en las otras dos muestras afectadas por el incendio. El *Exo1* también es, en general, mayor en el suelo control, lo que indica que hay mayor proporción de MO más lábil que en los suelos quemados, comportamiento acorde con todos los resultados mostrados hasta ahora. La tendencia esperada sería que los parámetros *Exo2* y el *Exo3* fueran siendo mayores en los suelos quemados con respecto al control, debido a la formación de compuestos más refractarios, como consecuencia de la acción del fuego. Este comportamiento no se observa claramente en el caso del efecto *Exo2* pero sí en el caso del *Exo3*, lo que corrobora que en los suelos quemados se produce un enriquecimiento en formas más refractarias de MO (compuestos aromáticos, etc), tal y como se concluyó a partir de los datos de pirólisis analítica.

Tabla IV.11. Pérdida de peso en las distintas etapas del análisis termogravimétrico (%) en las muestras de suelo de la Sierra de Aznalcóllar en 2005 y 2006

código	200-380 °C	380-475 °C	475-650 °C	Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
AZ-C-05	2,9	3,9	1,4	8,18	35,7	47,6	16,7
AZ-Q1-05	2,8	3,4	1,7	7,95	36,0	43,0	22,0
AZ-Q2-05	2,7	3,6	1,5	7,86	34,7	46,3	19,0
AZ-Q3-05	3,1	4,4	1,4	8,94	35,0	49,1	15,9
				Exotot	Exo1	Exo2	Exo3
AZ-C-06	10,7	9,7	5,1	25,53	41,9	38,2	19,9
AZ-Q1-06	4,0	3,7	3,0	10,68	37,9	34,4	27,7
AZ-Q2-06	6,1	3,7	2,9	12,70	47,8	29,1	23,1
AZ-Q3-06	4,6	4,0	3,9	12,48	36,9	31,8	31,3

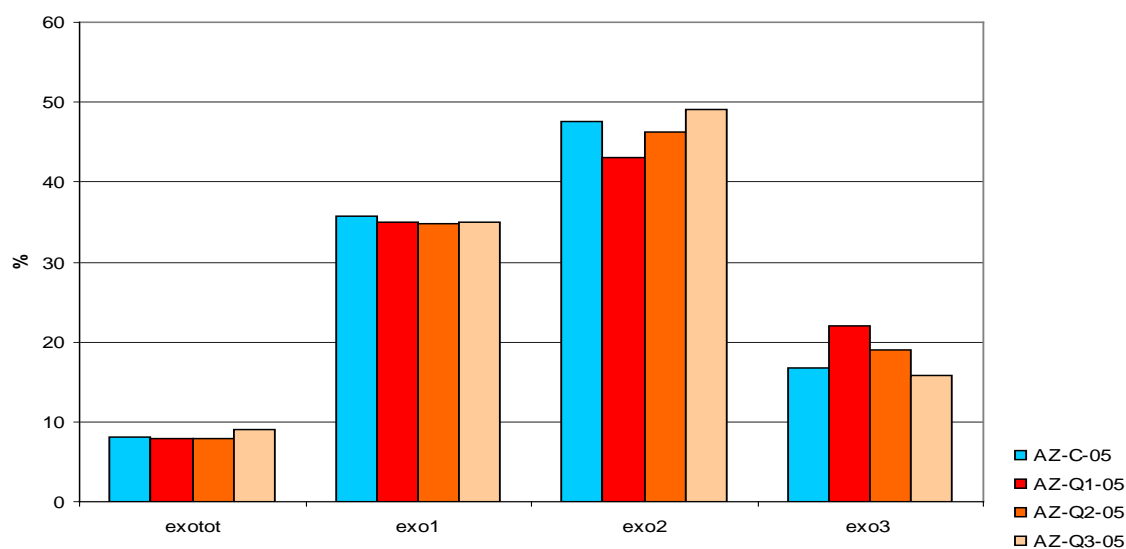


Figura IV.37. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra de 2005.

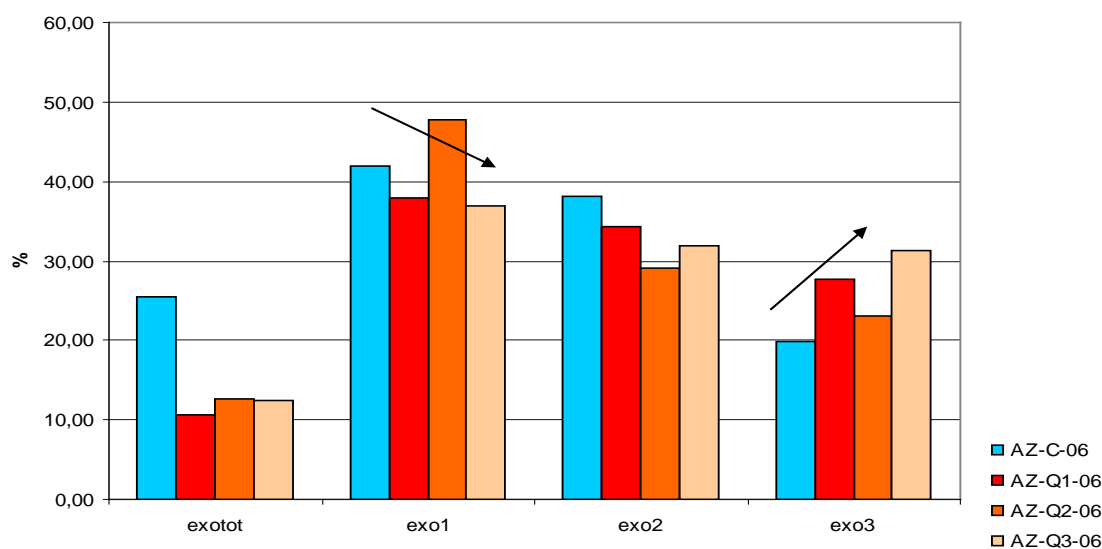


Figura IV.38. Pérdida de peso durante el análisis termogravimétrico en el suelo control y afectado por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra de 2006.

En las siguientes figuras se muestran gráficas de los porcentajes de pérdida de peso en función de la temperatura, en las que se vuelve a apreciar que la pérdida de peso total es mayor en el suelo control que en los suelos quemados, algo especialmente evidente en las muestras de 2006.

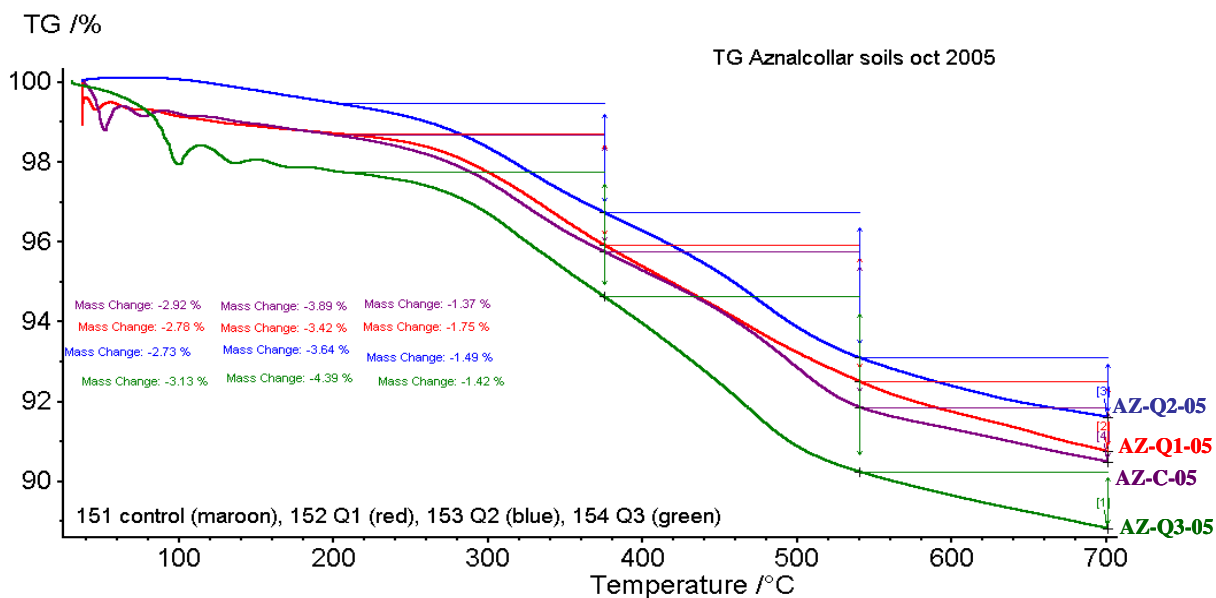


Figura IV.39. Diagrama TG comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de Aznalcollar, muestra de 2005.

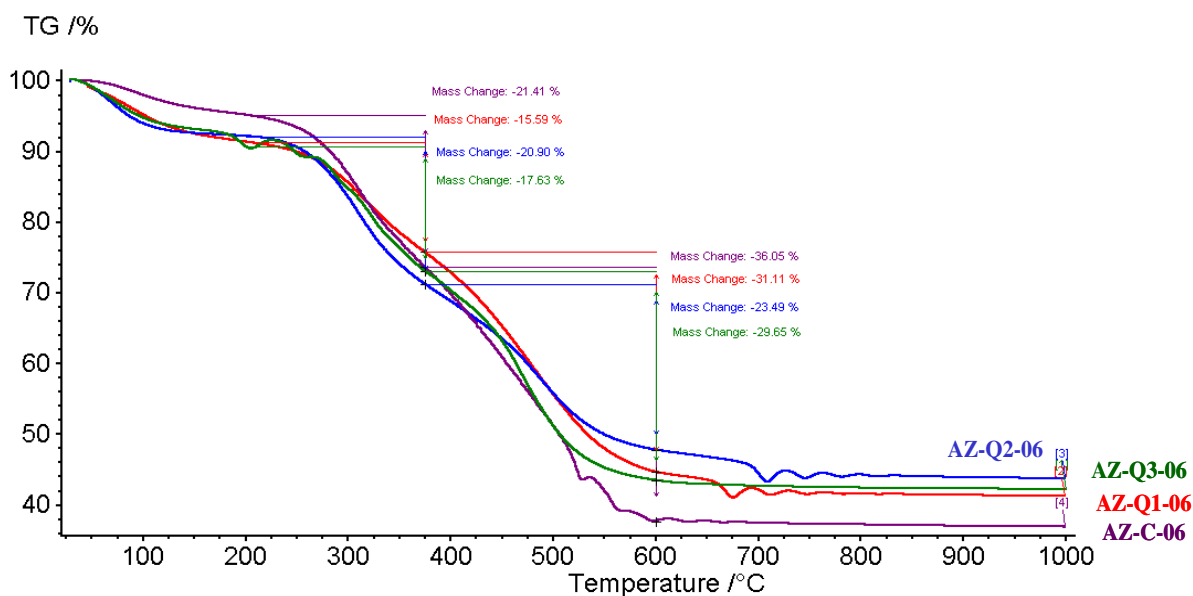


Figura IV.40. Diagrama TG comparativos entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de Aznalcollar, muestra de 2006.

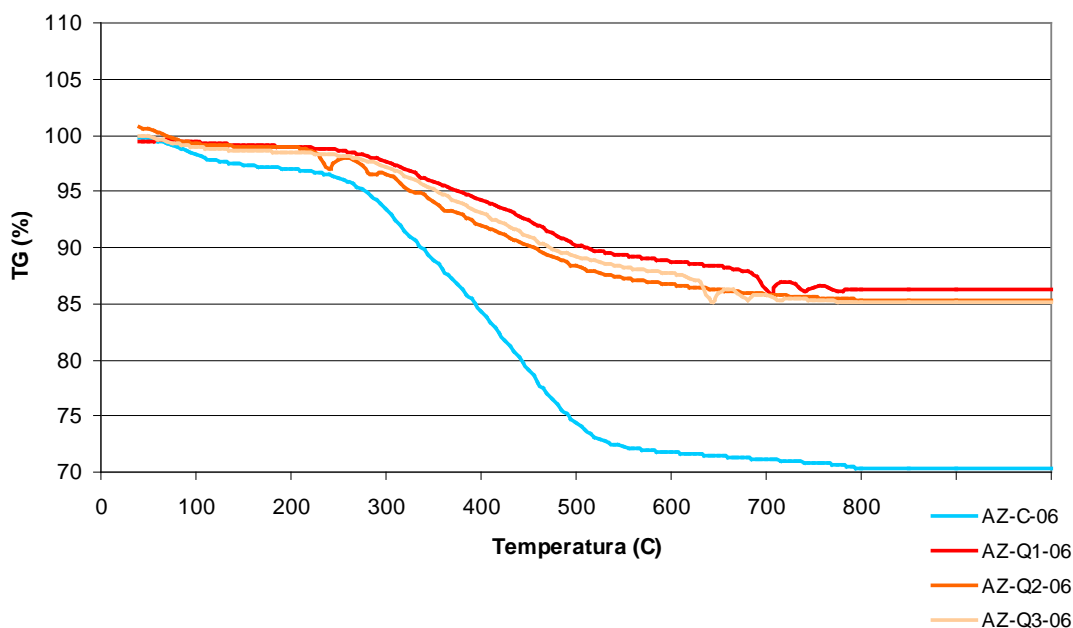


Figura IV.41. Diagrama TG de pérdida de peso de los suelos de la Sierra de Aznalcóllar, muestra de 2006.

En la Fig. IV.42 se muestran los datos de DsC de las muestras recogidas en el año 2005. En este caso, las diferencias entre las muestras de suelo control y afectadas por el incendio no son demasiado claras, y los picos característicos de la oxidación de las diferentes formas de MO no están bien diferenciados entre la muestra control y las quemadas.

Sin embargo, los datos de DSC de los suelos del año 2006, muestran un comportamiento diferente de la muestra control con respecto a las muestras de áreas quemadas, apareciendo mayor cantidad de MO lábil en la muestra control y un pequeño ensanchamiento en torno a 650–700 °C en las muestras de zonas quemadas, que da idea de la presencia de formas refractarias de MO, no presentes en las muestras control. Estos datos se muestran en la Fig. IV.43.

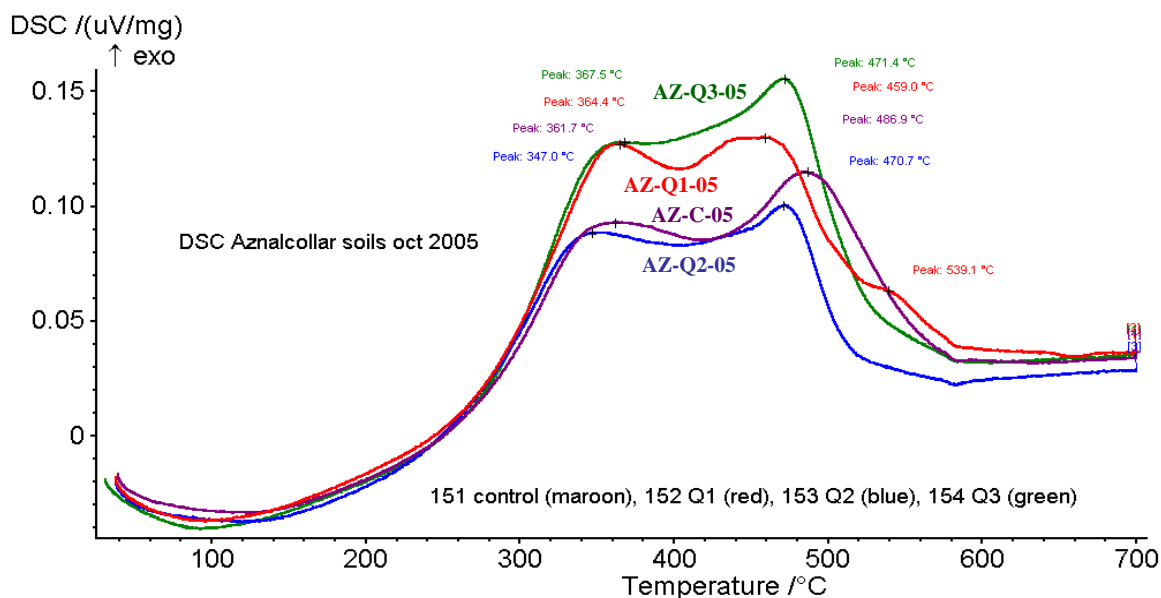


Figura IV.42. Diagrama DsC comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra de 2005.

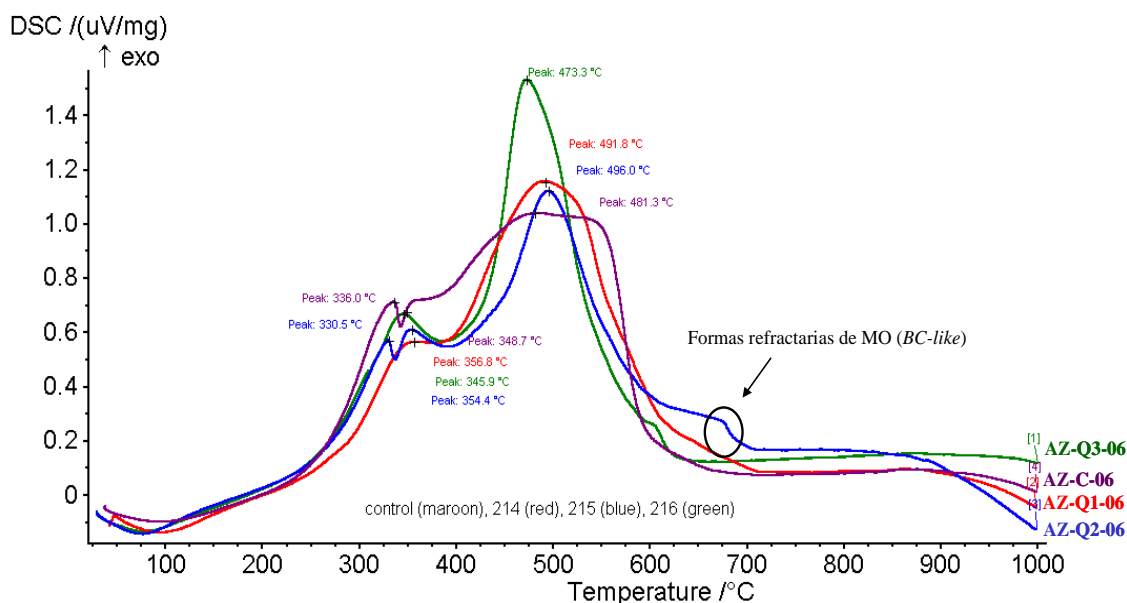


Figura IV.43. Diagrama DsC comparativo entre el suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra de 2006.

Los suelos de Aznalcóllar muestreados en el año 2006, también se estudiaron utilizando un detector cuadrupolar de masas (QMS) acoplado a la TG-DSC, que nos permite llegar a discernir de una forma sencilla, la naturaleza de esa MO que persiste a altas temperaturas (por encima de 600 °C) que aparece en las muestras de las áreas quemadas. Los resultados del mencionado análisis pueden verse resumidos en las Figuras. IV.44, IV.45, IV.46, IV.47.

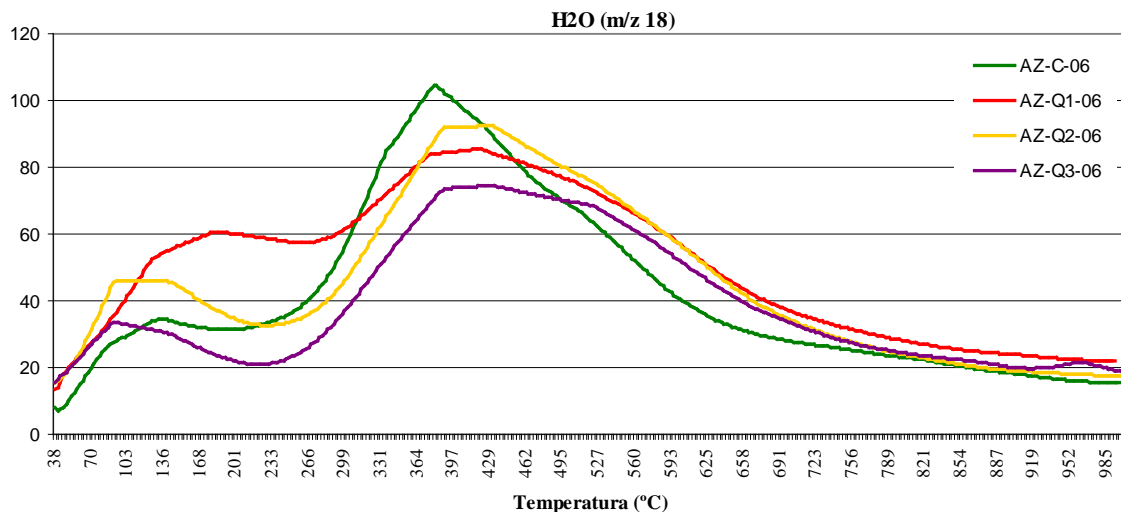


Figura IV.44. QMS (m/z 18) comparativo entre el suelo control y los afectados por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra del año 2006.

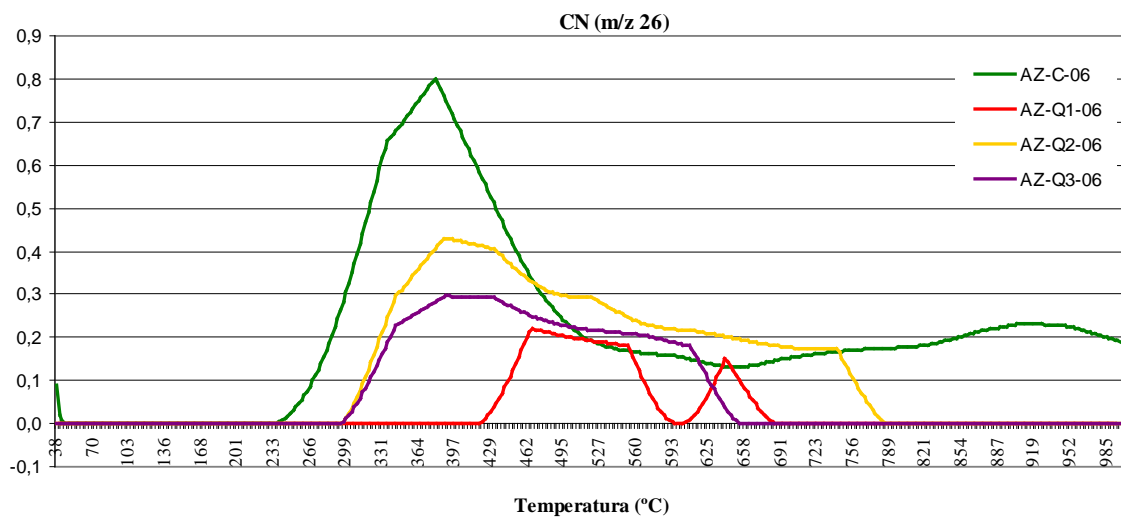


Figura IV.45. QMS (m/z 26) comparativo entre el suelo control y los afectados por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra del año 2006.

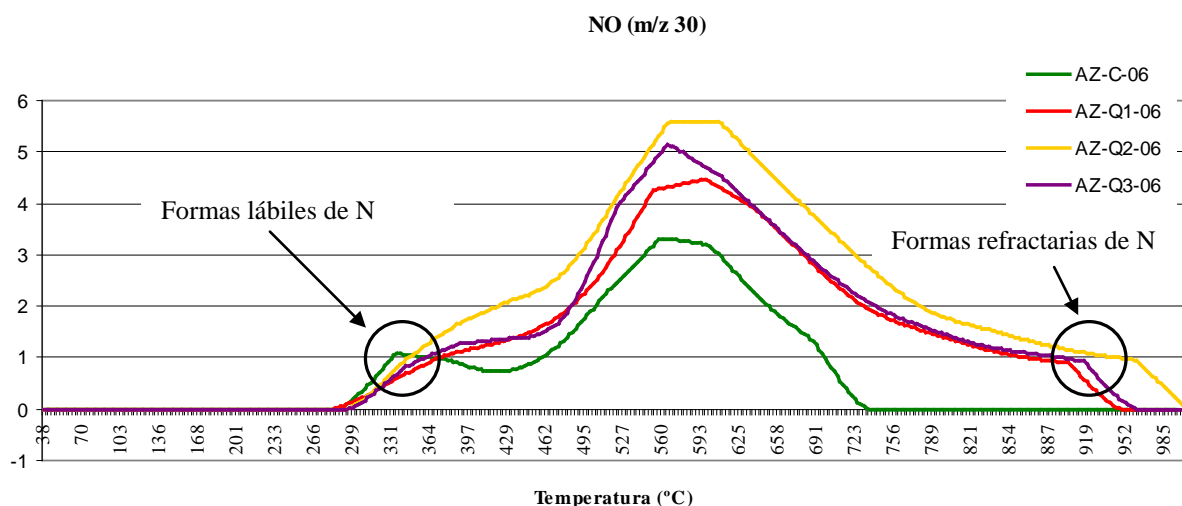


Figura IV.46. QMS (m/z 30) comparativo entre el suelo control y los afectados por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra del año 2006.

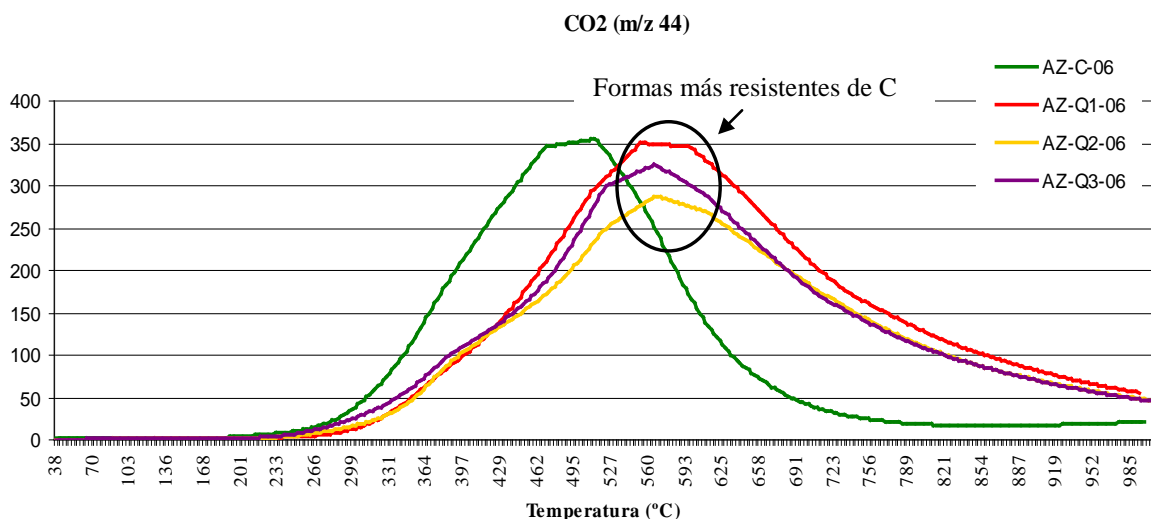


Figura IV.47. QMS (m/z 44) comparativo entre el suelo control y los afectados por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestra del año 2006.

Los resultados muestran la presencia de formas de C más refractarias en las muestras quemadas, tal y como se ha observado anteriormente mediante TG-DSC. En la combustión, las formas de C se detectan como CO₂, en las muestras quemadas el pico correspondiente al CO₂ aparece a 580 °C en lugar de los 480 °C observados para la muestra control, lo que demuestra que en el caso de los suelos quemados las formas de C son más resistentes que en la muestra control. Por otra parte, es de gran interés la comparación entre los tres grupos principales de MO nitrogenada (que se detectarían como NO). Un primer grupo lo constituyen formas nitrogenadas más lábiles (detectadas por debajo de 400 °C) que sólo aparecen en la muestra control; un segundo grupo de compuestos más recalcitrantes (400–700 °C) detectados en mayor proporción

en las muestras de áreas quemadas y un tercer grupo de formas de N altamente refractarias (observado por encima de 700 °C) que sólo aparece en las muestras tomadas en zonas quemadas. Estos resultados dan la idea de la aparición de formas nitrogenadas estables a altas temperaturas, conocido recientemente como “Black Nitrogen” (Knicker, 2010), resultado muy importante contrastado y corroborado con los resultados obtenidos mediante pirólisis analítica.

En resumen, mediante la técnica TG-DSC se observa que en los suelos control se produce una mayor pérdida de peso, lo que indica que la proporción de MO de menos grado de condensación o con menor estabilidad estructural es mayor en los suelos control con respecto a aquellos afectados por el fuego. Por otra parte, esta técnica permite diferenciar las formas de MO en función de su resistencia a la degradación/oxidación. De esta manera, es fácil identificar la existencia de un primer grupo de compuestos más lábiles (cadenas alifáticas, alcanos/alquenos, ácidos grasos, etc) que se oxidan a temperaturas entre 200 y 380 °C aproximadamente, que posiblemente incluiría una importante pérdida de C en forma de grupos funcionales (principalmente carboxilos). Estas formas de C son más abundantes en los suelos control, lo que se refleja por un mayor valor del parámetro *Exo1*. Hay un segundo grupo de formas de C que muestran una mayor resistencia puesto que su oxidación se produce a mayores temperaturas (380–475 °C). En general, tienden a ser más abundantes en los suelos afectados por el incendio (mayor valor de *Exo2*). Y finalmente, se observa que en los suelos quemados se produce un enriquecimiento en formas de MO (C y N) más refractarias o estables. Este hecho se refleja en mayores valores de *Exo3* en los suelos quemados y a través de los datos de QMS que, aunque sólo disponibles para las muestras de Aznalcóllar del año 2006, mostraban un desplazamiento en el sentido de las temperaturas más elevadas en las gráficas correspondientes a CO₂ y NO.

En conclusión, esta técnica permite identificar diferencias entre suelos controles y suelos afectados por incendios forestales, que pueden ser utilizadas como indicadores de la acción del fuego. No obstante, en este caso no es posible encontrar marcadores moleculares diagnósticos de la acción del fuego y de la recuperación de los suelos, como en el caso del análisis de los lípidos por GC-MS. En este caso, los posibles indicadores son los valores de *Exo1*, *Exo2*, *Exo3* y *Exotot* y la relación entre ellos y su evolución en el tiempo. En este sentido, es especialmente interesante continuar con los muestreos para comprobar las tendencias descritas y corroborar las teorías propuestas en el presente trabajo.

IV.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE MUESTRAS DE SUELOS COMPLETOS MEDIANTE TÉCNICAS PIROLÍTICAS

Desde el punto de vista de la información ambiental acumulada en la estructura química de la MOS presenta una especial relevancia por su potencial para reflejar perturbaciones en los ecosistemas. De ahí que el análisis comparativo de dicha estructura química en suelos controles y afectados por el fuego constituya uno de los objetivos de este trabajo.

Una de las aproximaciones analíticas más utilizadas para la caracterización de la MOS es la aplicación de técnicas de degradación térmica, como la pirólisis (Py) en conexión con cromatografía de gases/espectrometría de masas (Py-GC/MS), que permiten identificar los constituyentes moleculares de la MOS y centrar la atención en aquellos con carácter trazador de los procesos de alteración en los ecosistemas, y de los efectos del fuego en particular. En el caso de los trazadores con caracteres de moléculas biomarcadoras se trata de compuestos provenientes del metabolismo (o biogénesis) de diferentes organismos que se desarrollan en el suelo y cuya proporción varía considerablemente en función de la naturaleza de la MOS, las condiciones del ecosistema en las que se forman y acumulan, así como de la historia diagenética del suelo.

Hoy día, las diversas modalidades de pirólisis analítica que existen tienen un amplio campo de aplicación en disciplinas muy diversas tales como Ciencias del Suelo, Geoquímica Orgánica, Polímeros Industriales, Medio Ambiente, etc, en las que es necesario el estudio de matrices orgánicas complejas. Así, por citar ejemplos recientes relativos a esta línea de investigación, la Py-GC-MS ha sido profusamente utilizada para la caracterización directa a nivel molecular de MO disuelta (DOM) en suelos y aguas (Hempfling et al., 1990; Schulten y Gleixner, 1999), MO particulada (Gadel et al., 1993; Da Cunha et al., 2000), y MO en suelos, sedimentos, residuos orgánicos y formas de MO refractaria tipo *black carbon* (Martín et al., 1977, 1994; Zsolnay, 1991; Schulten et al., 1993; Sorge et al., 1994; Schulten y Sorge, 1995; Sáiz-Jiménez et al., 1986 a,b; Almendros et al., 1997; Stuczynski et al., 1997; González-Vila et al., 2001; González- Vila y Almendros, 2004; González-Pérez et al., 2003, 2004; Quéneá et al., 2005, Piedra Buena et al., 2010).

A su extensa aplicabilidad ha contribuido el hecho de que se trata de una técnica de elevada reproducibilidad, que requiere poca cantidad de muestra, que suministra información de la muestra bruta total (se puede aplicar directamente sin pretratamientos químicos), lo que eliminaría posibles errores que puedan cometerse durante la manipulación, además de permitir interpretar los resultados tanto cualitativamente como semicuantitativamente.

Los mecanismos de descomposición o de degradación térmica de macromoléculas complejas son muy diversos, incluyendo roturas aleatorias de cadenas alquílicas, despolimerización, reacciones de eliminación de grupos sustituyentes, rotura de enlaces de tipo éster y éter así como de distintas uniones C-C, etc. (Irving, 1982), pero en general, y en

condiciones controladas, la pirólisis conduce a la formación de fragmentos accesibles a las técnicas cromatográficas.

Los cromatogramas de ión total (TICs) de los productos de pirólisis, o “pirogramas” suministran una información específica de tipo “huella dactilar” (*fingerprint*) para cada tipo de muestra, por muy compleja que sea la matriz. Además, muchos de los productos liberados durante la pirólisis son compuestos diagnósticos respecto a precursores específicos presentes en la matriz original estudiada, lo que permite obtener información sobre la composición del material de partida pirolizable, sus propiedades y características globales, principalmente en términos de estabilidad estructural, y su posible alteración como consecuencia de perturbaciones externas.

Una desventaja de la pirólisis analítica, descrita con frecuencia, es la inevitable formación de “artefactos” o productos secundarios. La elevada energía transferida durante milisegundos a la muestra, permite que se produzcan reacciones secundarias inducidas térmicamente que dan lugar a fragmentos aparentemente no relacionados con las estructuras originales existentes en el material original, o a modificaciones tan drásticas de las mismas que pueden hacer muy difícil la interpretación de los resultados. Es el caso, por ejemplo, del análisis por pirólisis de bio- y geopolímeros que contienen como unidades estructurales ácidos bencenocarboxílicos, que ha dado lugar a interpretaciones estructurales erróneas por subestimarse la presencia en dichos polímeros de unidades carboxílicas, susceptibles a experimentar descarboxilaciones bajo las condiciones habituales de pirólisis (Martín et al., 1994, 1995). En estos casos puede recurrirse a la llamada “pirólisis reactiva”, es decir a pirólisis en presencia de agentes alquilantes como las sales de tetrametilamonio (TMAH), que evitan la descarboxilación de las unidades estructurales. Este tipo de pirólisis-derivatización, que puede considerarse como una quimiólisis asistida térmicamente (termoquimiólisis), ha sido ampliamente utilizada para el análisis de la estructura molecular de los geopolímeros orgánicos (Anderson y Winans, 1991; Challinor, 1989, 1991 a,b; de Leeuw y Baas, 1993; Martín et al., 1994, 1995; Hatcher y Clifford, 1994).

Si bien esta técnica supone bastantes ventajas respecto a la pirólisis tradicional, introduce cierta complejidad en la elaboración previa de las muestras y además puede generar artefactos durante la reacción. Por ejemplo, se ha propuesto que puede dar lugar a reacciones de Cannizzaro (desproporcionaciones) que darían lugar a ácidos bencenocarboxílicos a partir de aldehídos aromáticos preexistentes (Tanczos et al., 1997). Lo que sí se ha observado experimentalmente es que los efectos de la pirólisis en presencia de TMAH difieren de los de la pirolisis tradicional, parece dependiente de la naturaleza de la muestra analizada y que en todos los casos produce mayor rendimiento de constituyentes alquílicos (metilésteres de ácidos grasos). Es posible que este fenómeno se deba a una termoevaporación temprana de estos

compuestos en las fases iniciales de la reacción (Almendros et al., 1998). En todo caso, no se ha aplicado al estudio de las características globales de la MOS.

Algunos casos de formación de productos secundarios que no plantean problemas de interpretación son, por ejemplo, la formación de furanos a partir de carbohidratos, alquilbencenos a partir de ácidos grasos ciclados, y heterociclos nitrogenados a partir de péptidos (Martín et al., 1977; Sáiz-Jimenez, 1994; Zang y Hatcher, 2002), ya que dichos compuestos pueden relacionarse directamente con la presencia de determinadas estructuras de la MO por haberse demostrado su procedencia inequívoca de un precursor biogénico conocido.

Otro aspecto importante de las técnicas pirolíticas es la necesidad de elegir cuidadosamente las condiciones de pirólisis idóneas para cada tipo de muestra. Es clave escoger la temperatura a la cual la muestra se degrada para dar lugar a una amplia gama de productos de pirólisis significativos. La descomposición debe comenzar con una temperatura suficiente para romper los enlaces, ni tan baja que no produzca fragmentos analíticamente útiles, ni tan alta que conduzca a una degradación exhaustiva hasta producir solamente productos muy pequeños (y frecuentemente no específicos). En los últimos tiempos se está extendiendo un tipo de pirólisis que combina el uso secuencial de diferentes temperaturas de pirólisis sobre la misma muestra. Esto implica que en primer lugar la temperatura utilizada permita una “desorción térmica” de la muestra, un proceso de separación física o volatilización de los compuestos volátiles y semivolátiles que forman parte de la muestra. La principal ventaja de la desorción es la poca fragmentación de las macromoléculas, y la posibilidad de analizar por GC-MS aquellos compuestos asociados a temperaturas de evaporación más bajas. La desorción térmica es aplicable a la mayoría de materiales orgánicos y se ha revelado muy útil en aplicaciones ambientales como la detección de contaminantes en suelos, sedimentos y residuos orgánicos, aplicaciones agroalimentarias (aromas, alteraciones alimentarias, control de madurez), aplicaciones farmacéuticas, médicas y forenses (detección de metabolitos y residuos volátiles en cantidades traza), aplicaciones industriales (detección de monómeros residuales en polímeros, control de calidad de productos cosméticos), etc. (Terán et al., 2007).

En nuestro caso, el estudio de los suelos controles y quemados se ha llevado a cabo en una unidad de pirólisis (PY2020, Frontier Laboratories Ltd., Koriyama, Japón), que permite el tratamiento de las muestras mediante un programa secuencial de temperaturas, primero a 280 °C (desorción térmica) y seguidamente a 500 °C (pirólisis) en las condiciones descritas en el apartado de Materiales y Métodos.

La mayor parte de los productos de pirólisis de la MOS se pueden clasificar en función del origen y grado de evolución de la MO: Ligninas, material alquílico, polisacáridos, etc. También se pueden agrupar atendiendo a las familias químicas de los compuestos, esto es: metoxifenoles (fenoles con uno o más grupos metoxilo), furanos (furaldehído, metilfuraldehído), fenoles (fenol, alquilfenoles), alquilbencenos (xileno, tolueno, estireno),

catecoles, naftalenos, fenantrenos, compuestos nitrogenados (pirroles, piridinas, indoles), alcanos (hidrocarburos saturados), olefinas (hidrocarburos insaturados) y ácidos grasos. Para este estudio se ha utilizado el siguiente código para los productos identificados por pirólisis:

- LG Moléculas derivadas de las ligninas
- PS Compuestos provenientes de polisacáridos como la celulosa o hemicelulosas
- U-Ar Compuestos aromáticos de origen incierto (inespecíficos)
- ALK Compuestos derivados de lípidos (ceras, etc.) o macromoléculas alquílicas (cutinas, suberinas...)
- ALN *n*-Alquilynitrilos
- FA Ácidos grasos
- PR Compuestos con nitrógeno que pueden derivar de péptidos y proteínas
- PAH Hidrocarburos policíclicos aromáticos

El análisis de las muestras por Py-GC-MS permite identificar diferencias entre los suelos afectados por el fuego y control en las diferentes localizaciones. Las tendencias y los comportamientos observados se repiten en las diferentes localizaciones estudiadas, pero dado que la composición global de la MOS puede ser muy diferente en los distintos tipos de suelo, conviene discutir en apartados independientes los resultados obtenidos en el estudio por pirólisis analítica de las alteraciones producidas por el fuego en los distintos escenarios estudiados. En cada uno de ellos se incluyen los pirogramas obtenidos para las muestras de suelos controles y quemados, tanto por desorción térmica como por pirólisis, y las correspondientes Tablas donde se enumeran los compuestos identificados, la proporción relativa correspondiente al área de cada pico y el posible origen del compuesto identificado.

A) EFECTO DEL FUEGO A LO LARGO DEL PERFIL (incendio de la Sierra de Cazorla)

En una primera aproximación se estudió el efecto del fuego a diferentes profundidades del perfil de suelo. Se utilizaron las muestras recogidas en la Sierra de Cazorla en el año 2005 (CA-C-05 y CA-Q-05), aproximadamente 1 mes después de un incendio severo, donde observamos que el efecto en profundidad era limitado. En los pirogramas de las muestras en superficie (Fig. IV.48) afectadas por incendios, se observa la presencia de una serie de compuestos, principalmente etilpirrol, metilfurfural, fenol y alquilfenoles, probablemente resultado de la destilación térmica de la MO, y que no aparecen en el suelo control, así como un aumento relativo de picos de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) (naftaleno y alquilnaftalenos) que puede tener un origen pirogénico. Por debajo de 5 cm, los pirogramas del suelo control y quemado son muy parecidos y no se observan cambios destacables, lo que indica una escasa o nula incidencia del fuego en profundidad.

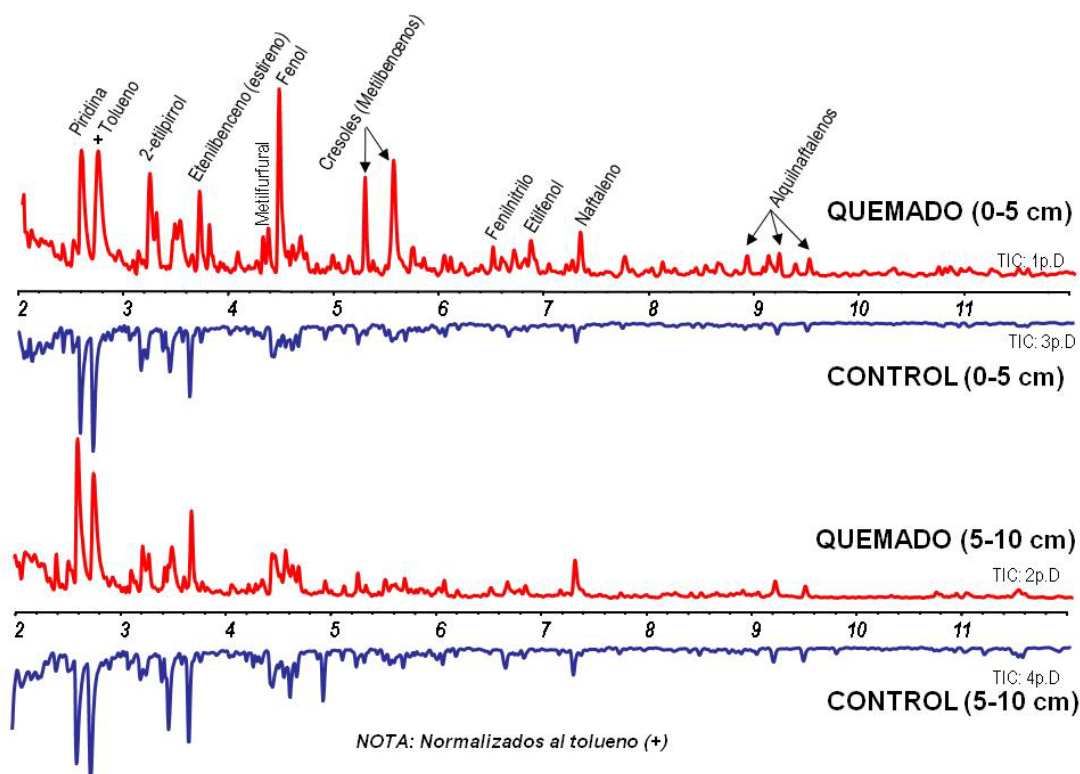


Figura IV.48. Cromatogramas de ión total (TIC) correspondientes al incendio de la Sierra de Cazorla, muestras de 2005. Efecto del fuego en profundidad.

Utilizando el modo SIM (*single ion monitoring*) podemos estudiar series de compuestos dentro de los pirogramas con objeto de comparar las proporciones entre los rendimientos en diferentes familias de compuestos. En este sentido, se observan claras diferencias en las series alquílicas de *n*-alcanos y *n*-alquenos sólo en los suelos superficiales (Fig. IV.49). En la superficie del suelo quemado y en el caso de los alcanos se observan series bimodales con prioridad con moléculas de número impar de átomos de C, (entre 9 y 31) con máximos para

cadena de 13 y 19 átomos de C (C_{13} y C_{19}), mientras que los suelos no afectados presentan series alquílicas con prioridad de moléculas con número impar de C y distribuciones unimodales con máximo en C_{13} y más cortas ($C_9 - C_{24}$). La presencia de series alquílicas con prioridad impar en el caso de los alcanos, apunta hacia un origen biogénico vegetal de los pirolizados, mientras que la presencia de series más largas y bimodales en los suelos quemados, podría corresponder al efecto de fragmentaciones de material alquílico preexistente durante la destilación del material vegetal en el suelo causado por el fuego. En profundidad no se observan efectos aparentes entre los suelos quemados y control, corroborando la idea de que el fuego no tiene un efecto apreciable sobre la MOS en profundidad.

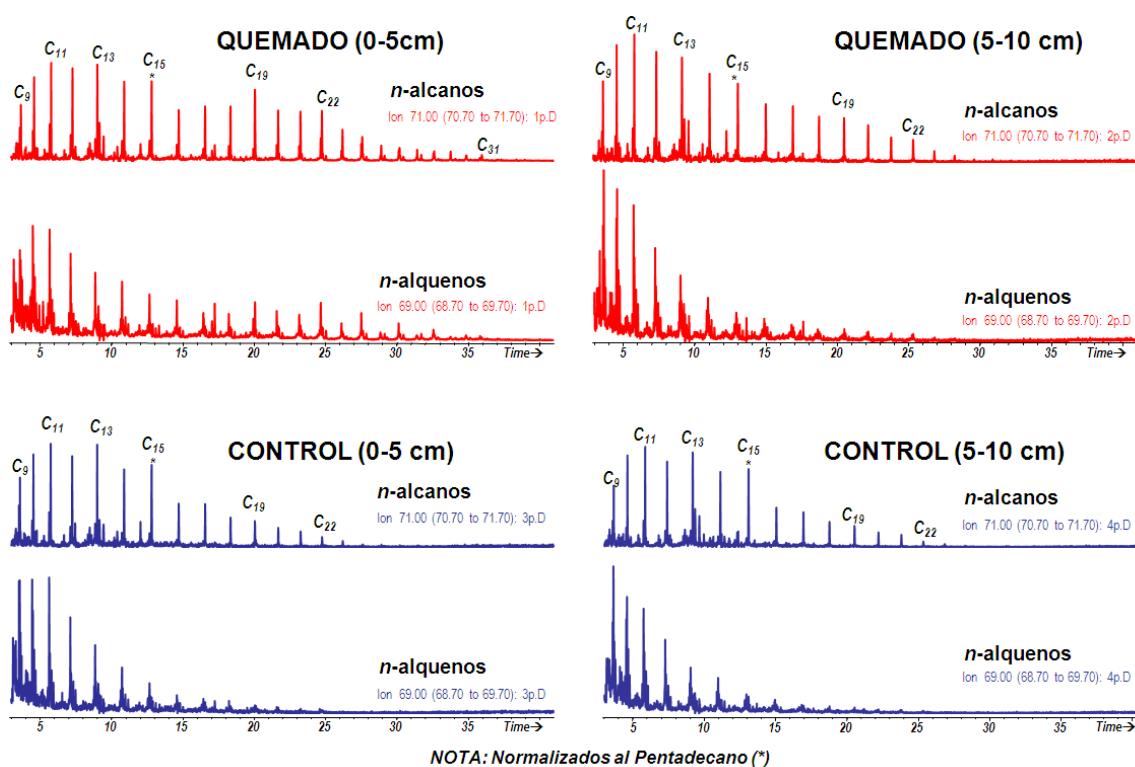


Figura IV.49. Cromatogramas de ión simple (SIM: m/z 71 en el caso de alcanos y 69 en el de los alquenos) correspondientes a los productos de pirólisis de suelos tras del incendio de Cazorla, muestras de 2005. Efecto del fuego en profundidad.

Los PAHs son moléculas formadas por condensación de anillos aromáticos simples, típicamente presentes en combustibles fósiles (carbones, petróleo, depósitos de alquitrán, etc.). Estos compuestos también pueden originarse durante la combustión de biomasa, por lo que su presencia en el suelo puede considerarse un indicador de la ocurrencia de incendios forestales. Estudiando en detalle la presencia de estos compuestos en los pirolizados de los suelos del incendio de la Sierra de Cazorla (Fig. IV.50), observamos que en los suelos afectados por el fuego en superficie detectamos PAHs de hasta cinco anillos aromáticos, que parecen indicar la importante modificación que experimenta la estructura de la MOS por efecto del fuego. Por otro lado las abundancias relativas de PAHs de tres y cuatro anillos son mayores en el suelo

quemado en superficie. Para estos compuestos tampoco se observan diferencias destacables a lo largo del perfil ni en el suelo control ni en el afectado por el incendio.

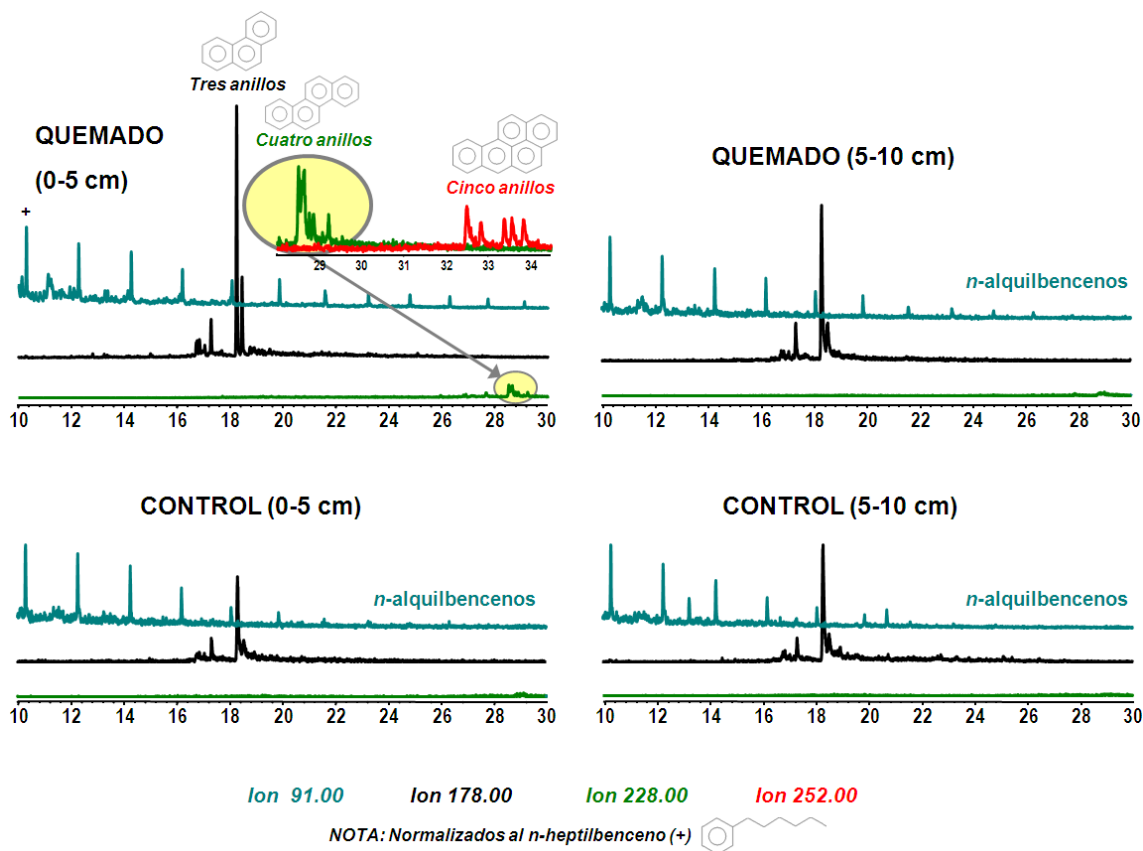


Figura IV.50. Cromatogramas de ión simple (SIM: m/z 91 alquilbencenos, m/z 178 PAH de 3 anillos, m/z 228 PAH de 4 anillos y m/z 252 PAH de 5 anillos) del incendio de la Sierra de Cazorla, muestras de 2005. Efecto del fuego a lo largo del perfil.

B) EFECTO DEL FUEGO EN LOS SUELOS DE LAS SIERRAS DE ARACENA, SAN CRISTOBAL Y AZNALCÓLLAR

En la Fig. IV.51 se muestran los pirogramas obtenidos en el estudio por desorción térmica (280 °C) y pirólisis (500 °C) de un suelo control y otro afectado por el incendio forestal de la Sierra de Aracena (Alájar, 2006; muestras CR-C-06 y CR-Q-06), que pueden considerarse representativos de los resultados obtenidos con el conjunto de muestras analizadas por pirólisis analítica. Los datos completos de los compuestos identificados en la desorción y la subsiguiente pirólisis de las muestras de suelos de las Sierras de Aracena, San Cristóbal y Aznalcóllar en los diferentes años de estudio se muestran en las Tablas IV.12 a IV.17.

Por lo general los perfiles de los cromatogramas obtenidos por desorción térmica y pirólisis son muy diferentes, siendo los primeros mucho más pobres en productos de pirólisis que los segundos. La menor complejidad de los cromatogramas a 280 °C, correspondería al hecho de que; a menor temperatura se liberan productos originalmente volátiles y/o débilmente unidos a la matriz orgánica y que se liberan por termoevaporación sin necesidad de previas

pirolisis. Por el contrario, la mayor complejidad de los cromatogramas obtenidos a mayor temperatura (500 °C) correspondería a la generación de productos de pirolisis, es decir, productos de degradación térmica de la matriz macromolecular orgánica del suelo.

La desorción a 280 °C muestra diferencias entre los suelos control y quemado. En las muestras control se detectan compuestos con precursores típicamente biogénicos, como son polisacáridos (PS), ligninas (LG), material alquílico (ALK) y ácidos grasos (FA). En contraste, por lo general, los cromatogramas de las muestras afectadas por el fuego son pobres y sólo se detecta un escaso número de compuestos derivados de polisacáridos. Esto es tradicionalmente interpretable tanto por el efecto del fuego en la destrucción preferente de los constituyentes relativamente termolábiles del suelo, como debido a la formación de un material condensado, recalcitrante, estable frente a las condiciones de pirólisis (González-Pérez et al., 2004).

.Los pirogramas a 500 °C se caracterizan por una gran cantidad de picos en los primeros 10–15 minutos del cromatograma. Entre ellos se detectan una mayor diversidad de compuestos derivados de la lignina (LG: metoxifenoles), PAHs, compuestos aromáticos de origen incierto (Ar-U) y pares de alcanos/alquenos (ALK), así como compuestos nitrogenados (PR), algunos con origen biogénico (péptidos y proteínas) bien definido. Con las excepciones propias de la naturaleza compleja de muestras de suelos de entornos naturales, se observa que, en los suelos quemados se produce un enriquecimiento relativo en compuestos aromáticos, mientras los compuestos derivados de la lignina son menos abundantes.

Una discusión detallada del origen de los productos liberados por desorción y pirólisis de muestras de suelos control y afectadas por incendios forestales se recoge en el siguiente apartado, donde se combinan las técnicas de pirólisis con métodos avanzados de análisis térmico diferencial.

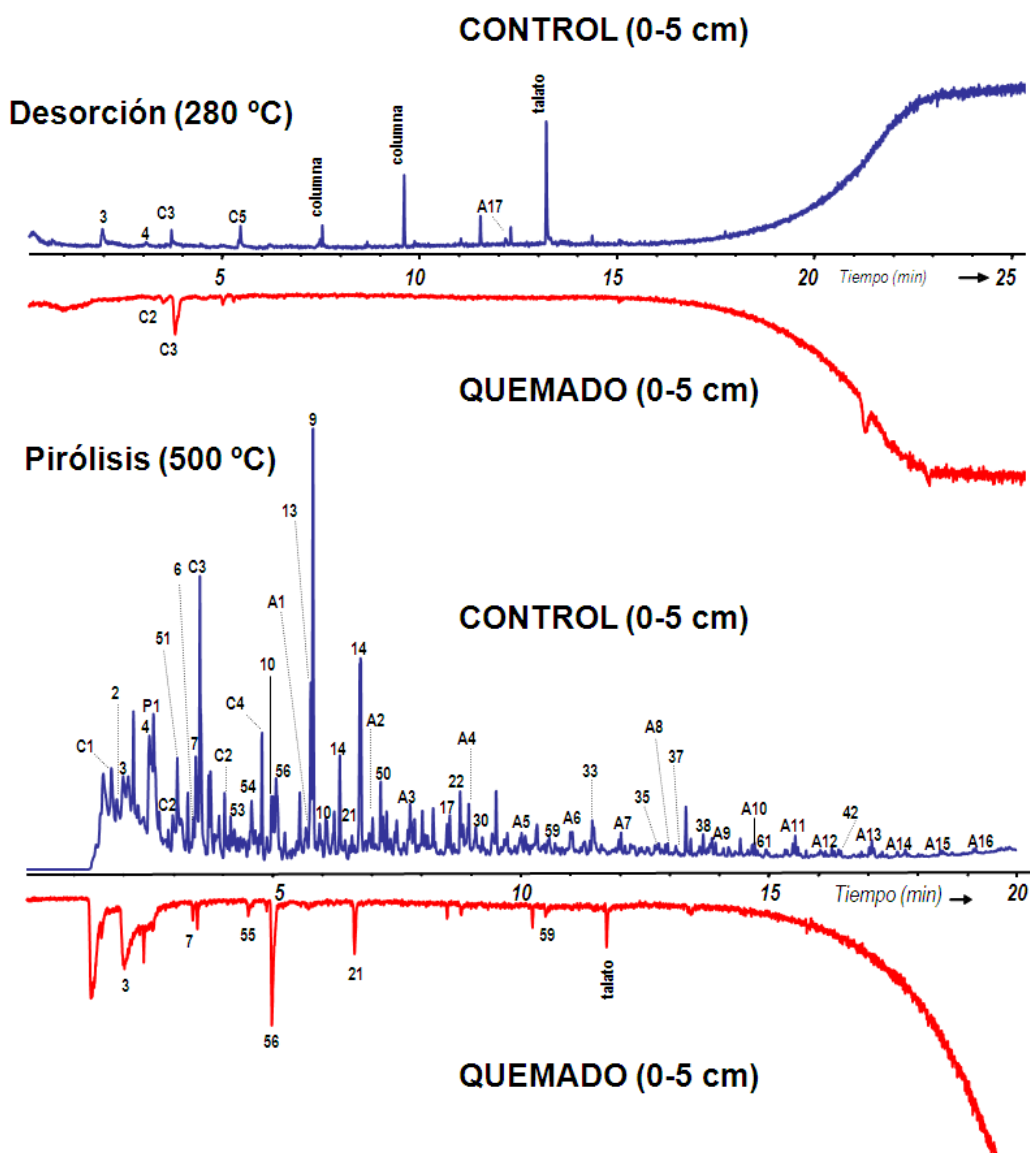


Figura IV.51. Ejemplo de cromatograma de ión total (TIC) de los compuestos liberados por desorción térmica y pirólisis en los suelos de Alájar (2006). Los números y símbolos sobre las trazas se refieren a los compuestos en las Tablas IV.12 y IV.15.

Tabla IV.12. Compuestos liberados por desorción térmica (280 °C) de las muestras de Alájar

Nº	Compuesto	Origen	Alájar 2003		Alájar 2005		Alájar 2006		Alájar 2008	
			C	Q	C	Q	C	Q	C	Q
C1	Furfural	PS	x	x	x					
C2	<i>x,x,x</i> -trimetilfurano	PS	x		x			x		
C3	Metilfurfural	PS	x		x		x	x	x	x
C4	3-metilhidantoína	PS	x							
C5	Furanmetanol	PS	x	x	x		x			
C6	2-octilfurano	PS	x							
FA8	Ácido octanoico	FA	x							
FA10	Ácido decanoico	FA	x							
FA12	Ácido dodecanoico	FA	x							
FA14	Ácido tetradecanoico	FA	x							
FA16	Ácido hexadecanoico	FA	x							
L1	<i>p</i> -vinilguayacol	LG	x							
L2	Vanillina	LG	x							
L3	Isoeugenol	LG	x							
A17	Heptadecano/eno par	ALK	x				x			
A25	Pentacosano/eno par	ALK	x							
A29	Nonacosano/eno par	ALK	x							
1	<i>d</i> -alosa	PS	x		x					
2	Naftaleno polisustituido	U-Ar	x							
3	Tolueno	U-Ar					x		x	
4	Xileno	U-Ar					x		x	

Tabla IV.13. Compuestos liberados por desorción térmica (280 °C) de las muestras de la Sierra de San Cristóbal (Nerva)

Nº	Compuesto	Origen	Nerva 2005		Nerva 2006		Nerva 2008	
			C	Q	C	Q	C	Q
C1	Furfural	PS	x	x	x	x	x	x
C2	<i>x,x,x</i> -trimetilfurano	PS	x					
C3	Metilfurfural	PS	x		x	x	x	x
C4	3-metilhidantoína	PS	x					
C5	Furanmetanol	PS	x	x	x	x	x	x
C6	2-octilfurano	PS	x					
FA6	Ácido hexanoico	FA						x
FA8	Ácido octanoico	FA	x					x
FA10	Ácido decanoico	FA	x		x			
FA12	Ácido dodecanoico	FA	x					
FA14	Ácido tetradecanoico	FA	x					
FA16	Ácido hexadecanoico	FA	x					
FA18	Ácido octadecanoico	FA						x
L1	<i>p</i> -vinilguayacol	LG	x					
L2	Vanillina	LG	x		x			x
L3	Isoeugenol	LG	x					x
L4	Guaiacol	LG						x
A12	Dodecano/eno par	ALK			x			
A13	Tridecano/eno par	ALK						x
A16	Hexadecano/eno par	ALK						x
A17	Heptadecano/eno par	ALK	x					x
A25	Pentacosano/eno par	ALK	x					
A29	Nonacosano/eno par	ALK	x					
1	<i>d</i> -alosa	PS	x					x
2	Naftaleno polisustituido	U-Ar	x		x	x	x	x
3	Tolueno	U-Ar						
4	Xileno	U-Ar			x			x
5	Benzaldehido	U-Ar			x		x	x

6	Acetofenona	U-Ar	x	x	x
7	Fenol	U-Ar	x	x	
8	Metoxifenol	LG	x		
9	Metiletilbenceno	U-Ar			x
10	Vinilfenol	U-Ar		x	
Ar	Aromáticos varios	U-Ar		x	x

Tabla IV.14. Compuestos liberados por desorción térmica (280 °C) de las muestras de la Sierra de Aznalcóllar

Ref.	Compuesto	Origen	Aznalcóllar 2005		Aznalcóllar 2006		Aznalcóllar 2008	
			C	Q	C	Q	C	Q
C1	Furfural	PS	x	x	x	x	x	x
C2	<i>x,x,x</i> -trimetilfurano	PS			x		x	x
C3	Metilfurfural	PS	x		x		x	x
C4	3-metilhidantoína	PS			x		x	
C5	Furanmetanol	PS	x	x	x	x	x	x
C6	2-octilfurano	PS			x		x	
C7	Furanona	PS					x	x
FA6	Ácido hexanoico	FA						
FA8	Ácido octanoico	FA			x		x	
FA10	Ácido decanoico	FA			x		x	
FA12	Ácido dodecanoico	FA			x		x	
FA14	Ácido tetradecanoico	FA			x		x	
FA16	Ácido hexadecanoico	FA			x			
FA18	Ácido octadecanoico	FA					x	
L1	<i>p</i> -vinilguayacol	LG			x			
L2	Vanillina	LG			x		x	
L3	Isoeugenol	LG			x			
L4	Guaiacol	LG						x
A12	Dodecano/eno par	ALK					x	
A13	Tridecano/eno par	ALK	x		x		x	
A14	Tetradecano/eno par	ALK					x	
A15	Pentadecano/eno par	ALK					x	
A16	Hexadecano/eno par	ALK					x	
A17	Heptadecano/eno par	ALK			x		x	
A18	Octadecano/eno par	ALK					x	
A19	Nonadecano/eno par	ALK					x	
A20	Eicosano/eno par	ALK					x	
A21	Heneicosano/eno par	ALK					x	
A23	Tricosano/eno par	ALK						
A25	Pentacosano/eno par	ALK			x			
A29	Nonacosano/eno par	ALK			x			
P1	Metilpiridina	péptidos					x	
1	<i>d</i> -alosa	PS			x		x	
2	Naftaleno polisustituido	U-Ar	x		x			x
3	Tolueno	U-Ar						
4	Xileno	U-Ar						
5	Benzaldehido	U-Ar	x				x	x
6	Acetofenona	U-Ar					x	x
7	Fenol	U-Ar					x	x
8	Metoxifenol	LG						
9	Metiletilbenceno	U-Ar						
10	Vinilfenol	U-Ar					x	
11	<i>d</i> -glucopirano	PS					x	x

Tabla IV.15. Compuestos liberados por pirólisis (500 °C) de las muestras de Alájar

Ref.	Compuesto	Origen	Alájar 2003		Alájar 2005		Alájar 2006		Alájar 2008	
			C	Q	C	Q	C	Q	C	Q
1	Pirazol						x			
2	Ciclohexadieno				x		x			
3	Benceno	U-Ar	x	x	x	x	x	x	x	x
4	Tolueno	U-Ar	x	x	x	x	x		x	x
5	3-metil-1 <i>H</i> -pirrol	PR		x			x		x	x
6	<i>m/p</i> -dimetilbenceno	U-Ar					x	x	x	x
7	Estireno	U	x	x	x	x	x	x	x	x
8	1-deceno	ALK	x	x						
9	Fenol	U-Ar	x	x	x	x	x		x	
10	1 <i>H</i> -indeno	PS	x	x			x			x
11	1-metilbenceno	U-Ar			x					
12	<i>o</i> -cresol	U-Ar	x	x						
13	Acetofenona	U-Ar	x	x		x	x		x	x
14	3-metilfenol	U-Ar		x	x		x		x	x
15	2-metilbenzofurano	PS	x	x						
16	Benzopirrol	PR		x						
17	Bencenoacetnitrilo	U-Ar			x				x	
18	1-metil-1 <i>H</i> -indeno	PS	x		x		x		x	x
19	1-butnilbenceno	U-Ar		x						
20	<i>x</i> -etilfenol	U-Ar			x					
21	Naftaleno	U-Ar	x	x	x	x	x	x	x	x
22	4-vinilfenol	U-Ar			x		x			
23	Bencenopropanonitrilo	U-Ar		x	x		x		x	x
24	1,3-dimetil-1 <i>H</i> -indeno				x		x		x	x
25	metilnaftaleno	U-Ar	x	x	x	x	x		x	x
26	C ₆ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	x				x	x
27	C ₇ -alquilbenceno	U-Ar	x	x					x	x
28	Bifenil	U-Ar		x		x				
29	2-etilnaftaleno	U-Ar	x	x						
30	2,6-dimetilnaftaleno	U-Ar	x	x		x	x			
31	C ₈ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	x					
32	C ₉ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	x					
33	Fluoreno	U-Ar	x	x	x	x	x		x	x
34	C ₁₀ -alquilbenceno	U-Ar	x	x						
35	Metilfluoreno	U-Ar	x	x			x			
36	C ₁₁ -alquilbenceno	U-Ar	x	x					x	
37	Fenantreno				x	x	x		x	x
38	Antraceno	U-Ar	x	x	x				x	
39	Hexadecanonitrilo	ALN		x						
40	Heptadecanonitrilo	ALN	x	x						
41	Nonadecanonitrilo	ALN		x						
42	Pireno	U-Ar		x			x		x	
43	Fluoranteno	U-Ar			x					
44	C ₁₆ -alquilbenceno	U-Ar		x						
45	C ₁₇ -alquilbenceno	U-Ar		x						
46	Ciclotetracosano	ALK	x	x						
47	Henecosanonitrilo	ALN		x						
48	Docosanonitrilo	ALK		x						
49	<i>n</i> -alquilbenceno	U-Ar		x						
50	Benzilnitrilo	U-Ar				x	x		x	x
51	Pirrol	PR					x		x	x
52	Metoxifenol								x	x
53	Trimetilbenceno	U-Ar					x		x	x
54	Benzaldehido	U-Ar					x		x	x
55	Benzofurano	U-Ar						x	x	
56	Benzonitrilo	U-Ar					x	x	x	x

57	Bencenoacetilaldehido	U-Ar						X	X
58	Trimetilnaftaleno	U-Ar						X	X
59	Dibenzofurano	PS				X	X	X	X
60	Tetrametilnaftaleno							X	X
61	Metilantraceno	U-Ar				X		X	
62	Dimetilfenol							X	X
A1	Dodecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A2	Tridecano/eno par	ALK	x	x		x			X
A3	Tetradecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A4	Pentadecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A5	Hexadecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A6	Heptadecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A7	Octadecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A8	Nonadecano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A9	Eicosano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A10	Heneicosano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A11	Docosano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A12	Tricosano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A13	Tetracosano/eno par	ALK	x	x	x	x		X	X
A14	Pentacosano/eno par	ALK	x	x	x				X
A15	Hexacosano/eno par	ALK	x	x					X
A16	Heptacosano	ALK	x	x					
A17	Octacosano/eno par	ALK	x	x					
A18	Nonacosano	ALK	x	x					
A19	Tricosano	ALK	x	x					
L1	Guaiacol	LG			x				
L2	<i>p</i> -metilguaiacol	LG			x				
L3	<i>p</i> -vinilguaiacol	LG			x				
L4	1,3,5-trimetoxibenceno	LG							
L5	Eugenol	LG			x			X	X
L6	Vanillina	LG			x				X
L7	Isoeugenol	LG			x				
C1	Metilfurano	PS				x		X	X
C2	2,5-dimetilfurano	PS			x	x		X	X
C3	Furfural	PS				x		X	X
C4	5-metilfurfural	PS			x	x		X	X
P1	Piridina	péptidos			x	x	x	X	X
P2	2-metilpiridina	péptidos		x	x			X	X
P3	Dimetilpiridina	péptidos						X	

Tabla IV.16. Compuestos liberados por pirólisis (500 °C) de las muestras de la Sierra de San Cristóbal (Nerva)

Ref.	Compuesto	Origen	Nerva 2005		Nerva 2006		Nerva 2008	
			C	Q	C	Q	C	Q
1	Pirazol							
2	Ciclohexadieno							
3	Benceno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
4	Tolueno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
5	3-metil-1 <i>H</i> -pirrol	PR			x	x	x	x
6	<i>m/p</i> -dimetilbenceno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
7	Estireno	U-Ar	x		x	x	x	x
8	1-deceno	AIK						
9	Fenol	U-Ar	x	x	x	x	x	x
10	1 <i>H</i> -indeno	PS	x		x		x	x
11	1-metilbenceno	U-Ar						
12	<i>o</i> -cresol	U-Ar	x	x	x		x	x
13	Acetofenona	U-Ar			x	x	x	x
14	3-metilfenol	U-Ar	x	x	x	x	x	x
15	2-metilbenzofurano	PS						
16	Benzopirrol	PR						
17	bencenoacetnitrilo	U-Ar	x			x		
18	1-metil-1 <i>H</i> -indeno	PS			x		x	x
19	1-butinilbenceno	U-Ar						
20	<i>x</i> -etilfenol	U-Ar	x		x		x	x
21	Naftaleno	U-Ar	x	x		x		
22	4-vinilfenol	U-Ar	x	x	x	x	x	x
23	Bencenopropanonitrilo	U-Ar			x	x		x
24	1,3-dimetil-1 <i>H</i> -indeno	PS	x		x	x	x	x
25	Metilnaftaleno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
26	C ₆ -alquilbenceno	U-Ar						
27	C ₇ -alquilbenceno	U-Ar						
28	Bifenil	U-Ar						
29	2-etilnaftaleno	U-Ar						
30	2,6-dimetilnaftaleno	U-Ar			x	x	x	
31	C ₈ -alquilbenceno	U-Ar						
32	C ₉ -alquilbenceno	U-Ar						
33	Fluoreno	U-Ar	x	x	x	x		x
34	C ₁₀ -alquilbenceno	U-Ar						
35	Metilfluoreno	U-Ar		x	x	x		
36	C ₁₁ -alquilbenceno	U-Ar		x				
37	Fenantreno	U-Ar			x	x	x	x
38	Antraceno	U-Ar	x		x			
39	Hexadecanonitrilo	ALN			x	x	x	
40	Heptadecanonitrilo	ALN			x			
41	Nonadecanonitrilo	ALN	x					
42	Pireno	U-Ar			x			
43	Fluoranteno	U-Ar						
44	C ₁₆ -alquilbenceno	U-Ar						
45	C ₁₇ -alquilbenceno	U-Ar						
46	Ciclotetracosano	AIK						
47	Henecosanonitrilo	ALN						
48	Docosanonitrilo	ALN						
49	<i>n</i> -alquilbenceno	U-Ar						
50	Benzilnitrilo	U-Ar			x		x	x
51	Pirrol	PR			x	x	x	x
52	Metoxifenol	LG						
53	Trimetilbenceno	U-Ar			x	x	x	x
54	Benzaldehido	U-Ar			x	x	x	x
55	Benzofurano	U-Ar						

56	Benzonitrilo	U-Ar				x		
57	Bencenoacetilaldehido	U-Ar				x		
58	Trimetilnaftaleno	U-Ar			x	x	x	
59	Dibenzofurano	PS				x		
60	Tetrametilnaftaleno	U-Ar						
61	Metilantraceno	U-Ar						
62	Dimetilfenol	U-Ar	x		x		x	x
63	<i>d</i> -alosa	PS	x				x	
64	Ciclohexano	AIK	x					
65	Ácido hexanoico	FA					x	
66	Ácido heptanoico	FA					x	
67	Ácido octanoico	FA						
68	Ácido nonanoico	FA					x	
69	Ácido tetradecanoico	FA					x	
70	Ácido hexadecanoico	FA	x				x	x
71	Ácido octadecanoico	FA	x				x	
72	Ácido nonadecanoico	FA	x					
73	α -tocoferol		x					
74	Tetradecanonitrilo	ALN				x		
75	Pentadecanonitrilo	ALN		x				
76	Propanonitrilo	ALN			x		x	
77	Metiletilbenceno	U-Ar			x	x	x	
78	Indol	U-Ar			x	x	x	x
79	Metilfenantreno	U-Ar			x	x		
80	Dimetilfenantreno	U-Ar			x	x		
A0	Undecano	AIK			x	x	x	x
A1	Dodecano/eno par	AIK	x		x	x	x	x
A2	Tridecano/eno par	AIK	x	x	x			x
A3	Tetradecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A4	Pentadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A5	Hexadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A6	Heptadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A7	Octadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A8	Nonadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A9	Eicosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A10	Heneicosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A11	Docosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A12	Tricosano/eno	AIK	x	x	x	x	x	x
A13	Tetracosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A14	Pentacosano/eno par	AIK	x		x	x	x	x
A15	Hexacosano/eno par	AIK	x		x	x	x	x
A16	Heptacosano/eno par	AIK	x		x	x	x	x
A17	Octacosano/eno par	AIK	x		x	x	x	x
A18	Nonacosano	AIK	x				x	
A19	Tricosano	AIK					x	
L1	Guaiacol	LG	x	x	x	x	x	x
L2	<i>p</i> -metilguaiacol	LG	x	x				
L3	<i>p</i> -vinilguaiacol	LG						
L4	1,3,5-trimetoxibenceno	LG						
L5	Eugenol	LG						x
L6	Vanillina	LG	x	x	x		x	x
L7	Isoeugenol	LG	x				x	x
C1	Metilfurano	PS			x	x	x	x
C2	2,5-dimetilfurano	PS	x	x				
C3	Furfural	PS			x	x	x	x
C4	5-metilfurfural	PS	x	x	x	x	x	x
C5	Vinilfurano	PS			x		x	x
P1	Piridina	péptidos	x	x	x	x	x	x
P2	2-metilpiridina	péptidos	x		x	x	x	x
P3	dimetilpiridina	péptidos					x	

Tabla IV.17. Compuestos liberados por pirólisis (500 °C) de las muestras de la sierra de Aznalcóllar

Ref.	Compuesto	Origen	Aznalcóllar 2005		Aznalcóllar 2006		Aznalcóllar 2008	
			C	Q	C	Q	C	Q
1	Pirazol						x	
2	Ciclohexadieno							
3	Benceno	U-Ar	x	x				
4	Tolueno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
5	3-metil-1H-pirrol	PR	x	x		x	x	x
6	<i>m/p</i> -dimetilbenceno	U-Ar					x	
7	Estireno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
8	1-deceno	AIK						
9	Fenol	U-Ar	x	x	x	x	x	x
10	1H-indeno	PS	x	x			x	x
11	1-metilbenceno	U-Ar						
12	<i>o</i> -cresol	U-Ar						
13	Acetofenona	U-Ar				x	x	x
14	3-metilfenol	U-Ar	x	x	x	x	x	x
15	2-metilbenzofurano	PS						
16	Benzopirrol	PR						
17	Bencenoacetoniitrilo	U-Ar						
18	1-metil-1H-indeno	PS		x	x	x	x	
19	1-butinilbenceno	U-Ar						
20	<i>x</i> -etilfenol	U-Ar	x	x	x		x	x
21	Naftaleno	U-Ar	x	x	x	x		
22	4-vinilfenol	U-Ar			x	x	x	x
23	Bencenopropanonitrilo	U-Ar	x					x
24	1,3-dimetil-1H-indeno	PS						
25	Metilnaftaleno	U-Ar	x	x	x	x	x	x
26	C ₆ -alquilbenceno	U-Ar						
27	C ₇ -alquilbenceno	U-Ar			x	x		
28	Bifenil	U-Ar	x	x				x
29	2-etilnaftaleno	U-Ar						
30	2,6-dimetilnaftaleno	U-Ar	x	x	x		x	
31	C ₈ -alquilbenceno	U-Ar		x				
32	C ₉ -alquilbenceno	U-Ar		x				
33	Fluoreno	U-Ar	x	x				
34	C ₁₀ -alquilbenceno	U-Ar						
35	Metilfluoreno	U-Ar						
36	C ₁₁ -alquilbenceno	U-Ar						
37	Fenantreno	U-Ar		x				
38	Antraceno	U-Ar						
39	Hexadecanonitrilo	ALN						x
40	Heptadecanonitrilo	ALN						
41	Nonadecanonitrilo	ALN						
42	Pireno	U-Ar		x				
43	Fluoranteno	U-Ar						
44	C ₁₆ -alquilbenceno	U-Ar						
45	C ₁₇ -alquilbenceno	U-Ar						
46	Ciclotetracosano	AIK						
47	Henecosanonitrilo	ALN						
48	Docosanonitrilo	ALN						
49	<i>n</i> -alquilbenceno	U-Ar						
50	Benzilnitrilo	U-Ar	x				x	x
51	Pirrol	PR	x				x	x
52	Metoxifenol	LG				x		
53	Trimetilbenceno	U-Ar	x		x			
54	Benzaldehido	U-Ar		x			x	x
55	Benzofurano	U-Ar						

56	Benzonitrilo	U-Ar	x	x		x		
57	Bencenoacetilaldehido	U-Ar	x					
58	Trimetilnaftaleno	U-Ar		x	x		x	
59	Dibenzofurano	PS						
60	Tetrametilnaftaleno	U-Ar		x				
61	Metilantraceno	U-Ar						
62	Dimetilfenol	U-Ar					x	x
63	<i>d</i> -alosa	PS			x		x	
64	Ciclohexano	AIK						
65	Ácido hexanoico	FA						
66	Ácido heptanoico	FA						
67	Ácido octanoico	FA					x	
68	Ácido nonanoico	FA						
69	Ácido tetradecanoico	FA			x			
70	Ácido hexadecanoico	FA			x		x	
71	Ácido octadecanoico	FA			x			
72	Ácido nonadecanoico	FA			x			
73	α -tocoferol							
74	Tetradecanonitrilo	ALN						
75	Pentadecanonitrilo	ALN						
76	Propanonitrilo	ALN					x	
77	Metiletilbenceno	U-Ar						
78	Indol	U-Ar	x	x		x		x
79	Metilfenantreno	U-Ar		x				
80	Dimetilfenantreno	U-Ar						
A0	Undecano	AIK						
A1	Dodecano/eno par	AIK					x	
A2	Tridecano/eno par	AIK			x	x		
A3	Tetradecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A4	Pentadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A5	Hexadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A6	Heptadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A7	Octadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A8	Nonadecano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A9	Eicosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A10	Heneicosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A11	Docosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A12	Tricosano/eno	AIK	x	x	x	x	x	x
A13	Tetracosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A14	Pentacosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A15	Hexacosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A16	Heptacosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A17	Octacosano/eno par	AIK	x	x	x	x	x	x
A18	Nonacosano	AIK	x	x	x	x	x	x
A19	Tricosano	AIK	x	x	x	x	x	x
L1	Guaiacol	LG	x		x		x	x
L2	<i>p</i> -metilguaiacol	LG			x		x	
L3	<i>p</i> -vinilguaiacol	LG			x	x	x	x
L4	1,3,5-trimetoxibenceno	LG						
L5	Eugenol	LG			x			
L6	Vanillina	LG					x	
L7	Isoeugenol	LG					x	
C1	Metilfurano	PS	x	x			x	
C2	2,5-dimetilfurano	PS	x	x		x		x
C3	Furfural	PS	x		x		x	x
C4	5-metilfurfural	PS	x		x	x	x	x
C5	Vinilfurano	PS						
P1	Piridina	péptidos	x	x	x	x	x	x
P2	2-metilpiridina	péptidos		x			x	x
P3	dimetilpiridina	péptidos						

81	3-metoxi-1,2-butadieno	ALK	x		
82	Maltol	PS	x	x	
L8	Etilguaicol	LG	x		
83	Ácido docosanoico	FA	x		
84	Metilpirazol	PR		x	x
L9	Acetosiringona	LG		x	

C) ANÁLISIS DE LOS EFECTOS DEL FUEGO COMBINANDO PIRÓLISIS Y TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (Py/TG-DSC-QMS)

El análisis térmico diferencial (Thermogravimetry–Differential Scanning Calorimetry: TG–DSC) se ha usado en la caracterización de cambios químicos en muchos tipos de materia orgánica, incluyendo, tejidos vegetales compost, carbono negro (BC), etc. (Dell'Abate et al., 2000, 2003; López-Capel et al., 2005a,b, 2006 a,b; Leifeld, 2007). La combinación de técnicas espectroscópicas avanzadas (Quadrupole Mass Spectrometry: QMS) con un sistema TG-DSC, permite la detección simultánea de componentes liberados en forma gaseosa durante la fase de análisis térmico, mediante la utilización de detección de iones de los espectros de masas representativos de los compuestos principales liberados: m/z 26 (CN), 30 (NO) y 44 (CO₂ y N₂O) (Manning et al., 2005).

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en un estudio, en el que utilizamos TG-DSC-QMS para determinar las temperaturas más apropiadas para estudiar muestras de suelo afectado y no afectado por incendios forestales mediante experimentos secuenciales de desorción-pirólisis. Los detalles experimentales y metodológicos del experimento se detallan en el apartado de Material y Métodos (III.5.1.) y en de la Rosa et al. (2008).

Las muestras seleccionadas para este estudio fueron las del muestreo de la Sierra de Aracena (Alájar, Abril de 2003, muestras CR-C-03 y CR-Q-03. Las temperaturas utilizadas fueron coincidentes con las tres fases exotérmicas principales detectadas durante el experimento de TG-DSC-QMS (*Exo1*: 200–380 °C; *Exo2*: 380–475 °C y *Exo3*: 475–650 °C).

Las medidas termogravimétricas (TG–DSC) (Fig. IV.52) muestran diferencias entre los suelos quemado y control. El suelo control tiene mayor proporción de materia orgánica lábil (liberada a menor temperatura en *Exo1*: 42 % frente a 38 %), mientras que el suelo quemado presenta mayor proporción de materia orgánica refractaria (liberada a mayor temperatura en *Exo3*: 28 % frente a 22 %). Además, el suelo quemado presenta un tercer pico a 520 °C que no aparece en el suelo control.

La MOS puede dividirse en tres grupos dependiendo de su resistencia a la oxidación térmica (Dell'Abate et al., 2003; Lopez-Capel et al., 2005a; Manning et al., 2005; Plante et al., 2005; Lopez-Capel et al., 2006a): Materia orgánica lábil (200–380 °C), recalcitrante (380–475 °C) y refractaria (475–650 °C), este último grupo incluye el carbono negro (BC) y otras formas de C altamente resistente a la oxidación incluyendo las de posible origen secundario a partir de

material carbonizado en las etapas anteriores (Refractory Organic Matter: ROM). En este sentido los resultados de TG–DSC muestran un incremento en la contribución relativa de formas de C refractarias en el suelo quemado:

- 1) La presencia de un tercer pico exotérmico a 520 °C puede representar una confirmación de la formación de BC durante el incendio forestal.
- 2) El hecho de que el segundo pico exotérmico ocurra a una temperatura *c.* 20° C superior en el suelo quemado es también consistente con la idea de la presencia de un tipo de materia orgánica más estable.

Los resultados de QMS (Fig. IV.53) muestran un incremento en las proporciones relativas de las especies con masa m/z 44 por encima de 500 °C, lo que puede estar relacionado con un incremento en el contenido de ROM en el suelo quemado, como ya indicaban los datos de TG-DSC. Por otro lado el incremento relativo de productos volátiles que contienen C (m/z 26, 44) y N (m/z 26, 30) liberados por encima de 500 °C puede asociarse a reacciones de policondensación y a la formación de formas más estables de C y N durante el incendio forestal (López-Capel et al., 2005a). Además, en la muestra quemada los picos de óxido nítrico (NO: m/z 30) aparecen a mayor temperatura que los picos de CO₂, principalmente en el suelo quemado, indicando que, durante la combustión, el N tiende a quedar retenido en el residuo de la combustión.

El experimento de desorción-pirólisis analítica secuencial de las muestras de suelo afectadas y no afectadas por el fuego, muestra de manera más específica los compuestos que se liberan a las distintas temperaturas, donde se producen los tres efectos exotérmicos principales, detectadas por TG-DSC (Fig. IV.54 y Tablas IV.18a, IV.18b, IV.18c).

Durante la desorción térmica de las muestras a 340 °C se espera que se liberen compuestos termolábiles de peso molecular bajo, junto con unidades procedentes del “cracking” de estructuras macromoleculares con estabilidad térmica relativamente baja (Quénéa et al., 2005). En nuestro experimento, la desorción a 340 °C muestra claras diferencias entre los suelos control y quemado. En la muestra control se detectan compuestos con precursores típicamente biogénicos, como son polisacáridos (PS), ligninas (LG), material alquílico (ALK) y ácidos grasos (FA). En contraste, la muestra afectada por el fuego es muy pobre y sólo se pudieron detectar dos compuestos derivados de polisacáridos, lo que confirma el efecto del incendio en la destrucción de la fracción más lábil de C del suelo.

Puesto que el análisis previo de TG nos indica que la materia orgánica mas lábil se habría destruido a temperaturas más bajas, esperamos que la pirólisis a 520 °C libere productos formados por “cracking” de unidades con mayor estabilidad térmica. Las principales diferencias encontradas entre el suelo control y quemado fue la presencia en este último de un incremento en el material pirolizado con un enriquecimiento en *n*-alquilbencenos (normalmente encontrados

en los pirolizados de material natural macromolecular) y que probablemente se formasen por fenómenos de ciclación/aromatización secundarios durante el proceso de pirólisis.

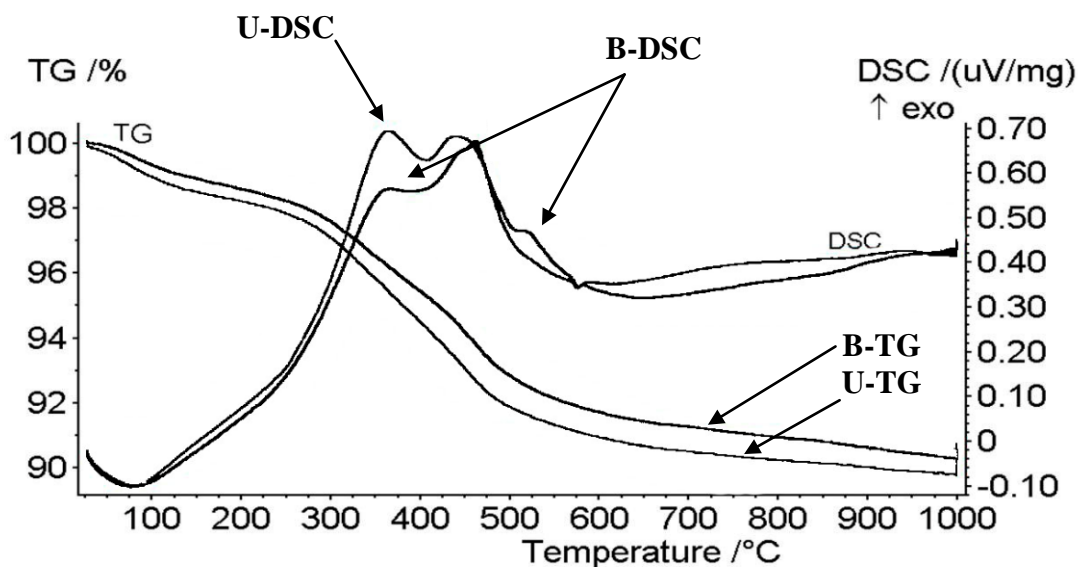
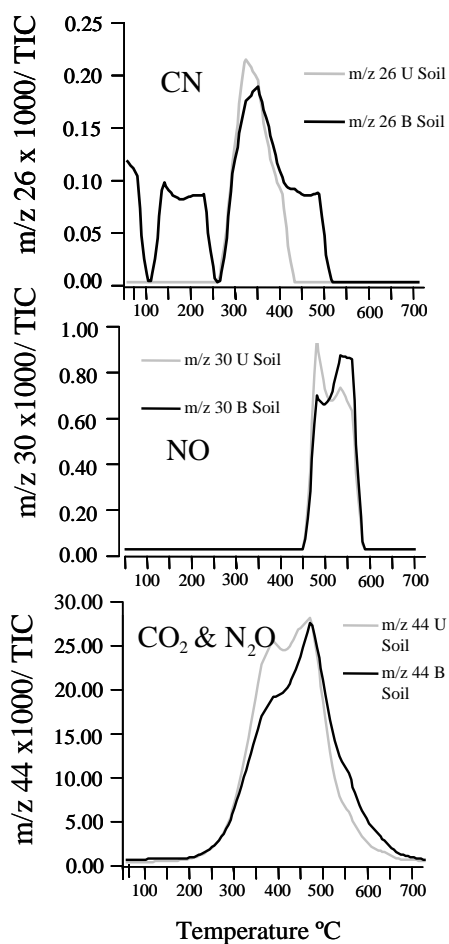


Figura IV.52. Termogramas de pérdida de peso (TG) y curvas (DSC) de la muestra de Alájar. Suelo quemado (CR-Q-03: B) y control CR-C-03: U).

Figura IV.53. Iones seleccionados (m/z 26, 30 and 44) detectados en los gases de evolución del análisis TG (rango 50–700 °C) por espectrometría de masas en suelo quemado (B) y control (U).



También se encuentra mayor abundancia y diversidad de PAHs (Tabla IV.18b) que pueden provenir del BC formado durante la combustión de la biomasa en el incendio (Knicker et al., 2005). En el suelo quemado aparecen series de mononitrilos saturados (*n*-alcanonitrilos) hasta 20 °C que pueden también tener su origen en el incendio a través de procesos de deshidratación seguida por ruptura de los enlaces C–N, que puede acelerarse por oxidación térmica (Derenne et al., 1993). La presencia de piridina y derivados del pirrol entre los productos de pirólisis de los suelos quemados (ver picos 3 y 4 en Tabla IV.18b) confirma la acumulación de carbono heterocíclico en los suelos quemados, fenómeno ya observado en

suelos quemados de ambiente mediterráneo (Knicker et al., 2005). El suelo quemado presenta una reducción de picos derivados de polisacáridos (PS) indicando que la celulosa presente en el suelo fue parcialmente degradada durante el incendio.

La pirólisis secuencial a 600 °C debe mostrar el estado de la fracción de materia orgánica más estable, principalmente BC y otros materiales orgánicos refractarios (ROM). Los cromatogramas muestran claro predominio de compuestos aromáticos inespecíficos (Ar-U), no pudiéndose observar diferencias destacables entre el suelo quemado y control.

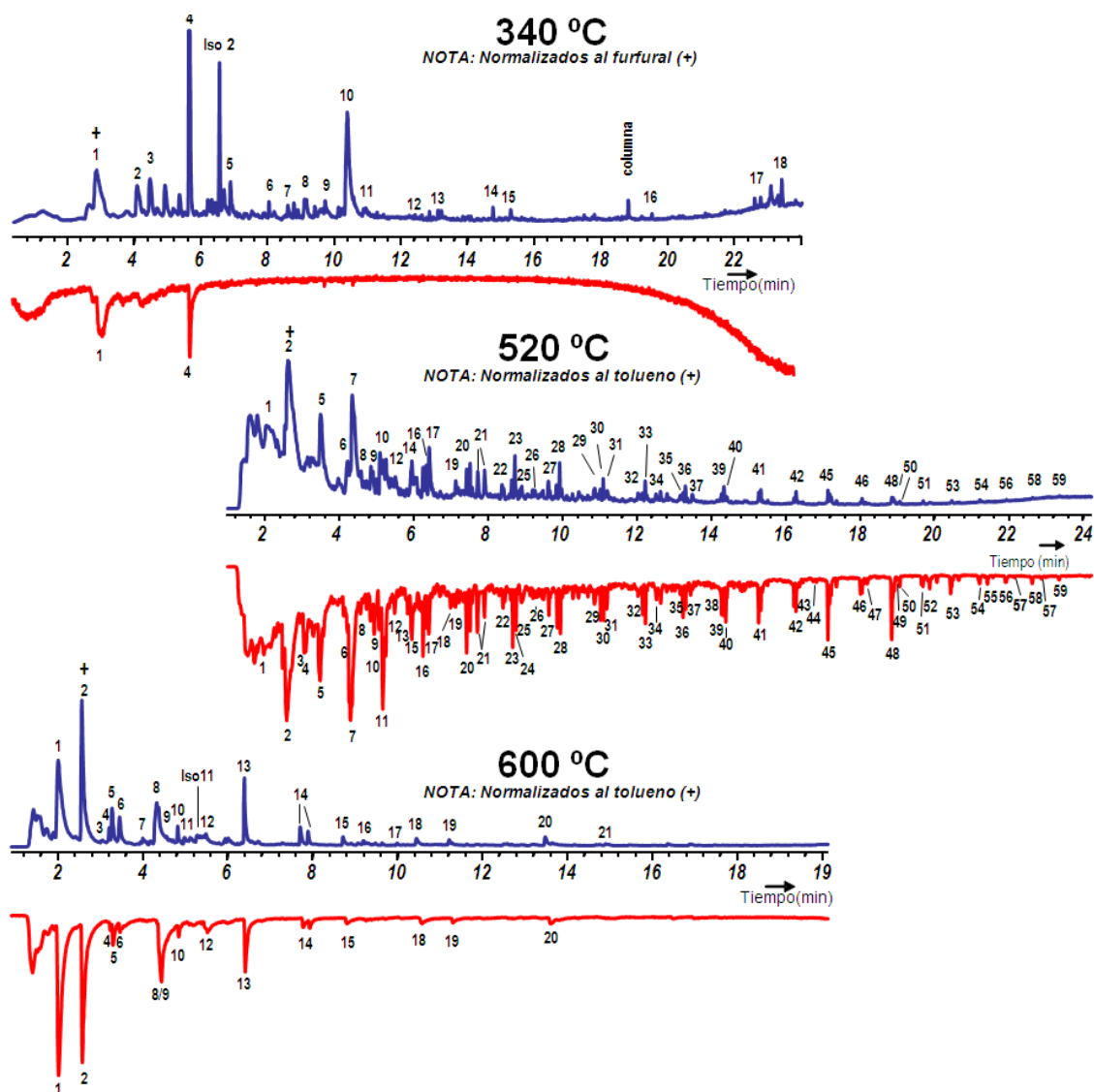


Figura IV.54. Cromatogramas de ión total (TIC) con indicación de los compuestos liberados por desorción-pirólisis secuencial de la muestra de suelo quemado (línea roja) y control (línea azul) de Alájar 2003. Los números sobre las trazas se corresponden con los productos identificados y mostrados en las Tablas IV.18a, IV.18b y IV.18c.

Tabla IV.18a. Compuestos liberados por desorción a 340 °C (1^{er} tratamiento)

Ref.	Compuesto	Origen	C	Q
1	Furfural	PS	x	x
2	Metilfurfural	PS	x	
3	3-metilhidantoina	PS	x	
4	Furanmetanol	PS	x	x
5	Ácido octanoico	FA	x	
6	<i>p</i> -vinilguayacol	LG	x	
7	Ácido decanoico	FA	x	
8	Vanillina	LG	x	
9	Isoeugenol	LG	x	
10	<i>d</i> -alosa	PS	x	
11	Ácido dodecanoico	FA	x	
12	Heptadecano/eno par	ALK	x	
13	Ácido tetradecanoico	FA	x	
14	2-octilfurano	PS	x	
15	Ácido hexadecanoico	FA	x	
16	Pentacosano/eno par	ALK	x	
17	Nonacosano/eno par	ALK	x	
18	Alquilnaftaleno	PAH	x	

PS- Polisacáridos, FA- Ácidos grasos, LG- Ligninas, ALK- Alcanos/enos, U-Ar- Compuestos aromáticos inespecíficos, PAH-Hidrocarburos policíclicos aromáticos

Tabla IV.18b. Compuestos liberados por pirólisis a 520 °C (2^o tratamiento)

Ref.	Compuesto	Origen	C	Q	Ref.	Compuesto	Origen	C	Q
1	Benceno	U-Ar	x	x	31	Fluoreno	PAH	x	x
2	Tolueno	U-Ar	x	x	32	C ₁₀ -alquilbenceno	U-Ar	x	x
3	4-metilpiridina	PR		x	33	Heptadecano/eno par	ALK	x	x
4	3-metil-1 <i>H</i> -pirrol	PR		x	34	Metilfluoreno	PAH	x	x
5	Estireno	U	x	x	35	C ₁₁ -alquilbenceno	U-Ar	x	x
6	1-deceno	ALK	x	x	36	Octadecano/eno par	ALK	x	x
7	Fenol	U-Ar	x	x	37	Antraceno	PAH	x	x
8	1 <i>H</i> -indeno	PS	x	x	38	Hexadecanonitrilo	ALN		x
9	<i>o</i> -cresol	U-Ar	x	x	39	Nonadecano/eno par	ALK	x	x
10	Acetofenona	U-Ar	x	x	40	Heptadecanonitrilo	ALN	x	x
11	3-metilfenol	U-Ar		x	41	Eicosano/eno par	ALK	x	x
12	2-metilbenzofurano	PS	x	x	42	Eneicosano/eno par	ALK	x	x
13	Benzopirrol	PR		x	43	Nonadecanonitrilo	ALN		x
14	1-metil-1 <i>H</i> -indeno	PS	x		44	Pireno	PAH		x
15	1-butinilbenceno	U-Ar		x	45	Docosano/eno par	ALK	x	x
16	Dodecano/eno par	ALK	x	x	46	Tricosano/eno par	ALK	x	x
17	Naftaleno	PAH	x	x	47	C ₁₆ -alquilbenceno	U-Ar		x
18	Bencenpropanonitrilo	U-Ar		x	48	Tetracosano/eno par	ALK	x	x
19	C ₆ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	49	C ₁₇ -alquilbenceno	U-Ar		x
20	Tridecano/eno par	ALK	x	x	50	Ciclotetracosano	ALK	x	x
21	2-metilnaftaleno	PAH	x	x	51	Pentacosano/eno par	ALK	x	x
22	C ₇ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	52	Enecosanitrilo	ALN		x
23	Tetradecano/eno par	ALK	x	x	53	Hexacosano/ene par	ALK	x	x
24	Bifenilo	U-Ar		x	54	Heptacosano	ALK	x	x
25	2-etilnaftaleno	PAH	x	x	55	Docosanitrilo	ALN		x
26	2,6-dimetilnaftaleno	PAH	x	x	56	Octacosano/eno par	ALK	x	x
27	C ₈ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	57	<i>n</i> -alquilbenceno	U-Ar		x
28	Pentadecano/eno par	ALK	x	x	58	Nonacosano	ALK	x	x
29	C ₉ -alquilbenceno	U-Ar	x	x	59	Tricosano	ALK	x	x
30	Hexadecano/eno par	ALK	x	x					

PS- Polisacáridos, FA- Ácidos grasos, LG- Ligninas, ALK- Alcanos/enos, U-Ar- Compuestos aromáticos inespecíficos, PAH-Hidrocarburos policíclicos aromáticos, PR- Péptidos y proteínas, ALN- *n*-Alcanonitrilos

Tabla IV.18c. Compuestos liberados por pirólisis a 600 °C (3^{er} tratamiento)

Ref.	Compuesto	Origen	C	Q
1	Benceno	U-Ar	x	x
2	Tolueno	U-Ar	x	x
3	3-metilpiridina	PR	x	
4	<i>m</i> -xileno	U-Ar	x	x
5	<i>o</i> -xileno	U-Ar	x	x
6	Estireno	U-Ar	x	x
7	1-etil-2-metilbenceno	U-Ar	x	
8	Fenol	U-Ar	x	
9	3-metilpiridazina	U-Ar	x	x
10	Indeno	U-Ar	x	x
11	4-metilfenol	U-Ar	x	
12	2-metilbenzofurano	PS	x	x
13	Naftaleno	PAH	x	x
14	2-metilnaftaleno	PAH	x	x
15	Bifenilo	U-Ar	x	x
16	2,6-dimetilnaftaleno	PAH	x	
17	4-metilbifenilo	U-Ar	x	
18	Dibenzofurano	PS	x	x
19	Fluoreno	PAH	x	x
20	Fenantreno	PAH	x	x
21	1-metilfenantreno	PAH	x	

PS- Polisacáridos, U-Ar- Aromáticos inespecíficos, PAH-Hidrocarburos policíclicos aromáticos

IV.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C EN ESTADO SÓLIDO (CPMAS ^{13}C NMR)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear es una poderosa herramienta analítica para la caracterización estructural de formas de MO macromolecular, ya que permite identificar y cuantificar los diferentes tipos de C o, lo que es igual, la proporción relativa de las diferentes unidades estructurales carbonadas, constituyentes de dichas macromoléculas.

En las últimas décadas, la RMN de ^{13}C ha sido profusamente aplicada en estudios básicos y aplicados sobre el análisis químico-estructural de matrices naturales complejas, incluyendo las diferentes formas de MO de suelos, aguas y sedimentos, dando lugar a una gran abundancia de información bibliográfica (González-Vila et al., 1976; 1983; Wilson, 1981; Preston y Ripmeester, 1982; Hatcher et al., 1983; Preston, 1996; Skjemstad et al., 1997; González et al., 2003; Garcette-Lepecq et al., 2000; Knicker et al., 2003, 2006; Knicker 2010).

La aplicación de la denominada “polarización cruzada” (CP) y “rotación en ángulo mágico” (MAS) a la RMN de ^{13}C en estado sólido, permite obtener espectros de alta resolución con tiempos de adquisición razonables. La CPMAS ^{13}C RMN se encuentra limitada por la menor resolución respecto a la espectroscopía de RMN en solución, pero presenta la gran ventaja, anteriormente señalada, de poderse aplicar al análisis de todo tipo de muestras poco solubles, así como a suelos completos sin necesidad de utilizar protocolos de extracción y fraccionamiento previos. Por otro lado, es de especial interés el hecho de que bajo condiciones de adquisición adecuadas, la RMN de ^{13}C puede ser cuantitativa, mejorando así en gran medida la información aportada por otras espectroscopías, como la FT-IR. Los espectros pueden dividirse en regiones correspondientes a distintos tipos de C o unidades estructurales, y las áreas de esas regiones informan sobre la proporción de estas unidades en la MO macromolecular estudiada. Si bien suelen integrarse intervalos relativamente anchos en el caso de las sustancias macromoleculares, también pueden integrarse las áreas de picos característicos de algunos tipos de C (Knicker et al., 2003, 2006).

Hay que tener en cuenta que deben tomarse precauciones si el suelo presentan alto contenido en átomos paramagnéticos (p.ej. en los óxidos de Fe) o estructuras tipo grafito, como p.ej. hollín o carbones de rango elevado (antracita). En ambos casos, la dinámica de la polarización cruzada se ve afectada y se produce la pérdida selectiva de intensidad de grupos de C específicos. En el primero de los casos el problema puede resolverse eliminando los componentes paramagnéticos con ácidos minerales fuertes (Preston y Newman, 1992; Skjemstad et al., 1994), pero las muestras ricas en estructuras gráficas dan lugar a espectros de CPMAS ^{13}C RMN con información cuantitativa limitada. En nuestro caso, todos los espectros fueron registrados después de un tratamiento rutinario de los suelos con HF, tal como se describe en Gonçalves et al., 2003.

Las cuatro regiones principales que suelen integrarse en los espectros de MO macromolecular corresponden a los siguientes tipos de C: alquílico (0–45 ppm), O/N-alquílico (45–110 ppm), aromático/olefínico (110–160 ppm) y carbonílico/amídicos (160–220 ppm) (González-Vila et al., 1976; Wilson, 1981). También se distinguen e integran en determinados casos las sub-regiones siguientes: C-alquílico móvil (terminal) (0–25 ppm), C-alquílico rígido (25–45 ppm), metoxilos, por ejemplo de ligninas que solapan con C alifático sustituido con N (45–60 ppm), C en los alcoholes primarios y secundarios, éteres y aminas (60–90 ppm), C acetílico en carbohidratos y C cuaternario en taninos condensados (90–110 ppm), C aromático no sustituido o con sustituyentes de tipo alquílico (110–140 ppm), C aromático heterosustituido (140–160 ppm), C carbonílico en ácidos carboxílicos, ésteres y amidas (160–190 ppm) y C carbonílico en aldehidos y cetonas (190–220 ppm) (Wilson, 1987; Preston, 1996). Una importante ventaja de la RMN de ^{13}C es su capacidad para analizar los constituyentes del dominio alifático de los complejos macromoleculares, permitiendo diferenciar entre los grupos alquílicos y las estructuras O-alquílicas, a diferencia de la mayoría de métodos de degradación química (Almendros et al., 2000a).

Las asignaciones de las distintas señales o picos (formas de C) de los espectros de RMN de ^{13}C se presentan en la Tabla IV.19. En la Fig. IV.55 se muestra el espectro de CP-MAS-RMN de ^{13}C de un suelo mineral de uso agrícola tratado con HF (Knicker y Müller, 2006), con indicación de las principales regiones o tipos específicos de átomos de C en los que suele subdividirse. Este espectro puede tomarse como ejemplo típico del espectro de MO compleja y heterogénea presente en matrices ambientales (suelos y sedimentos).

En las Figs. IV.57 a IV.60 se muestran los espectros CPMAS ^{13}C NMR de la MO de los suelos controles y afectados por los incendios estudiados. En el caso concreto de las muestras de Cazorla, sólo se tienen datos del punto 2 de muestreo en el año 2005 porque las muestras del sitio 1, debido a su alto contenido en carbonatos, no pudieron ser tratadas con HF, paso previo imprescindible para los análisis de muestras de suelos completos por RMN.

Los valores de integración de las áreas correspondientes a las principales regiones y sub-regiones de los espectros de CPMAS ^{13}C NMR de los suelos controles y afectados por incendios se presentan en la Tabla IV.20.

Tabla IV.19. Asignaciones estructurales para las principales señales en los espectros de RMN de ^{13}C de MO

Desplazamiento químico (ppm)	Asignaciones	Regiones
220–190	Carbonos de quinonas, cetonas, aldehidos	Carbonil
190–160	Carbonos de carbonilos, carboxilos, ésteres y amidas (péptidos)	
160–140	Carbonos aromáticos sustituidos por grupos funcionales con O ó N, enlaces C-ar -C sustituido a C-alifático excepto CH_3 , subunidades fenólicas y aril-éter de la lignina y taninos	Aromática
140–110	C-ar sustituido por grupos alquílicos y formando puentes C-H; carbonos internos de C-ar condensado, C-ar no sustituido; carbonos en C-ar-H <i>orto</i> a C-ar-O estructuras aromáticas (ligninas, taninos) y olefinas	
110–90	Carbonos anoméricos de polisacáridos	O-Alquílica
90–60	Carbonos alifáticos sustituidos; C sustituidos por OH, O y N en carbohidratos y aminoácidos, éteres alifáticos distintos a grupos metoxi o etoxi	
60–45	Carbonos de los sustituyentes de la lignina, aminoácidos y aminoazúcares	
45–0	Carbonos alifáticos no sustituidos; C en CH_2 en hidrocarburos de cadena larga saturados; C en CH y CH_2 unidos a anillos aromáticos; C en CH_2 en grupos alicíclicos y etilo, C alifático de péptidos, C en CH_3	Alquílica

Car: Carbono aromático

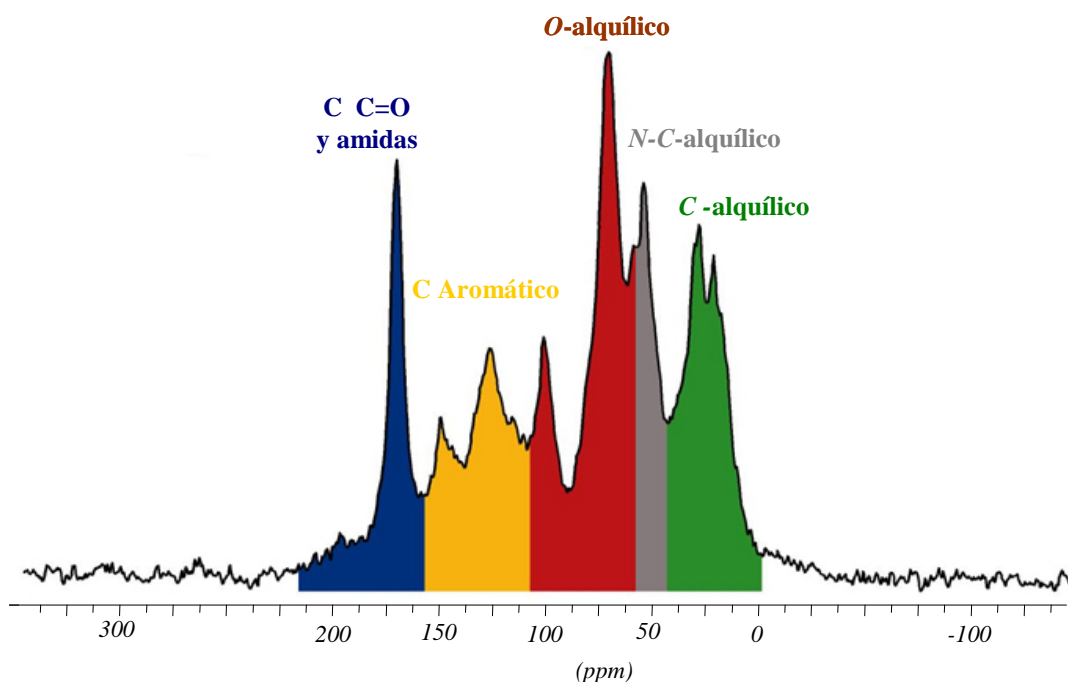


Figura IV.55. Espectro de CPMAS-RMN de ^{13}C de un suelo (Luvisol, horizonte Ap) (modificado según Knicker y Müller, 2006).

La contribución de la región alquílica (0–45 ppm) al C total varía entre el 18 y 32 %. Tan sólo en los espectros de los suelos de la Sierra de Cazorla (Fig. IV.59) se distinguen dentro de esta región subregiones de C alquílico terminal ($-\text{CH}_3$, señales entre 0–15 ppm) y polimetilénico (CH_2 , señales entre 15–45 ppm). El hombro alrededor de 15 ppm en dichos espectros indica una sustancial contribución de grupos CH_3 terminales.

En general, todos los espectros de los suelos en estudio se caracterizan por una señal ancha de C alifático en la región de los C metilénicos. Por su amplitud, esta señal podría solaparse con las producidas por grupos de C terminales, y contener la cadena alifática de aminoácidos y otros ácidos alcanoicos (ácidos grasos), así como las formas de C alifático más resistentes a la biodegradación (Preston, 1996), que provienen probablemente de las ceras epicuticulares y lípidos de reserva, así como de biopolímeros lipídicos de plantas, como la cutina o suberina u otras estructuras macromoleculares más complejas (Nip et al., 1986b)

La contribución de la región *O*-alquílica (45–110 ppm) al C total es muy elevada (varía entre el 24 y el 48 %). Este C proviene de carbohidratos o sus derivados, si bien las cadenas laterales de las estructuras de ligninas también pueden contribuir a la intensidad de la señal en este intervalo. La señal predominante se encuentra en el intervalo 60–90 ppm (13–30 %), pero también se observan señales entre 90–110 ppm (6–10 %) (C anomérico de carbohidratos, o bien de taninos condensados), y otra señal entre 45–60 ppm (5–11 %), donde se solapa el C de los grupos metoxilo de las ligninas y los grupos amino de los aminoácidos.

La región aromática (110–160 ppm) representa también un elevado porcentaje del total de la intensidad de la señal de ^{13}C (del área total del espectro) en las muestras en estudio, con valores comprendidos entre el 17 y el 37 %. Está formada por tres subregiones, correspondientes a C aromático no sustituido, C sustituido por grupos alquílicos y C heterosustituido. La subregión más importante incluye la señal entre 110–140 ppm, con un 13–25 % del C aromático, donde aparece el C1 alquílico sustituido, en tanto que la subregión entre 145–150 ppm, donde aparece la señal de los derivados de la lignina (guayacilo y siringilo), sólo representa el 4 % del C aromático.

Por último, la región carbonílica (160–220 ppm) es la zona de menor intensidad en los espectros, variando entre el 7 y 18 % del C total. En ella se detectan las señales provenientes de los ésteres, las amidas, los aldehidos y las cetonas.

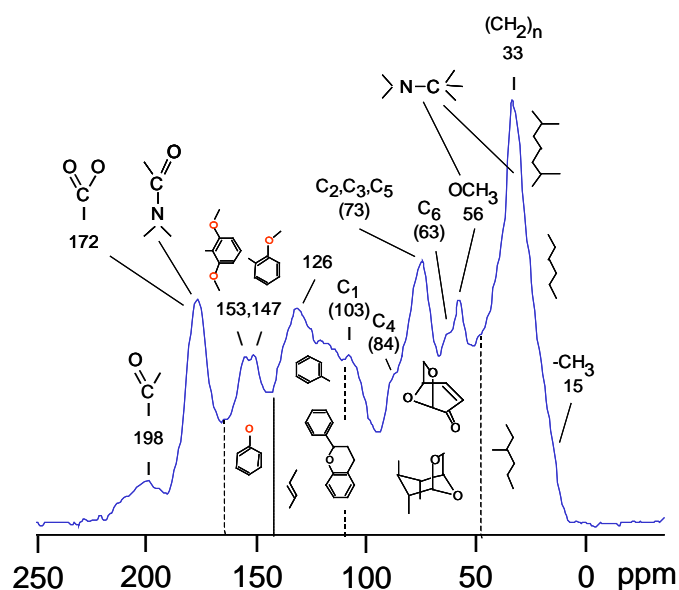


Figura IV.56. Ejemplo de espectro de RMN de ^{13}C de ácido húmico de suelo (Ortieutric Cambisol) mediterráneo bajo bosque de pino.

El análisis comparativo de los espectros de ^{13}C RMN de los suelos controles y quemados, y particularmente los datos de cuantificación de la Tabla IV.20 permiten observar algunas diferencias significativas entre ambos grupos de muestras, que se manifiestan con mayor o menor claridad en los diferentes escenarios estudiados. Así, se observa que en la mayoría de los suelos quemados se produce un incremento en la aromaticidad de la materia orgánica a expensas de la mitad alifática, medida por el aumento de las señales en la región aromática (110–160 ppm), a expensas de las señales *O*- y *N*-alquil y alquil (0–110 ppm). Esta tendencia es particularmente acusada en los suelos de las sierras de Aracena (Castaño del Robledo – Alájar) y San Cristóbal (CR-C vs CR-Q, SC-C vs SC-Q, Figs. IV.57 y IV.58, Tabla IV.20) y en los muestreos de la Sierra de Aznalcóllar (AZ-C vs AZ-Q, Fig. IV.60, Tabla IV.20). En los casos del muestreo del 2005 en la Sierra de San Cristóbal (SC-C-05 vs SC-Q-05, Fig. IV.58, Tabla IV.20) y en los suelos de la Sierra de Cazorla (CA-C vs CA-Q, Figs. IV.59, Tabla IV.20) las diferencias entre los suelos controles y quemados en lo que respecta a esta tendencia apenas son reconocibles. No obstante, el comportamiento más generalizado parece indicar que la acción del fuego provoca cambios en la MO ya existente y sugiere la aparición de nuevas formas de C más resistentes a la degradación, a expensas de la pérdida de las formas más lábiles de MO. Aún así, estudios recientes de respirometría parecen indicar que esas nuevas formas de C (BC) son menos refractarias de lo que se ha supuesto siempre (Hilscher y Knicker, 2011).

Los resultados obtenidos se corroboran si analizamos la relación entre la intensidad de las regiones alquílicas y *O*-alquílicas y la región aromática, de manera que los cocientes Al/Ar y *O*-Al/Ar siempre tenderán a ser menores en los suelos afectados por el incendio, frente a los

suelos controles, tal y como se muestra en la Tabla IV.20 para la mayoría de los casos estudiados.

Los cocientes Al/Ar y *O*-Al/Ar son indicadores de la acumulación de formas alteradas de lignina, mientras que la relación *O*-Al/Al es indicadora de la biodegradación preferente de carbohidratos con respecto a las biomacromoléculas lipídicas (Almendros et al., 2005), así como la condensación de estructuras alquílicas a las sustancias húmicas (Baldock et al., 1997). De esta manera, la proporción de carbonos *O*-alquilo/alquilo siempre es menor en los suelos quemados con respecto al suelo original. La razón C alquilo/C carboxilo puede dar una idea sobre la longitud media de las cadenas alifáticas. Entre 2 y 3 es típica para aminoácidos. Si es superior a 3 puede pensarse debido a contribuciones de C alquílico resistente (p.ej., cutinas, suberinas), normalmente sobre-estimado.

Tabla IV.20. Valores de integración (%) de las señales en los espectros de RMN ¹³C en estado sólido, correspondientes a diferentes formas de C de los suelos estudiados

SUELO	Región Carbonilo		Región Aromática		Región O-Alquílica			Región Alquílica	O-Al / Al	Al / Ar	O-Al / Ar
	245–185	185–160	160–140	140–110	110–90	90–60	60–45	45–0			
CR-C-03	5,9	11,6	10,9	18,00	9,9	16,8	7,9	18,9	1,8	0,6	1,2
CR-Q-03	2,8	9,3	11,9	24,6	9,2	16,7	7,8	17,7	1,9	0,5	0,9
CR-C-05	2,1	5,7	4,9	16,2	7,8	29,2	10,3	23,8	2,0	1,1	2,2
CR-Q-05	2,6	7,0	5,7	14,7	8,2	25,6	8,9	27,2	1,6	1,3	2,1
SC-C-03	3,6	8,2	8,1	13,4	8,9	26,0	7,8	23,8	1,8	1,1	2,0
SC-Q-03	4,9	10,9	13,4	23,8	7,0	12,6	4,6	22,7	1,1	0,6	0,6
SC-C-05	1,4	5,3	5,9	14,2	10,0	30,1	7,7	25,4	1,9	1,3	2,4
SC-Q-05	2,0	6,7	4,9	12,8	8,6	26,8	9,2	28,9	1,5	1,6	2,5
CA-C2-05	4,9	6,5	4,5	12,7	7,2	29,1	9,9	25,2	1,8	1,5	2,7
CA-Q2-05	2,3	7,9	4,4	13,4	7,9	26,6	10,8	26,6	1,7	1,5	2,5
AZ-C-05	2,7	6,5	4,7	13,8	7,1	26,7	9,0	29,4	1,5	1,6	2,3
AZ-Q1-05	2,2	6,3	5,0	16,6	8,1	27,2	9,7	25,0	1,8	1,2	2,1
AZ-Q2-05	2,1	7,1	4,3	15,1	6,4	23,9	8,7	32,4	1,2	1,7	2,0
AZ-Q3-05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
AZ-C-06	2,5	7,7	3,7	12,9	7,9	29,3	9,9	26,2	1,8	1,6	2,8
AZ-Q1-06	2,2	7,2	5,4	20,5	8,5	26,6	8,3	21,3	2,0	0,8	1,7
AZ-Q2-06	2,6	8,2	6,9	19,4	7,2	19,7	7,0	28,9	1,2	1,1	1,3
AZ-Q3-06	3,2	8,6	5,9	18,6	6,7	21,7	8,8	26,5	1,4	1,1	1,5

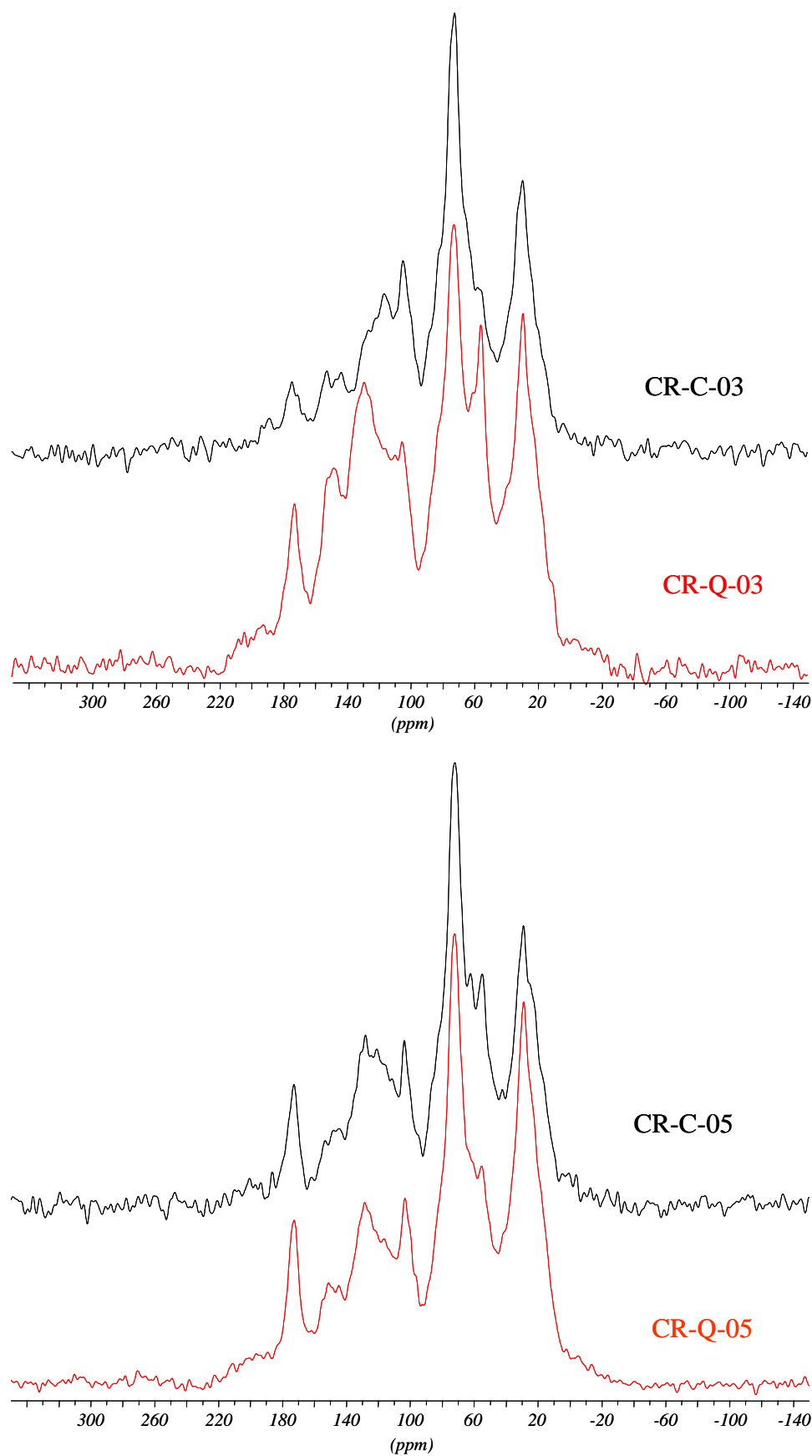


Figura IV.57. Espectros de RMN de ^{13}C del suelo control y el suelo afectado por el incendio de El Castaño del Robledo–Alájar, muestra de suelo recogida en 2005, 0–10 cm, pre-tratada con HF previo al estudio por RMN.

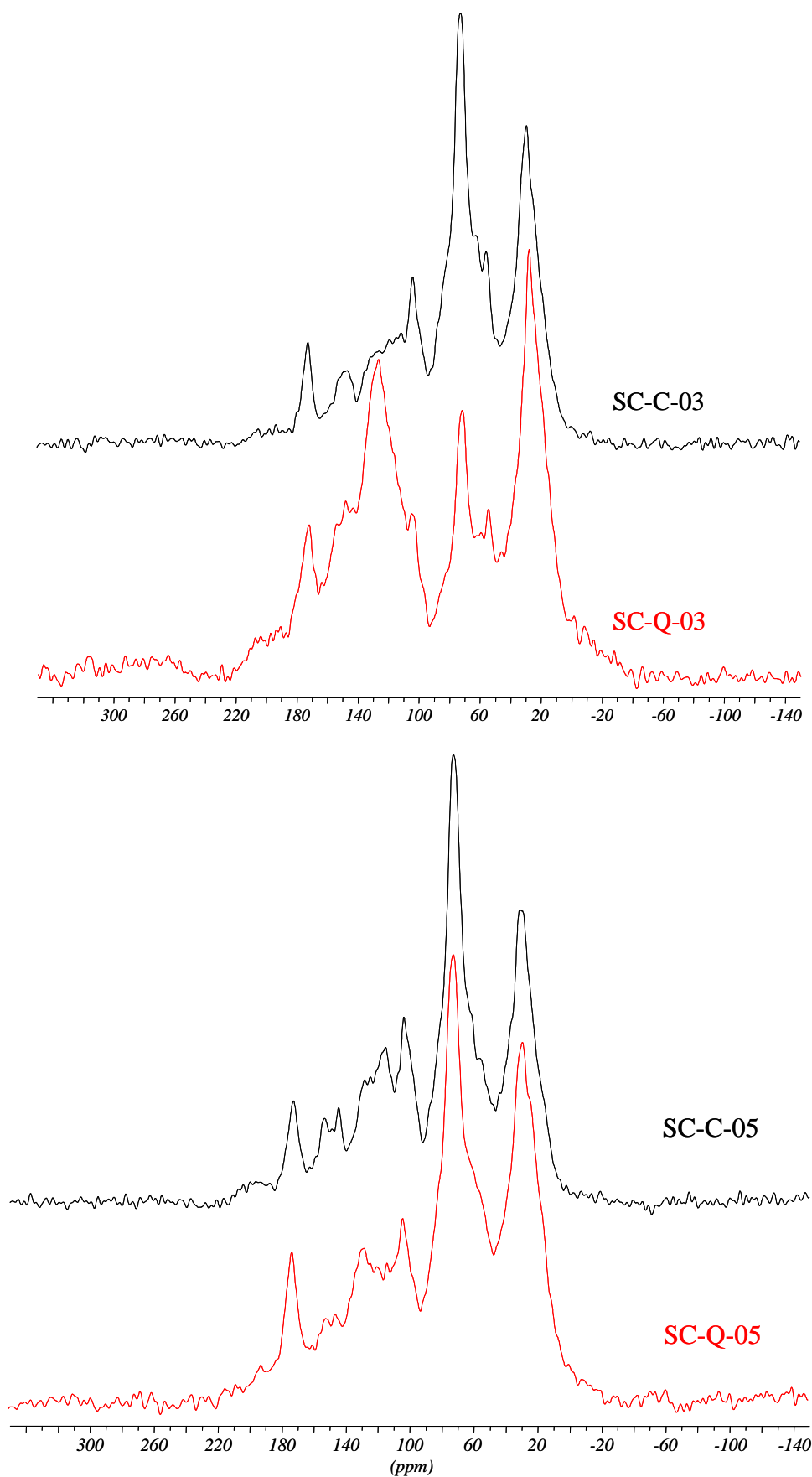


Figura IV.58. Espectros de RMN de ^{13}C del suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de San Cristóbal–Nerva, muestra de suelo recogida en 2005, 0–10 cm, pre-tratada con HF previo al estudio por RMN.

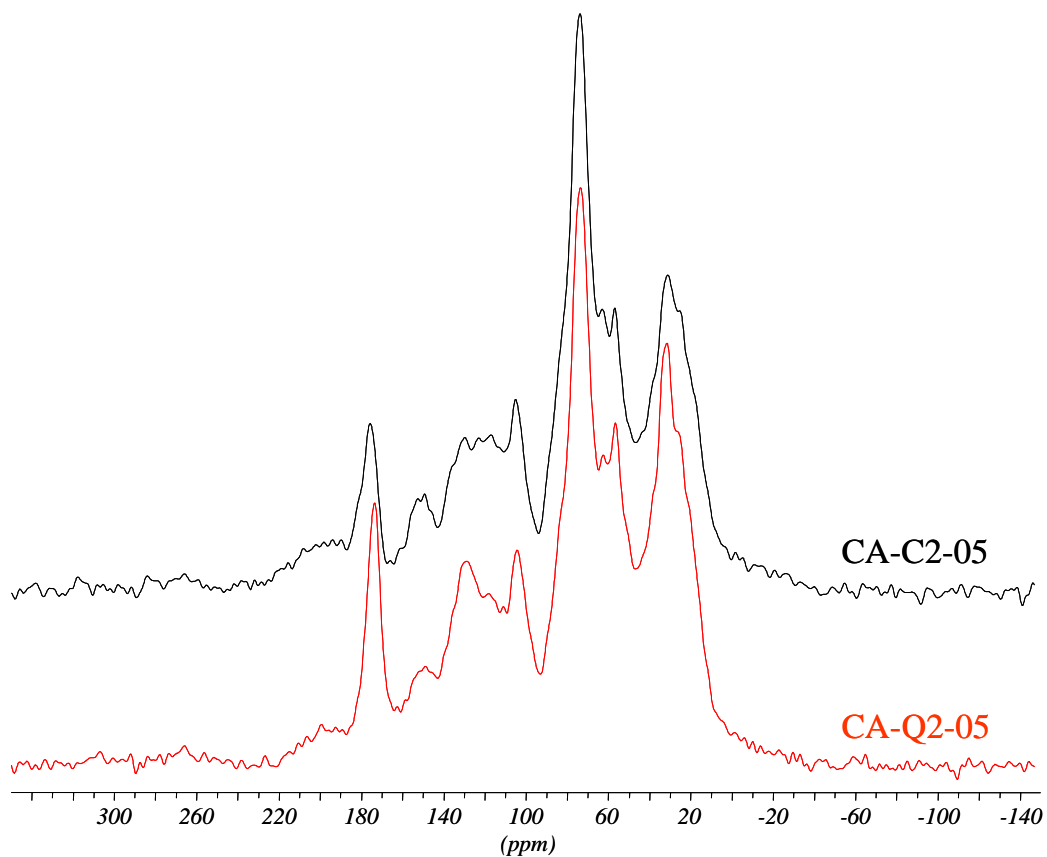
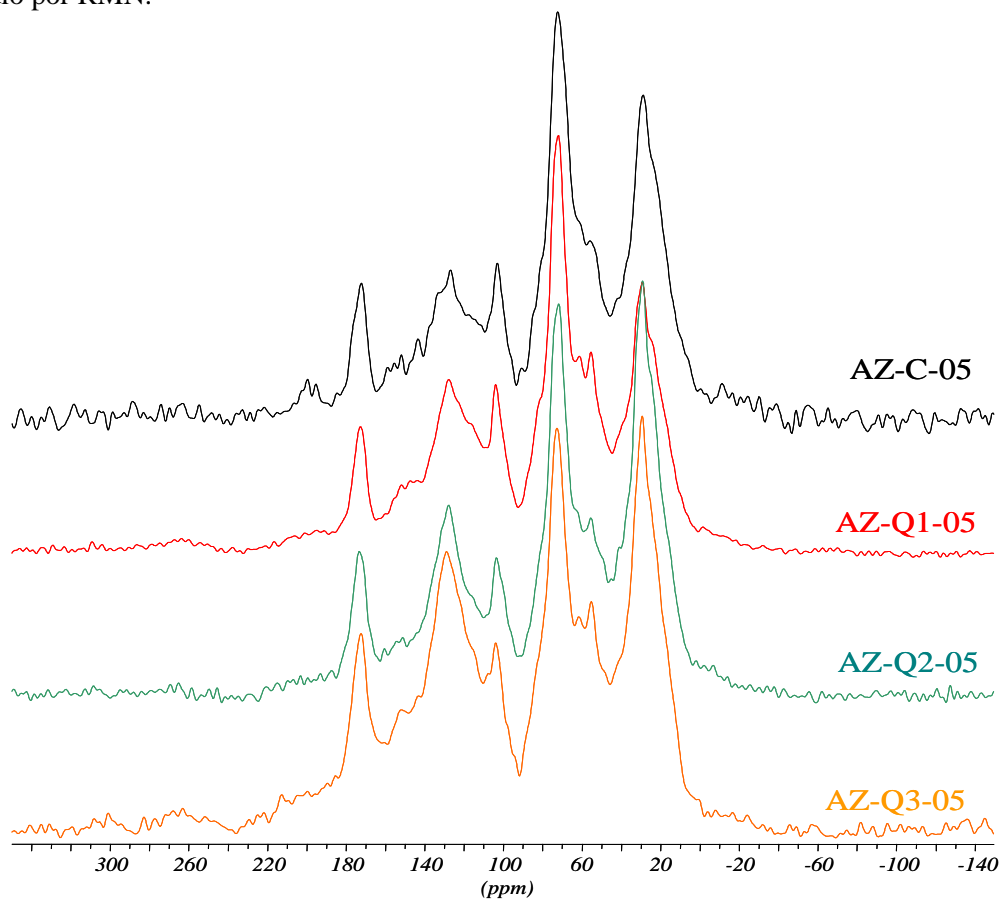


Figura IV.59. Espectros de RMN de ^{13}C del suelo control y el suelo afectado por el incendio de la Sierra de Cazorla, muestra de suelo recogida en 2005, 0–10 cm, pre-tratada con HF previo al estudio por RMN.



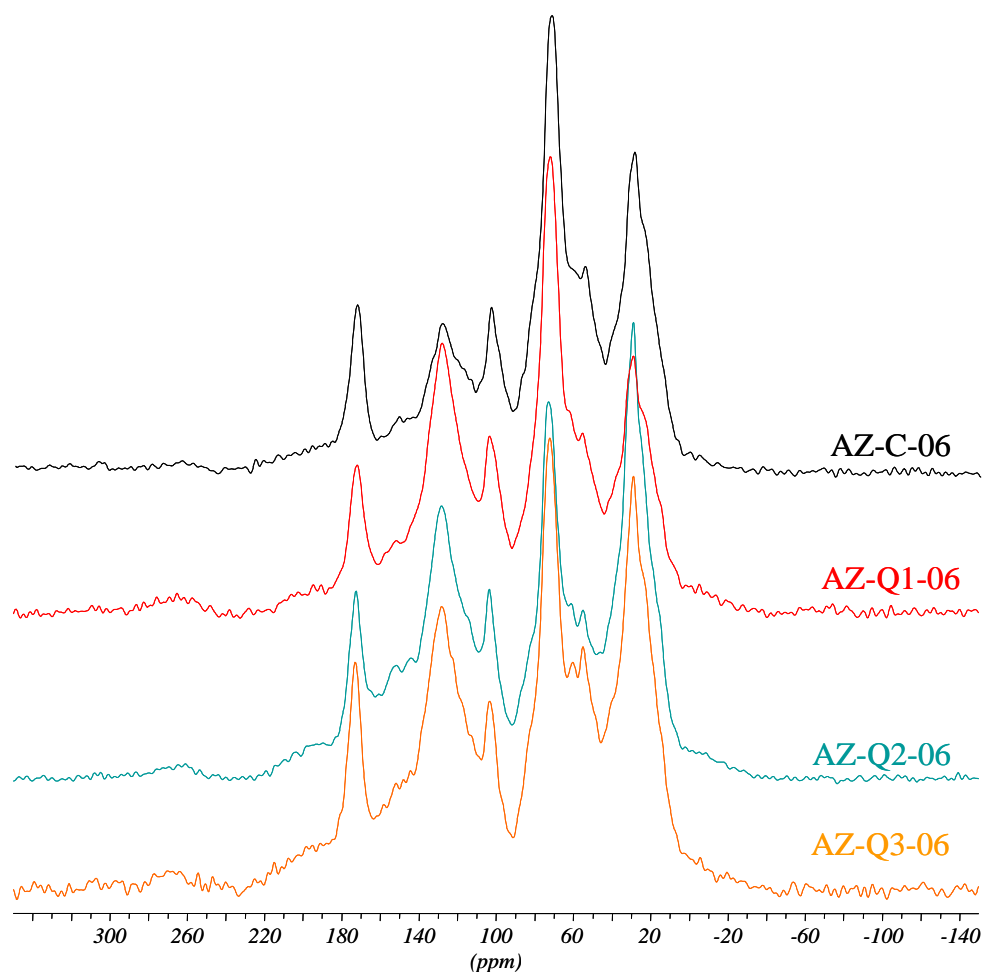


Figura IV.60. Espectros de RMN de ^{13}C del suelo control y los suelos afectados por el incendio de la Sierra de Aznalcóllar, muestras de suelo recogidas en 2005 y 2006, 0–10 cm, pre-tratadas con HF previo al estudio por RMN.

Para estudiar el N en la fracción orgánica del suelo puede aplicarse la RMN de ^{15}N en estado sólido (Knicker, 2004). Debido a la baja abundancia en los suelos del isótopo ^{15}N , la sensibilidad de la RMN de ^{15}N es aproximadamente 50 veces más baja que la de ^{13}C . En estudios comparados de suelos afectados y no afectados por incendios, se ha visto que en suelos no afectados por incendios casi todo el N orgánico se encuentra en estructuras tipo peptídico, mientras que en suelos afectados por el fuego la funcionalidad del N cambia a formas heterocíclicas que se forman debido al calentamiento de material nitrogenado (Almendros et al., 2003). Como ejemplo típico de los resultados obtenidos mediante RMN, en la Fig. IV.61 se muestra un ejemplo de espectro de ^{13}C y otro de ^{15}N en este caso correspondientes a muestras de Aznalcóllar (Knicker et al, 2004).

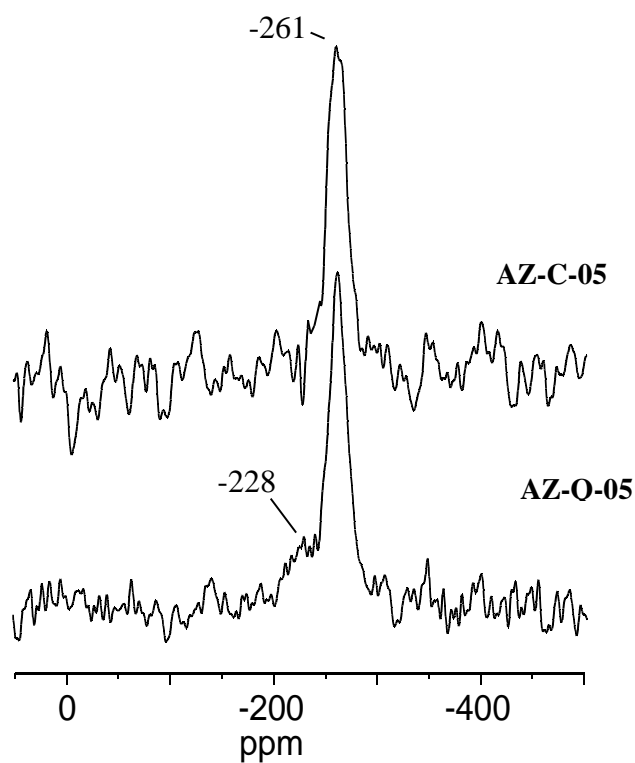


Figura IV.61. Ejemplo de espectro de RMN de ^{15}N de los suelos de la Sierra de Aznalcóllar (Knicker et al., 2004)

El espectro de RMN de ^{15}N del suelo afectado por el incendio, muestra una señal en la región correspondiente a las formas de N de tipo pirrólico (-228), que no se detecta en el caso del suelo control. No obstante, la intensa señal detectada alrededor de -60 ppm en el suelo quemado, demuestra que también en el suelo afectado por el incendio, el N en forma de amida es el que domina la fracción orgánica de N.

IV.3. THE EFFECT OF FIRE IN THE LIPID COMPOSITION OF FOREST SOILS FROM SOUTHERN SPAIN. MOLECULAR DESCRIPTORS OF THE EFFECT OF FIRE ON SOIL ORGANIC MATTER

Wildfires as well as management practices based in the application of fire i.e. prescribed burnings of brushwood or crop residues are likely to affect the quality and quantity of soil organic matter (SOM) pools. This research focuses in the study of the soil lipid composition; a labile SOM fraction prone to rapid and significant burning-induced alteration. Samples from a variety of Mediterranean ecosystems affected by medium or high-intensity wildfires as well as fire-unaffected soils from the corresponding neighbouring sites, with the same pedological and physiographical characteristics were studied. Derivatized neutral and acid soil lipid sub-fractions were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In particular significant differences were found in the distribution patterns of alkyl compounds (alkanes, fatty acids...). In fact, fire had an effect in decreasing the natural odd-to-even carbon preference number of *n*-alkane series in soils and shortening the chain length of the homologues series, suggesting thermal breakdowns. Fatty acids (FA) distribution was particularly informative about soil status and soil recovery after the fire event; the ratio between short chain (< C₂₀) / long chain fatty acids (burnt vs. unburnt soils (pFA) was found responsive to the time elapsed after the fire event, and therefore could be used as marker for soil recovery after wildfires. Evidence for the occurrence of oxidative cleavage reactions of fatty acids was also detected in fire-affected soils.

As indicated in previous chapters, every year forest wildfires contribute to the destruction of Mediterranean and Atlantic ecosystems in the Iberian Peninsula. Mediterranean forest became highly vulnerable to fire during the dry summer months where temperatures often exceed 40 °C (Moreno and Oechel, 1995). Wildfires are considered the main disturbance in the Mediterranean basin (Trabaud, 1984; Naveh, 1990; Barberó et al, 1998).

Fire-mediated destruction of Mediterranean and Atlantic ecosystems is in part caused by the in-depth transformation of physical, chemical and biological soil characteristics associated to qualitative and quantitative changes in the most functional fraction of soil such is organic matter (OM) (Banthus et al. 1993; Vázquez et al. 1993; Pietikäinen and Fritze 1995; González-Pérez et al., 2004). These changes may negatively affect soils' health and quality, favouring the occurrence of erosive processes and the loss of a non renewable natural resource such is the soil (Arias et al., 2005; González-Pérez et al., 2008).

However, the assessment of the effects of forest fires on SOM is one of the most complex subjects in the systematic research of environmental impacts (Viro et al., 1974). On the one hand, the extent and duration of these effects depend firstly upon fire severity, which, in turn, is controlled by many environmental factors, such are the amount, nature, and moisture of vegetation, air temperature and soil humidity, wind speed, and topography of the site (Certini,

2005). On the other hand, SOM is a heterogeneous and chemically complex soil component that include a variety of organic forms (from labile to refractory materials), and finally, many fire-induced changes are not caused directly by burning (González-Vila and Almendros, 2004).

As a consequence of fire, a series of new C and N compounds, including water-repellent substances, are produced and thermal modifications of the previously existing C forms also occurs in burned soils (De Bano et al., 1970; Savage, 1974; Giovannini and Lucchesi, 1983; Almendros et al., 1984a; Knicker et al., 2005). These changes lead to the formation of substances with weak colloidal properties and enhanced resistance to chemical and biological degradation (Doerr et al., 1996, 2000; Almendros et al., 1990, 1992; Knicker et al., 1996; 2005). Fire also affects soil lipid composition; a labile SOM fraction prone to rapid and significant burning induced alterations.

The soil free lipid represents a diverse group of hydrophobic substances ranging from simple compounds such as fatty acids, to more complex substances such as sterols, terpenes, polynuclear hydrocarbons, chlorophylls, fats, waxes, and resins. They play an important role in several soil physical properties and may contain a series of diagnostic markers for source apportionment and turnover rate determinations (Kögel-Knabner, 2002). Some lipids are physiologically active substances such as inhibitors or plant growth promoting factors. Waxes and similar materials could be mostly responsible for the water-repellent condition of certain soils (Dinel et al., 1990; Stevenson, 1994). Thus, among the different SOM fractions, it is recognized that lipids play a key role in important biogeochemical soil processes, and also in the relationship between plants and their ecological environments (Amblès et al., 1989; Farrimond and Flanagan, 1996; Bull et al., 2000; Quénea et al., 2004).

Hence, one of the main objectives of this work is to study the effects of fire in the lipid composition of soils from Southern Spain and the identification of biogeochemical markers surrogated to the recovery of soils affected by forest fires.

With this purpose, different soil types affected by fires during the past 10 years under different vegetation, and nearby control soils with the same physiographic characteristics and no recent history of forest fires were studied.

The soils under study have been deeply described in previous chapters but in the following paragraphs there is a summary of the main characteristics.

The first sample set (burnt (B) and unburnt (U) soils) was obtained in the Sierra de Alájar (Huelva, Spain), the soil was a Dystric Cambisol formed on schists (ISSS Working Group, 2006) under a continental Mediterranean forest of chestnut (*Castanea sativa*). A very intense wildfire occurred approximately 4 years before the first sampling (April 2003). In order to monitor the evolution of the parameters under study, samples were also collected in December 2005, September 2006 and February 2008.

A second sample set was collected from a site close to Nerva (Huelva, Spain) in April 2003. The soil was a Dystric Xerorthent formed on schist (ISSS Working Group, 2006) under *Pinus pinea* forest affected by fire in August 2000. Samples were also taken in the same area in December 2005, September 2006 and February 2008.

Another sample set (CA-B1 and CA-U1) was taken in Sierra de Cazorla, Segura y las Villas (Jaén, Spain) from a Rendollic Xerochrept formed on loess (ISSS Working Group, 2006) under *Pinus pinea* forest. An intense fire event occurred in August 2005 and the fire-affected and fire-unaffected soils were collected in September 2005, October 2006, January 2007 and September 2008.

The fourth study area is located in the Sierra de Aznalcóllar, within Seville's "Sierra Norte" (Spain). The soils are Dystric Cambisols formed on schists (ISSS Working Group, 2006) developed under a typical Mediterranean *Quercus* forest (*Quercus suber*), accompanied by *Pinus pinea* and a dense and abundant Mediterranean bush vegetation (Ericaceae, Cistaceae, Lamiaceae, Fabaceae). For this sampling site, the burnt soils were collected in three different sites (AZ-B1, AZ-B2 and AZ-B3). Samples AZ-B1 and AZ-B2 were affected by forest fires in Summer 1997 and in July 2004. Sample AZ-B3 was affected only by the fire in July 2004. Again, a reference fire-unaffected soil sample was collected from a nearby location (AZ-U). Sampling was carried out in November 2005, June 2006 and February 2008.

Differences in lipid composition between fire-unaffected and affected soils were assessed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). In general the main differences were found in the distribution patterns of alkyl compounds.

Figures IV.62 to IV.73 show some examples of the distribution pattern of *n*-alkanes, *n*-alkanols and *n*-fatty acids respectively. Almost in all instances an accumulation of low molecular weight homologues was observed in fire-affected soils suggesting the occurrence of thermal breakdowns and cracking of long chain molecules (González Pérez et al., 2008).

A bimodal homologous series of C₁₄ – C₃₃ *n*-alkanes with maxima at C₁₉ or C₂₁ and C₂₉ was observed in all the samples but, in general, enrichment in homologues of low molecular weight was observed in burnt soils. The ratio between short-chain alkanes and long-chain alkanes ($\sum C_{14}-C_{24} / \sum C_{25}-C_{33}$) is shown in Table IV.21.

The relative value of short-chain / long-chain ratio between burnt and control soils could be a good marker of soil recovery and values will tend to one when the soil is fully restored with time after fire. This tendency is more apparent in Alájar and Nerva, where the fire event occurred in 1999 and 2000 respectively, whereas this tendency is not patent in soils with a more recent fire history, where *n*-alkanes series are strongly affected by litter from stressed/senescent vegetation that usually occurs after a forest fire.

It is also recognized that fire decreases the carbon preference number of *n*-alkanes (Almendros et al., 1988, González-Pérez et al., 2008). The normal dominance of odd-C number

alkanes tends to decrease with respect to the even-C numbered homologues. Again, here we applied the ratio odd C- homologues vs even C-homologues (Σ C-odd / Σ C-even) as marker for the recovery of soil after wildfires. The behavior of this marker, when applied to our soils, tends towards one in all soils but in Cazorla. However, in the Cazorla soil, an increase in total organic carbon (TOC) from 3,2 to 7,9 % was observed after the passage of fire. This is most probably due to the incorporation of plant biomass with a normal dominance of odd carbon number alkane chains and may be affecting the Σ C-odd / Σ C-even ratio.

When present, a homologous bimodal series of $C_{14} - C_{33}$ *n*-alkanols with maxima at C_{16} and C_{25} was observed. The distribution of saturated *n*-alkanols series shows a similar behaviour as that observed for the saturated *n*-alkanes (Table IV.22).

The analysis of fatty acids (FA) distribution was particularly informative about soil status and recovery after the fire event. Soil FAs originate mainly from plant residues and soil microorganisms. Usually, short-chain FAs originate from microorganisms whereas medium and long-chain FAs originate from vascular plants. The observed FAs distribution indicates a major contribution of higher plant components; even-carbon numbered fatty acids with strong C_{16} maximum are typical plant markers (Kolattukudy et al., 1976). Degradation of the even-C fatty acids results in the formation of some odd-C-numbered acids through oxidation and chain shortening.

Saturated fatty acid bimodal series were detected in the range $C_{12}-C_{30}$ with a sharp first maximum at C_{16} and a second one at C_{22} , indicating a strong contribution by epicuticular waxes from vascular plants. The ratio short-chain / long-chain fatty acids between burnt and unburnt soils (pFA) is found responsive to the time elapsed after the fire event and therefore it could be used as marker for soil recovery after wildfires. In the studied pair of samples (10 burnt and unburnt pairs), this ratio show a tendency to one *c.* four years after the fire event (Table IV.23, Figure IV.74).

Unsaturated fatty acids (mainly FAs $C_{16:1}$ and $C_{18:1}$) were detected in all samples as component of the lipid fraction of the SOM. The ratio between the unsaturated FA with 18 C atoms ($C_{18:1}$) and 16 C atoms ($C_{16:1}$) is consistently reduced after the passage of fire, with values of $1,30 \pm 0,43$ for burnt soils and $2,71 \pm 1,40$ for the control soils (Table IV.23). This could be reflecting the occurrence of oxidative scission reactions of oleic acid in the presence of ozone (Metzger and Bornscheuer, 2006) in soils during a wildfire.

Figure IV.62. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Alájar 2003 a) *n*-alkanes b) *n*-alkanols c) *n*-fatty acids

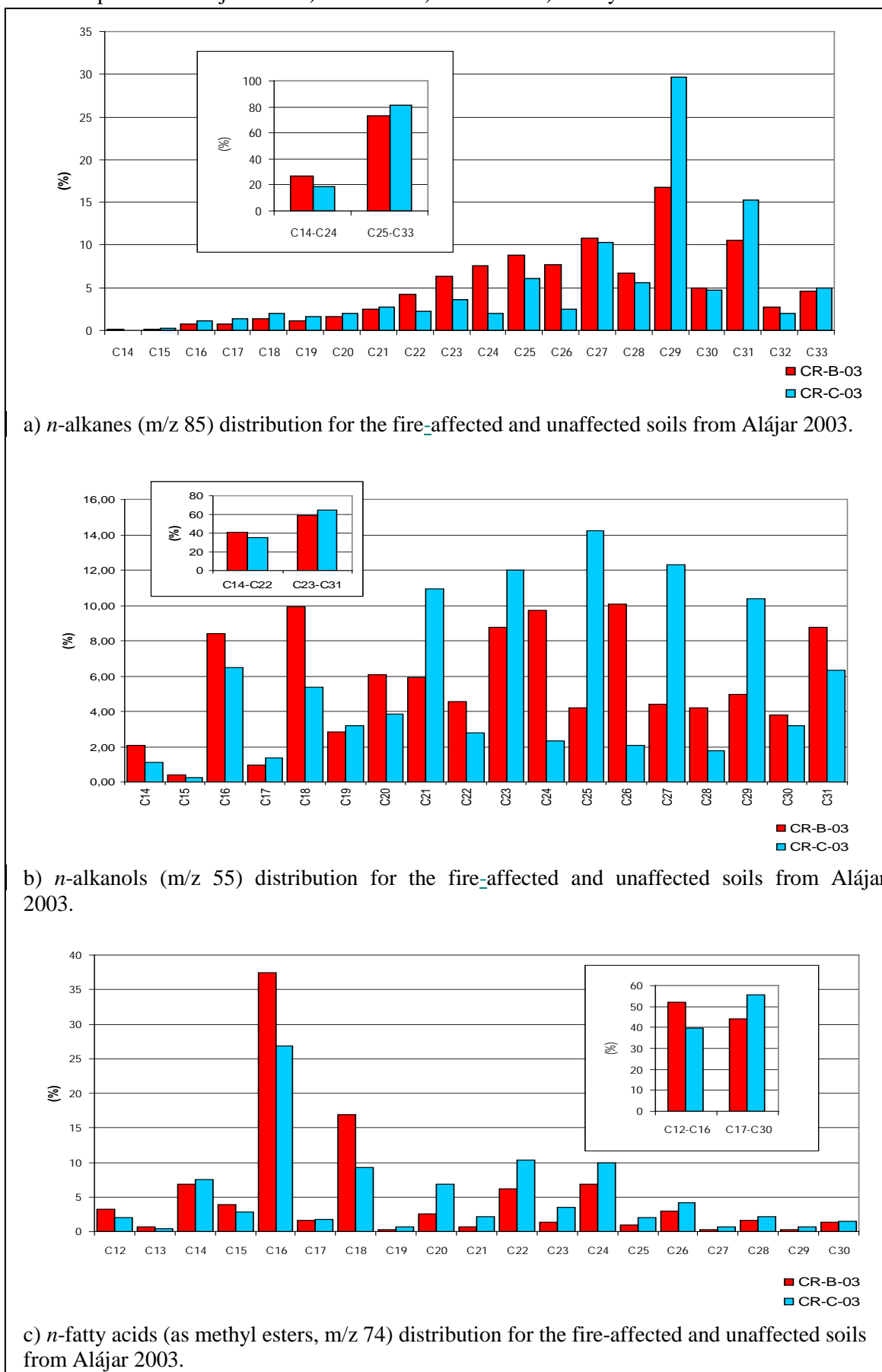


Figure IV.63. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Alájar 2005 a) *n*-alkanes b) *n*-alkanols c) *n*-fatty acids.

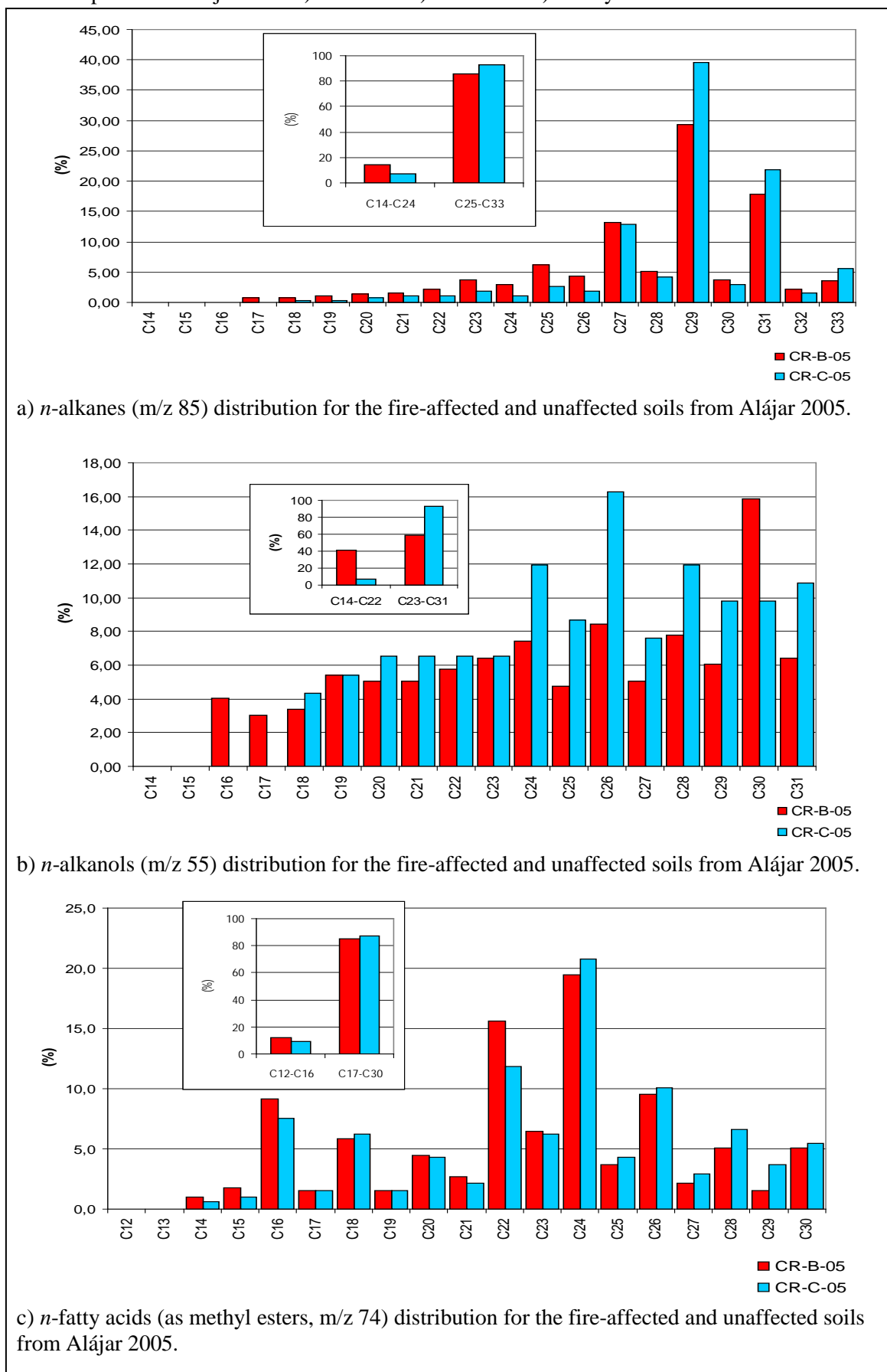


Figure IV.64. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Alájar 2006 a) *n*-alkanes b) *n*-alkanols c) *n*-fatty acids.

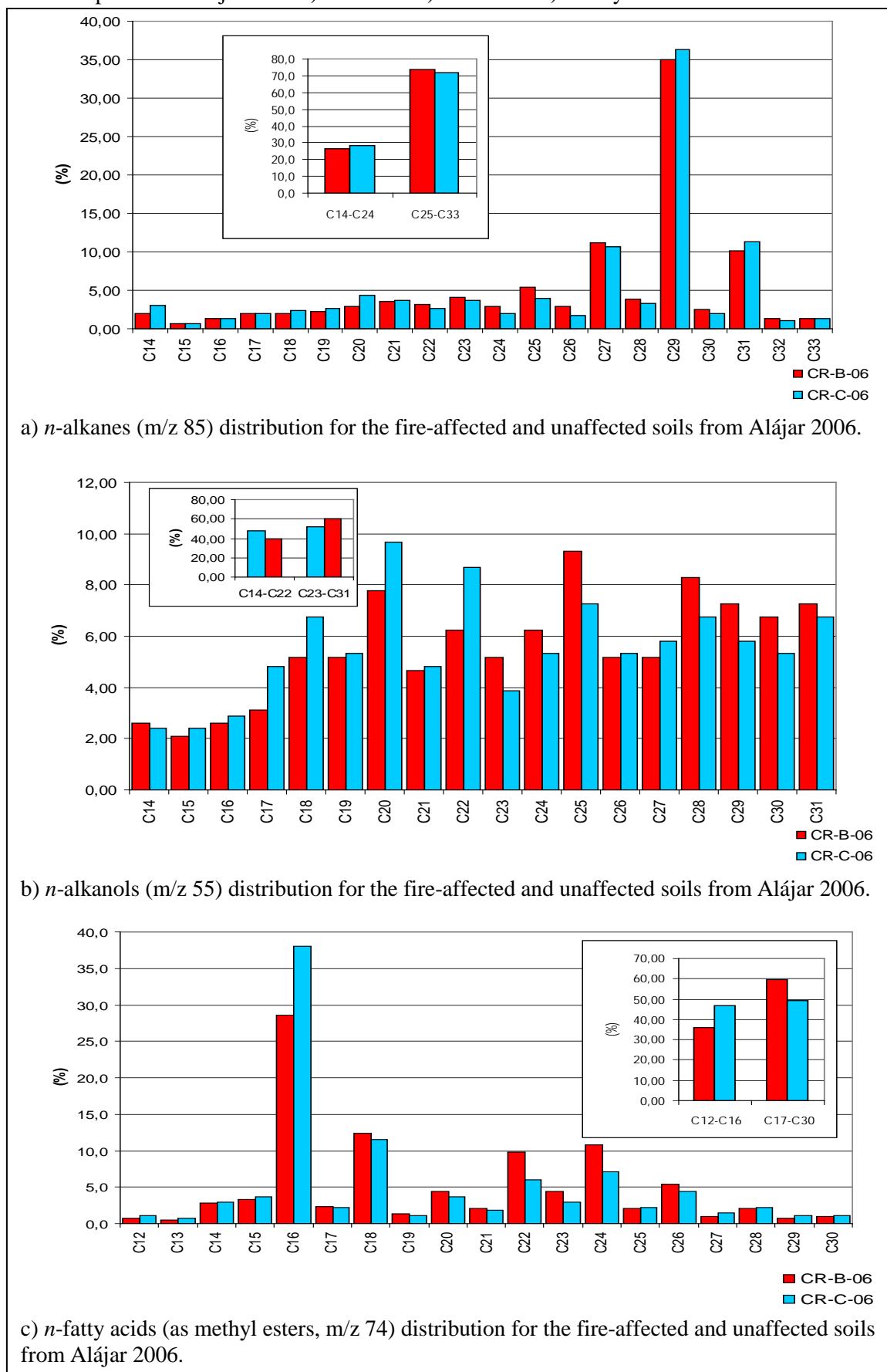


Figure IV.65. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Alájar 2008 a) *n*-alkanes b) *n*-fatty acids.

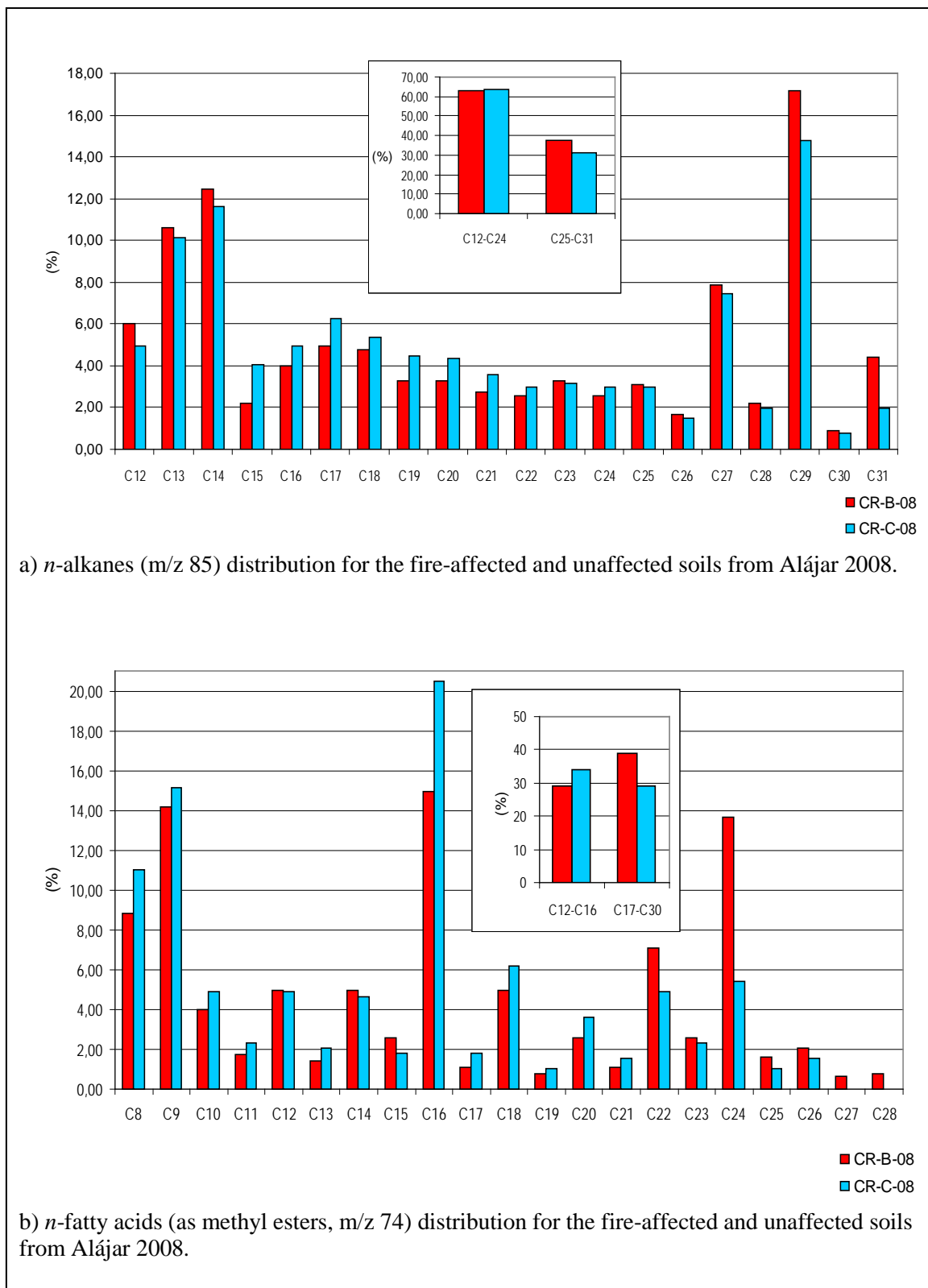


Figure IV.66. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Nerva 2003 a) *n*-alkanes b) *n*-alkanols

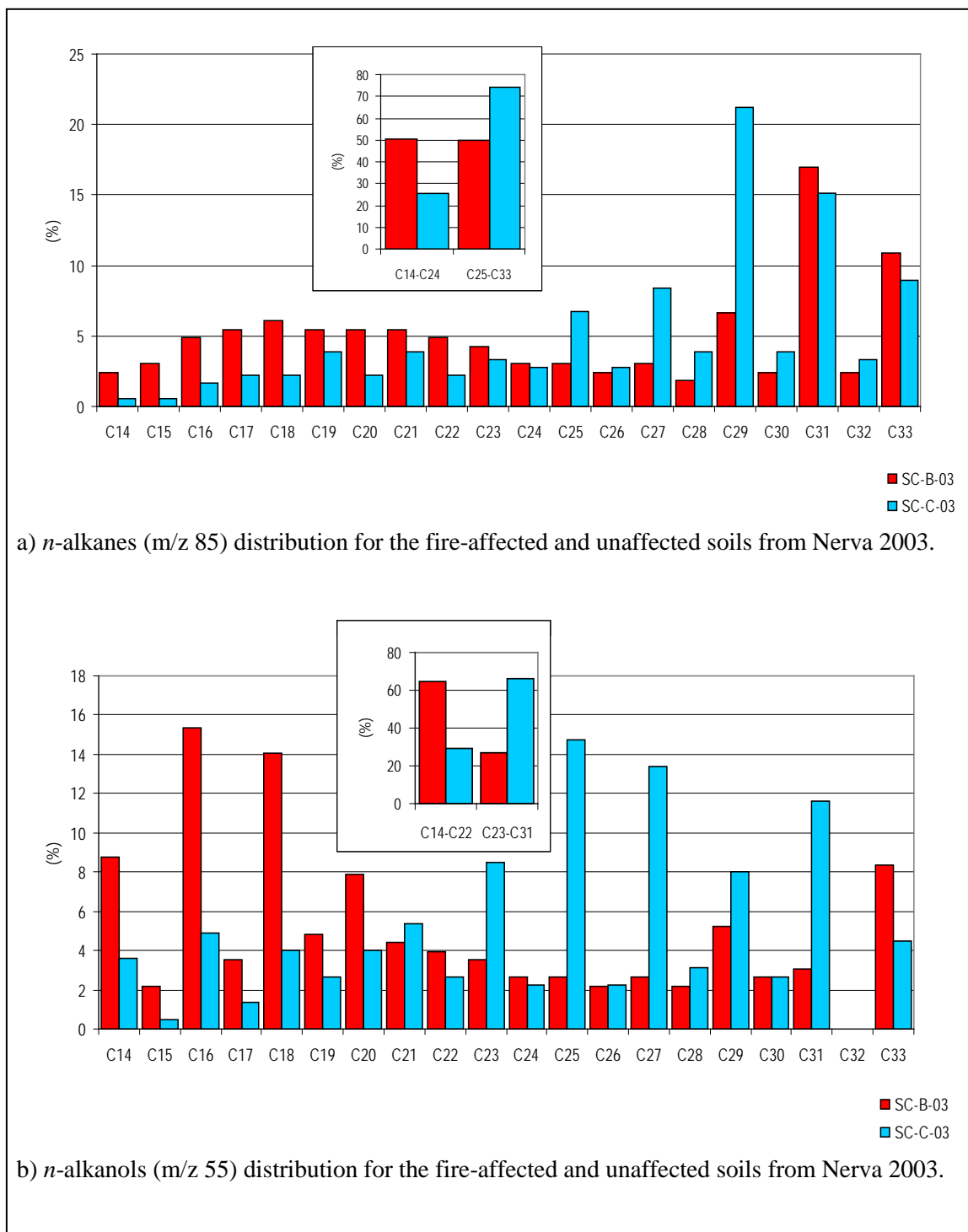


Figure IV.67. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Nerva 2005 and 2006 a) *n*-fatty acids 2005 b) *n*-fatty acids 2006.

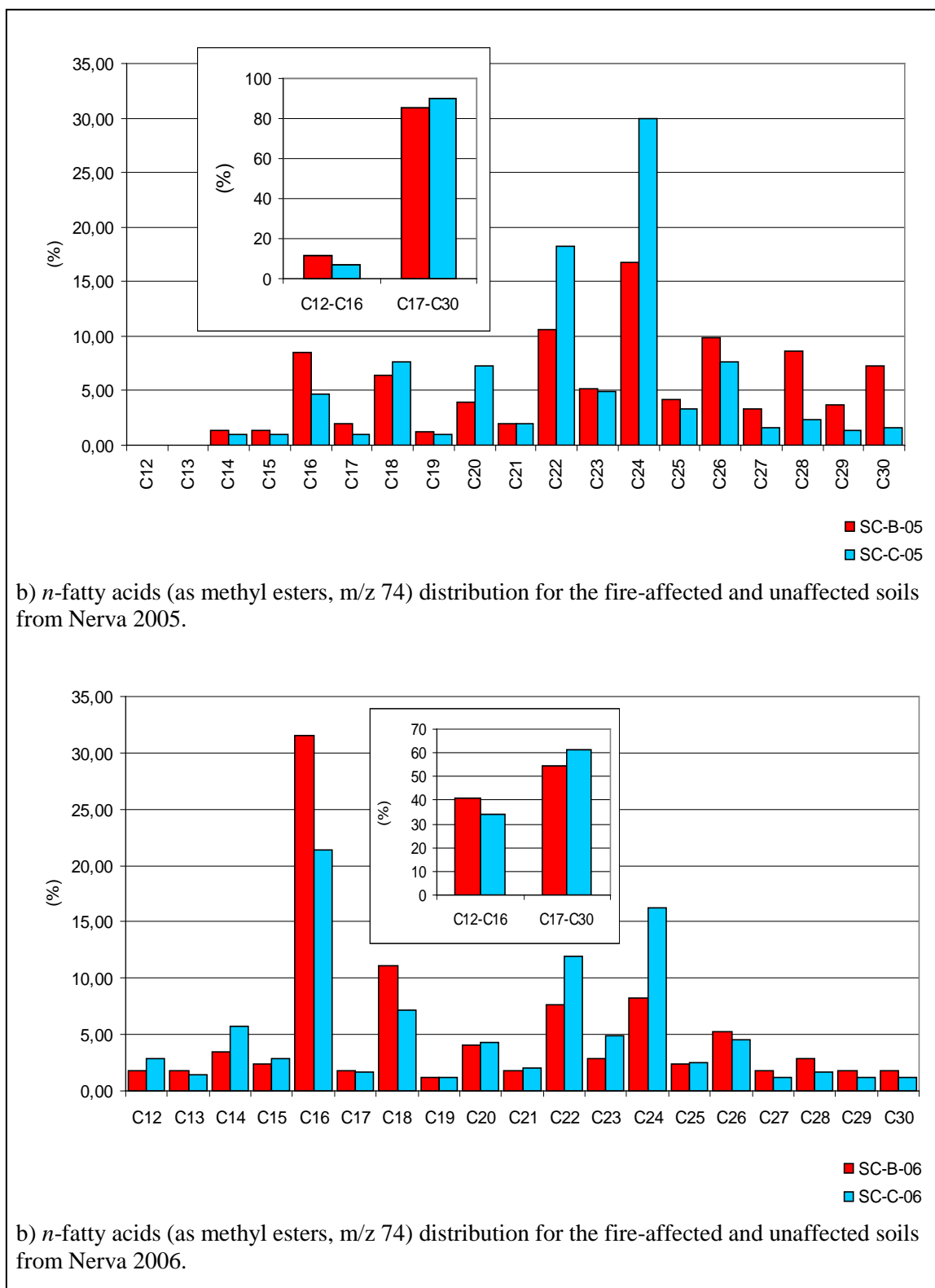


Figure IV.68. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Nerva 2008 a) *n*-alkanes b) *n*-fatty acids.

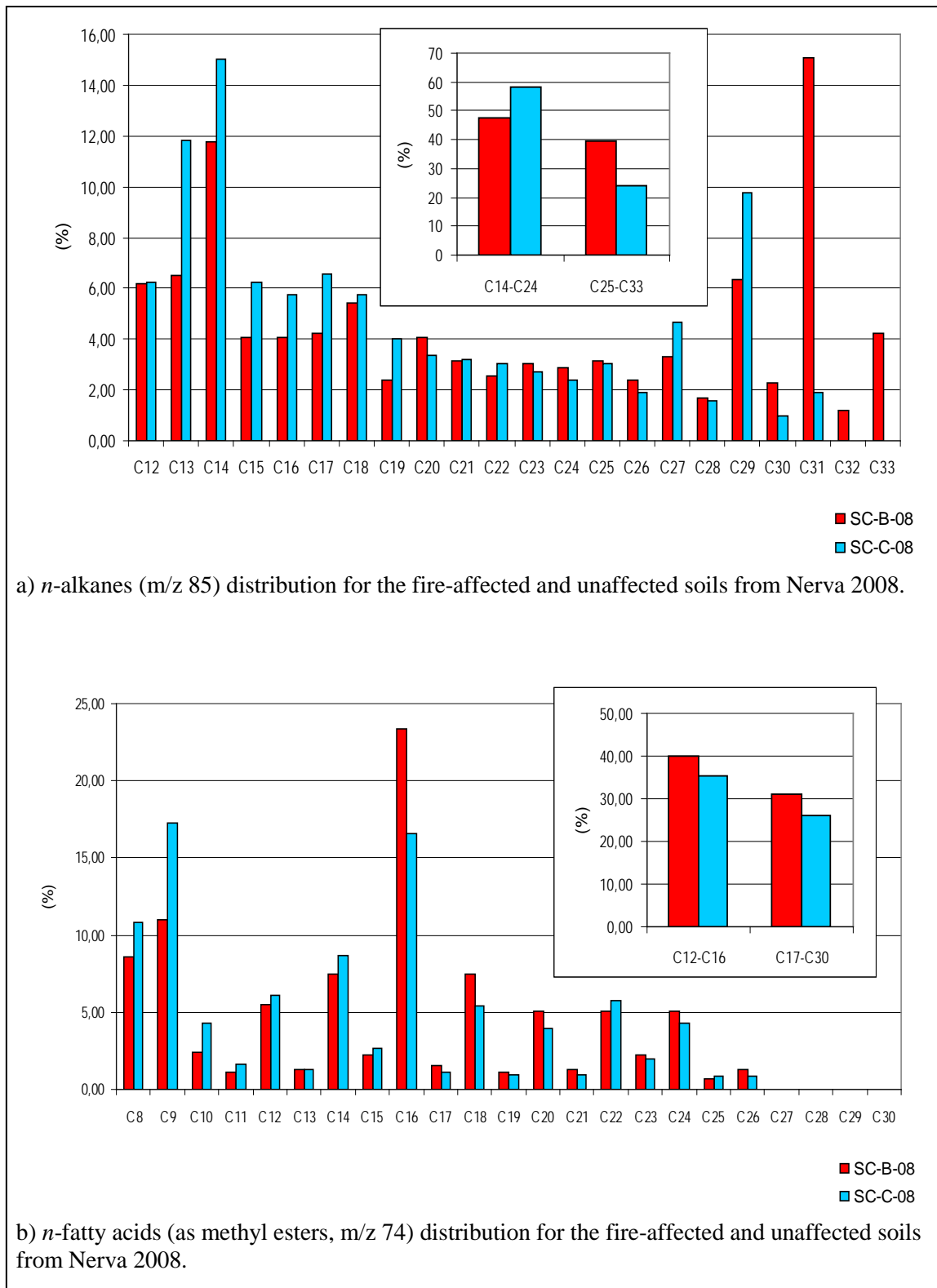


Figure IV.69. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Cazorla 2005 a) *n*-alkanes b) *n*-fatty acids.

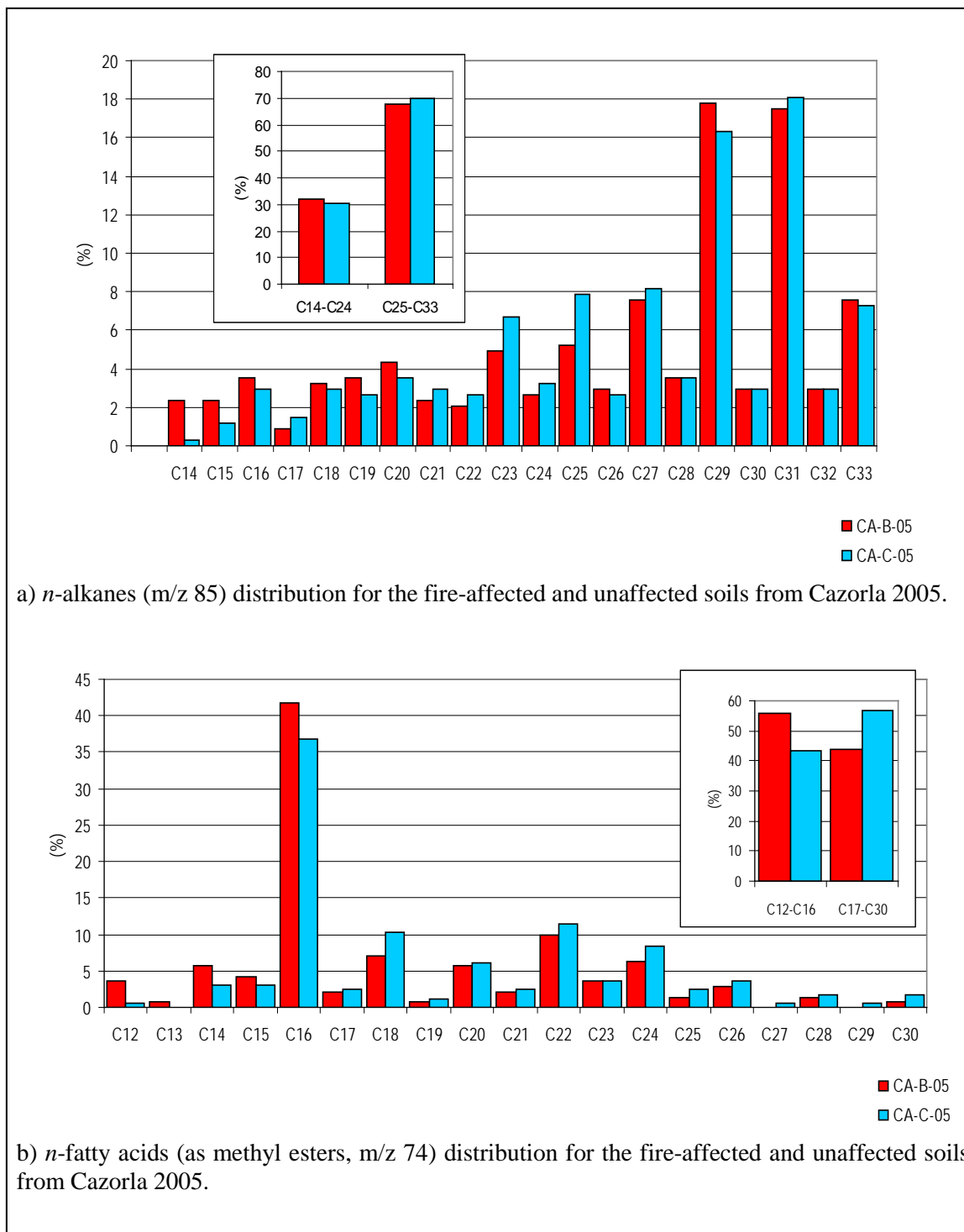
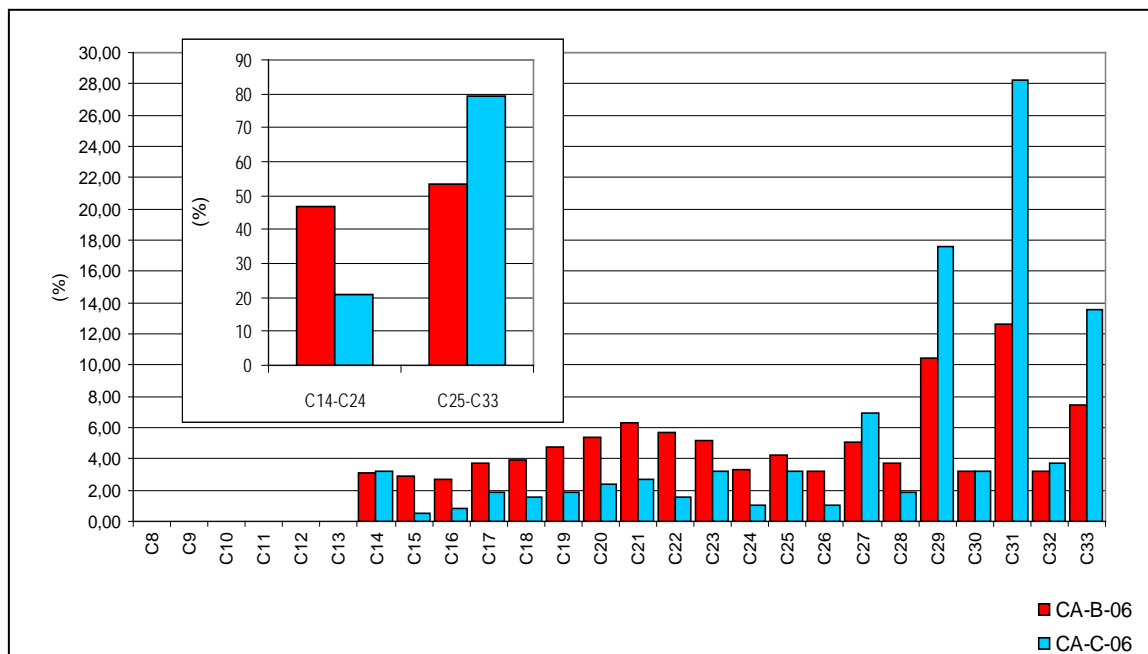
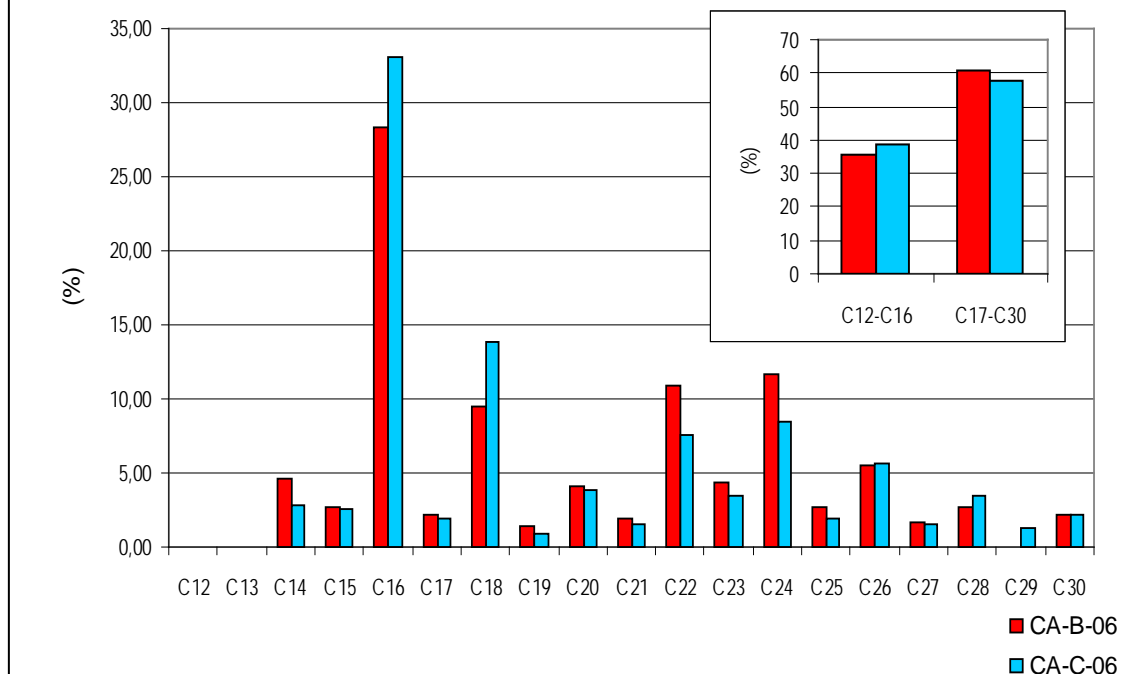


Figure IV.70. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Cazorla 2006 a) *n*-alkanes b) *n*-fatty acids.



a) *n*-alkanes (m/z 85) distribution for the fire-affected and unaffected soils from Cazorla 2006.



b) *n*-fatty acids (as methyl esters, m/z 74) distribution for the fire-affected and unaffected soils from Cazorla 2006.

Figure IV.71. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Cazorla 2008 a) *n*-alkanes b) *n*-fatty acids.

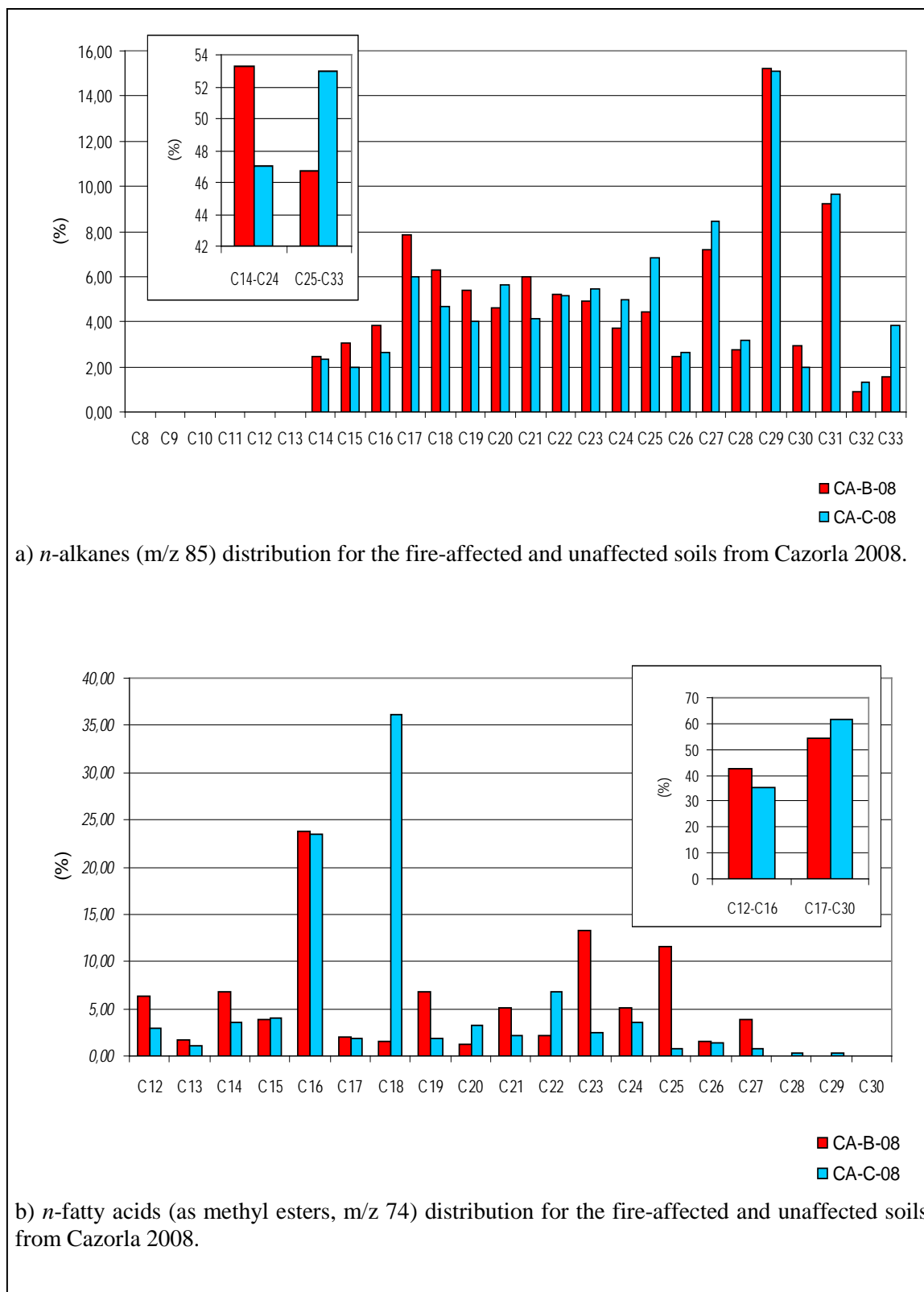


Figure IV.72. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Aznalcóllar 2005 and 2006 a) *n*-alkanes 2005 b) *n*-fatty acids 2005 c) *n*-alkanes 2006.

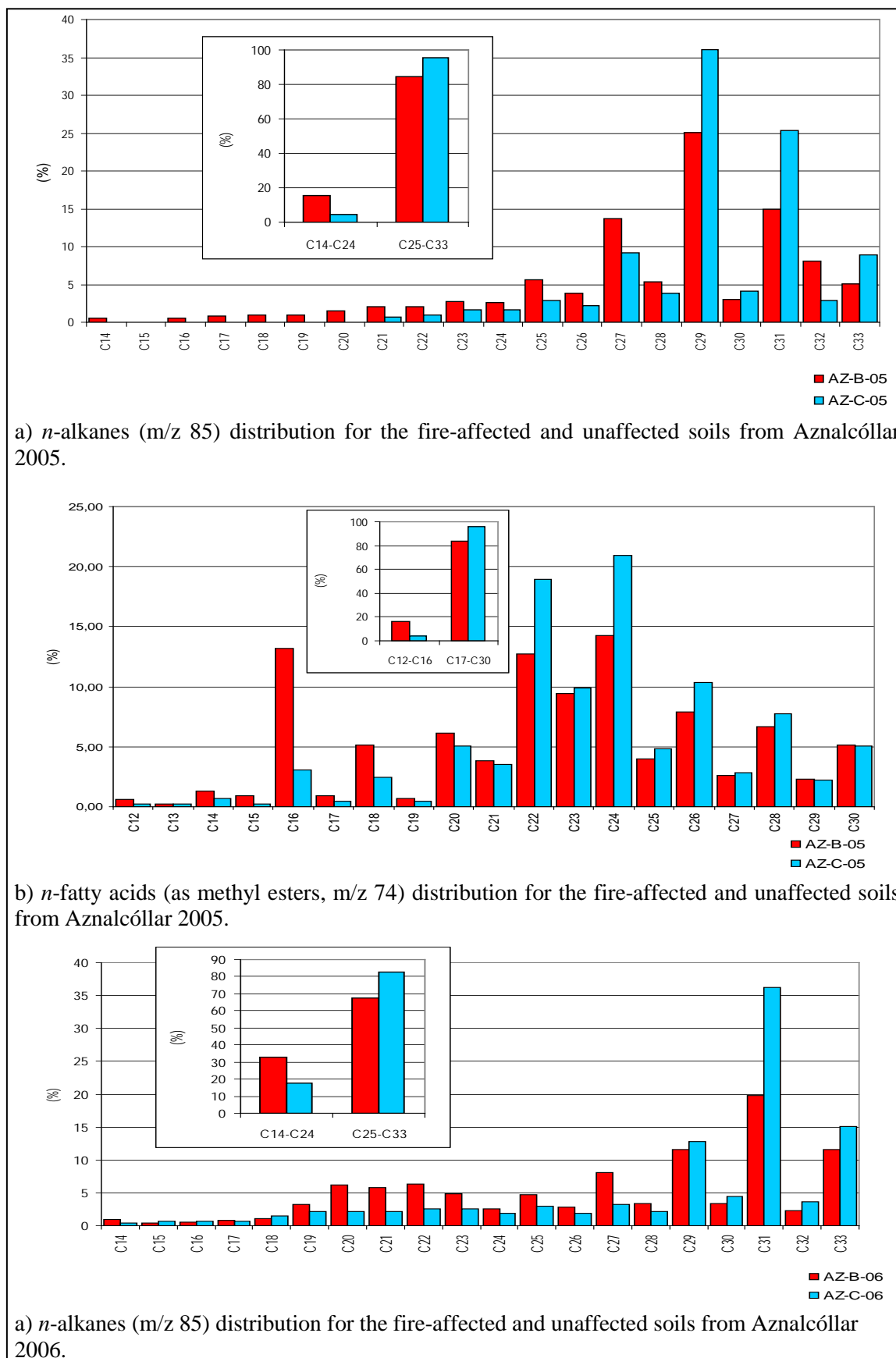


Figure IV.73. Histograms showing the distributions of different families of alkyl compounds in soil samples from Aznalcóllar 2008 a) *n*-alkanes b) *n*-fatty acids.

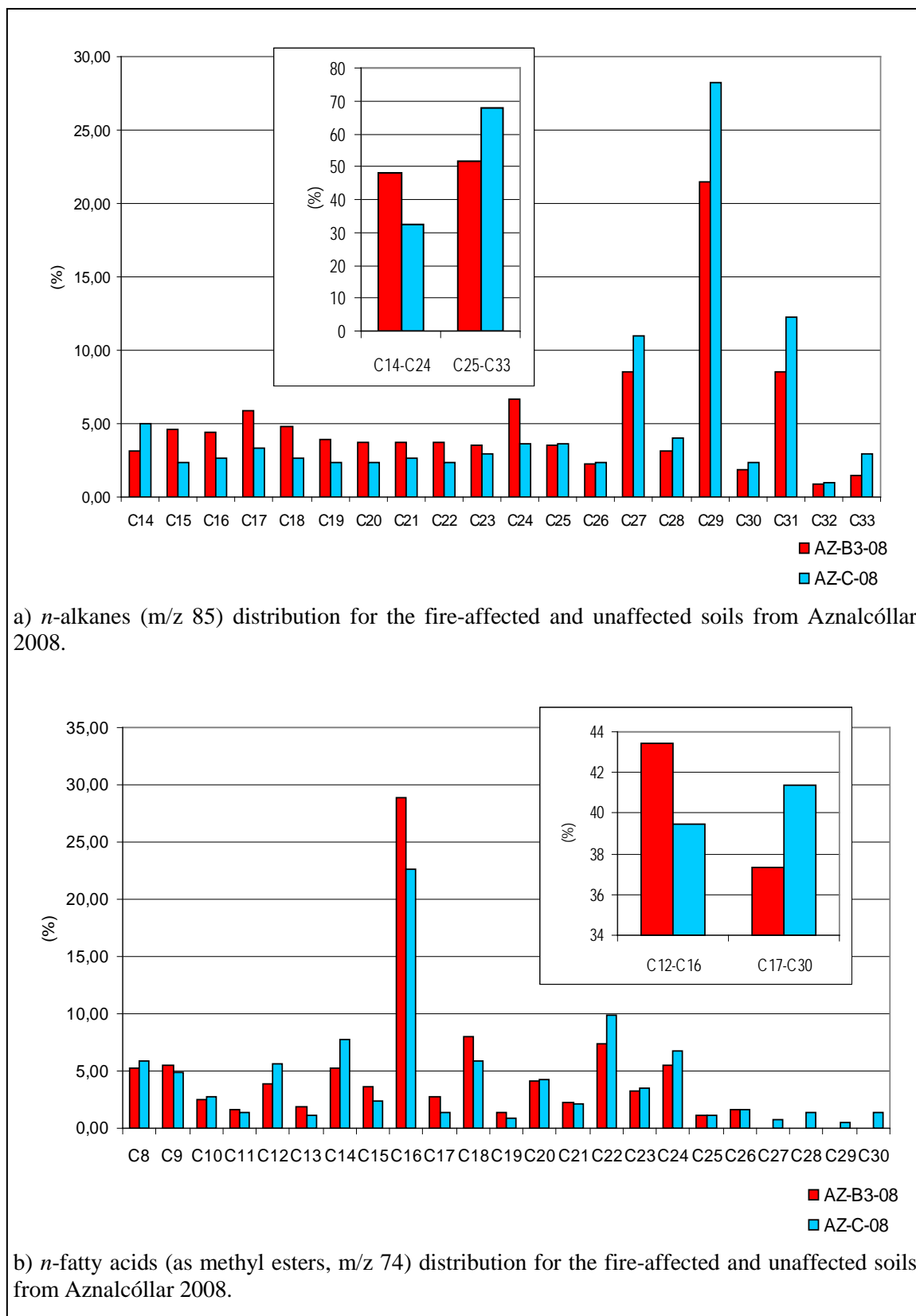


Table IV.21. Values of the proposed ratios for *n*-alkanes in the soils from the four soil sets

Sample	<i>n</i> -alkanes (m/z 85)					
	$\Sigma C_{14}-C_{24} / \Sigma C_{25}-C_{33}$			$\Sigma \text{odd-C} / \Sigma \text{even-C}$		
	B	U	B/U	B	U	B/U
Alájar 2003	0,36	0,23	1,56	1,60	3,40	0,47
Alájar 2005	0,17	0,07	2,43	3,30	6,20	0,53
Alájar 2006	0,36	0,40	0,90	3,50	3,70	0,95
Alájar 2008	1,68	2,04	0,82	2,20	1,90	1,16
Nerva 2003	1,01	0,35	2,89	1,18	2,93	0,40
Nerva 2005	0,07	0,25	0,28	4,00	1,93	2,07
Nerva 2006	0,64	1,15	0,56	2,22	1,55	1,43
Nerva 2008	1,20	2,44	0,49	1,13	1,51	0,74
Cazorla 2005	0,47	0,44	1,07	2,22	2,43	0,91
Cazorla 2006	0,88	0,26	3,38	1,43	3,69	0,39
Cazorla 2007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cazorla 2008	1,14	0,89	1,29	1,72	1,68	1,03
Aznalcóllar 2005	0,18	0,05	3,60	3,09	5,89	0,52
Aznalcóllar 2006	0,48	0,21	2,29	1,70	2,15	0,79
Aznalcóllar 2008	0,93	0,48	1,96	1,84	2,94	0,62

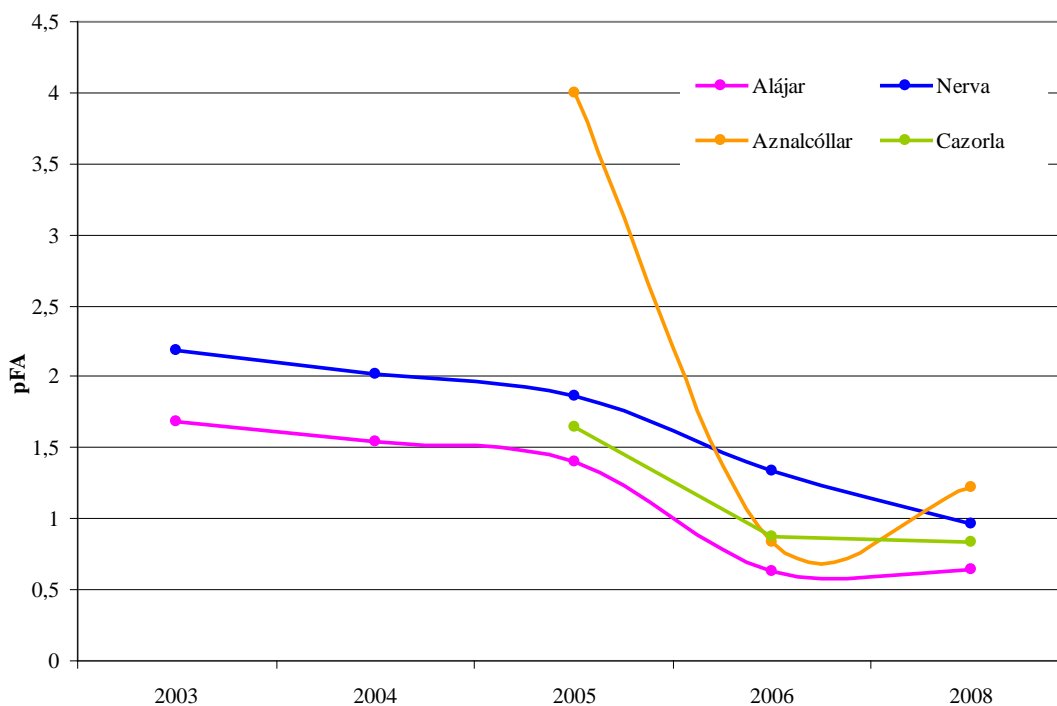
Table IV.22. Values of the proposed ratios for *n*-alkanols from Alájar, Nerva (only Nerva 2003) and Cazorla soil sets

Sample	<i>n</i> -alkanols (m/z 55)					
	$\Sigma C_{14}-C_{22} / \Sigma C_{23}-C_{31}$			$\Sigma \text{odd-C} / \Sigma \text{even-C}$		
	B	U	B/U	B	U	B/U
Alájar 2003	0,70	0,55	1,27	1,03	4,33	0,24
Alájar 2005	0,47	0,31	1,52	0,78	0,88	0,89
Alájar 2006	0,65	0,92	0,71	1,09	0,96	1,14
Alájar 2008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nerva 2003	2,43	0,44	5,52	1,00	3,63	0,28
Nerva 2005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nerva 2006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nerva 2008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cazorla 2005	0,47	0,44	1,07	2,22	2,43	0,91
Cazorla 2006	0,88	0,26	3,38	1,43	3,69	0,39
Cazorla 2007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cazorla 2008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aznalcóllar 2005	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aznalcóllar 2006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Aznalcóllar 2008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Table IV.23. Values of the proposed ratios for *n*-fatty acids in the soils from the four soil sets

Sample	<i>n</i> -fatty acids (as methyl esters, m/z 74)				
	$\Sigma C_{12}-C_{16} / \Sigma C_{17}-C_{30}$		(pFA)	$C_{18:1} / C_{16:1}$ ^a	
	B	U	B/U	B	U
Alájar 2003	1,19	0,71	1,68	1,44	1,72
Alájar 2005	0,14	0,10	1,40	1,13	1,36
Alájar 2006	0,60	0,95	0,63	1,73	1,73
Alájar 2008	0,74	1,16	0,64	1,71	1,80
Nerva 2003	2,16	0,99	2,18	1,60	4,48
Nerva 2005	0,13	0,07	1,86	1,85	4,03
Nerva 2006	0,75	0,56	1,34	1,00	4,02
Nerva 2008	1,29	1,35	0,96	1,99	4,61
Cazorla 2005	1,27	0,77	1,65	0,83	2,33
Cazorla 2006	0,59	0,67	0,88	1,17	1,40
Cazorla 2007	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cazorla 2008	0,59	0,71	0,83	0,85	0,8
Aznalcóllar 2005	0,20	0,05	4,00	1,00	4,33
Aznalcóllar 2006	0,69	0,82	0,84	0,60	3,81
Aznalcóllar 2008	1,16	0,95	1,22	1,29	1,57
Average				1,30	2,71
STD				0,43	1,40

^aRatio between the relative amount of oleic acid and palmitoleic acid (unsaturated fatty acids)


Figure IV.74. Evolution with time of the ratio short chain / long chain fatty acids between burnt and unburnt soils (pFA) of the soils from the four sets studied.

An early detection of the impact of fire in soil and the possibilities for soil recovery is relevant for decision making and planning of environmental restoration actions to be taken after wildfires.

In this work, the differential characteristics found within soil lipid composition of burnt and control soils could be used as markers to assess the effect of fire on SOM. These lipid features have a potential use as indicators (markers) to monitor the recovery of the soil after a wildfire event. The biogeochemical markers proposed here and that are found responsive to fire i.e. alkane, alkanols and fatty acids are, in all instances, ubiquitous simple molecules with a variety of sources. In addition, these markers have well-known implication in colloidal soil properties and therefore in relevant environmental phenomena such is soil structural stability and soil erosion. However, the study of other soil lipid markers is desirable and would provide additional information on SOM affected by fire (Otto et al., 2006). This work will continue with sampling in successive years. It is also our intention to extend this study for validation and tuning of the detected markers in: wildfires from different ecosystems, laboratory and field burning controlled experiments and soil chronosequences.

IV.3.1. ISOTOPIC ANALYSIS ($\delta^{13}\text{C}$) OF LIPID FRACTION SPECIFIC COMPOUNDS (*n*-ALKANES) (GAS CHROMATOGRAPHY ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY) (GC-IRMS)

Within the framework of a coordinated multidisciplinary project where a variety of complementary analytical techniques were used, we were able to detect several markers surrogated to the effect of wildfires in SOM properties (González-Pérez et al., 2008).

We have also performed a comparative analysis of C stable ($\delta^{13}\text{C}$) isotopic composition of specific lipid molecules (C_{27} - C_{33} *n*-alkanes) extracted from soils affected and non-affected by forest fires. The technique used was gas chromatography isotope ratio mass spectrometry (GC-irMS). Previous work on this matter has focused the study in bulk $\delta^{13}\text{C}$ (Roscoe et al., 2000, Fernández et al., 2004, Saito et al., 2007). However, this is the first attempt to study the effect of forest fires on C stable isotopic shifts composition in selected molecules.

Soils affected by wildfires were taken from a variety of scenarios from Andalusia (Southern Spain) that included different soil types under different vegetation and affected by wildfires between 1999 and 2005. As control, samples were taken from nearby areas with similar soil characteristics and vegetation type but with no recent history of forest fires.

The soil lipid fraction was Soxhlet extracted in the fine-earth samples with a mixture of dichloromethane/methanol (3:1). The accurate analysis of stable carbon isotope ratios of individual *n*-alkanes by GC-irMS requires previous separation from branched/cyclic hydrocarbons by conventional separation methods including urea adduction. The GC-irMS analyses were performed on a Thermo Trace Ultra GC. The acquired data was processed using

the Isodat dynamic background integration Workspace software to give the peak retention times and isotope ratios as $\delta^{13}\text{C}$ values.

Carbon stable isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) for odd-C numbered *n*-alkane chains with length from 27 to 33 C atoms as obtained for the Cazorra (Jaén, Andalusia) site is shown in Table IV.24. Alkane distribution in the control and burn samples collected in 2006 is shown in Fig. IV.75.

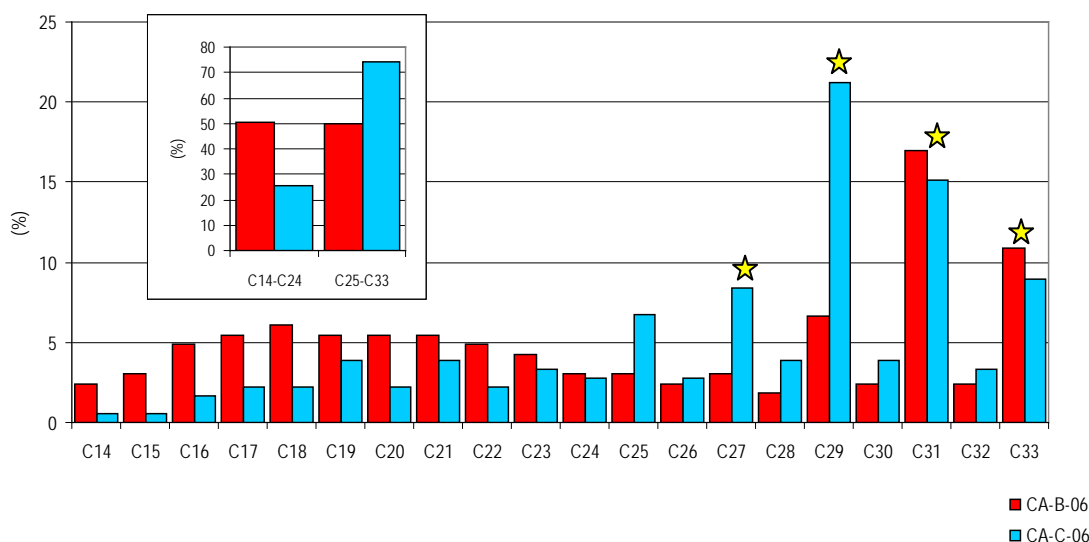


Fig. IV.75. *n*-alkane distribution (m/z 85) as detected by GC/MS. Stars indicates the compounds for which $\delta^{13}\text{C}$ was determined

Previously known effects of forest fires on soil *n*-alkane pattern include an increase in low MW homologues and in noun predominance in medium length chains (González-Pérez et al., 2008). Here a trend in $\delta^{13}\text{C}$ for odd carbon number *n*-alkane chains is also detected towards depletion in ^{13}C with time after the fire (Table IV.24).

Table IV.24. Stable isotope composition of *n*-alkanes

Control ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰)					
Year	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	C ₂₇₋₃₃ *
2005	-30,7	-34,4	-34,2	-31,1	-32,6
2006	n.d.	-30,5	-31,5	-30,4	-30,8
2007	-33,4	-34,5	-35,7	-31,1	-33,7
Burnt ($\delta^{13}\text{C}$ in ‰)					
Year	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	C ₂₇₋₃₃ *
2005	-32,4	-35,0	-34,8	-32,9	-33,8
2006	-30,1	-32,0	-32,0	-30,4	-31,1
2007	-32,2	-33,5	-33,7	-32,4	-33,0
Difference ($\delta^{13}\text{C}_{\text{burnt}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{control}}$)					
Year	C ₂₇	C ₂₉	C ₃₁	C ₃₃	C ₂₇₋₃₃ *
2005	-1,7	-0,6	-0,6	-1,8	-1,2
2006	n.d.	-1,5	-0,5	0,0	-0,3
2007	1,2	1,0	2,0	-1,3	0,7

*Mean values

The observed effect could be explained by a progressive addition of plant wax *n*-alkanes to the lipid soil pool from decayed hard wood vegetation (C3 type). Shortly after a wildfire, affected pine forest is known to produce a considerable amount of fresh or partially charred OM from the decayed vegetation. Elemental and isotopic studies have shown that bulk plant carbon and plant wax *n*-alkanes are incorporated into the soil, at least partly, via large particle-size fractions (Cayet and Lichtfouse, 2001)

V. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de Tesis Doctoral pueden extraerse una serie de conclusiones generales y específicas que se resumen en los siguientes puntos:

Generales

1. La materia orgánica del suelo (MOS) constituye un compartimento de elevada complejidad que comprende una mezcla heterogénea de componentes biogénicos en proporciones y estados evolutivos variables. Por tanto, su estudio y el de las alteraciones que pueda experimentar por influencia de factores externos (cambios de uso y manejo del suelo, incendios forestales, etc.) no puede abordarse mediante una sola aproximación analítica, sino mediante aproximaciones multidisciplinares y multianalíticas, tal y como se ha llevado a cabo en el presente trabajo.
2. Las diferentes técnicas utilizadas ofrecen ventanas de información complementarias sobre las características de la MOS de diferente naturaleza. De esta manera la integración de resultados permite llegar a conclusiones útiles para evaluar el impacto de los incendios sobre los suelos en general, y sobre la MOS en particular, en los distintos escenarios estudiados.
3. El seguimiento de la evolución en el tiempo de suelos afectados por incendios forestales puede realizarse mediante la identificación de marcadores geoquímicos subrogados a dicha evolución. Los conocimientos relacionados con la evolución de las propiedades de los suelos afectados por el fuego son útiles para la toma de decisiones sobre medidas y labores de recuperación necesarias en zonas afectadas por incendios. Por ejemplo, la información que se adquiera sobre el momento en el que los suelos comienzan o han recuperado sus propiedades después de un incendio forestal, es útil para optimizar la eficacia de labores de recuperación como revegetación, instalación de obra hidráulica para paliar la erosión, etc.

Específicas

1. Mediante el estudio comparado de las propiedades fisico-químicas de suelos controles y afectados por el fuego, no se han identificado comportamientos o tendencias definidas o uniformes asociadas al efecto de los incendios sobre los suelos, fenómeno ya documentado en la amplia bibliografía existente sobre el tema. Así, algunos parámetros (pH, concentración de cationes, conductividad eléctrica) aumentan o disminuyen en los diferentes escenarios estudiados, otros (carbonatos, composición mineralógica, tasas de

descomposición) apenas se alteran por la acción del fuego, y sólo algunas variables, como la concentración de CO y la biodiversidad microbiana, muestran una cierta tendencia siendo en general menores en los suelos afectados por incendios forestales. Por todo ello, los parámetros físico-químicos estudiados no son buenos indicadores de los efectos del fuego sobre los suelos ni de su recuperación.

2. Los resultados del análisis termogravimétrico (TG-DSC) indican una pérdida de peso total mayor en los suelos control, en consonancia con el menor contenido en MO de los suelos afectados por el fuego. Además, observando las pérdidas de peso en diferentes rangos de temperatura, éstas se producen a temperaturas más bajas en los suelos control (200–380 °C) que en los suelos quemados, en los que las mayores pérdidas de peso se observan a temperaturas superiores (475–650 °C). Estos datos parecen indicar el enriquecimiento en formas de MO más aromática y resistente a la degradación en los suelos afectados por incendios.
- 3 La pirólisis analítica (Py-GC-MS) permite también identificar diferencias en la MO del suelo entre los suelos quemados y control en las diferentes localizaciones estudiadas. En la mayoría de los suelos control, entre los productos de pirólisis se han detectado derivados del furano, típicos productos de la pirólisis de polisacáridos, metoxifenoles procedentes de lignina y series alifáticas de hidrocarburos y ácidos grasos derivadas del material lipídico presente en la MO del suelo. Este patrón de compuestos desaparece prácticamente en las capas más superficiales de los suelos quemados más recientemente, en los que sólo se detectan trazas de series alifáticas con aumento de las de bajo peso molecular y picos correspondientes a compuestos aromáticos y policíclicos aromáticos, indicativo de un enriquecimiento en material carbonizado.
- 4 Los espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido muestran, en general, un incremento de la aromaticidad a expensas de la región alifática en los suelos quemados, aunque en algunos casos esta tendencia no es tan clara. Esto corrobora los resultados obtenidos mediante termogravimetría diferencial y pirólisis analítica, según los cuales se observa la aparición de formas de materia orgánica más resistentes o recalcitrantes (mayor valor de Exo3 en TG-DSC y mayor número y abundancia relativa de compuestos aromáticos en Py-GC/MS) en los suelos afectados por incendios forestales.
- 5 Cabe integrar las anteriores tres conclusiones en una, la evidencia del aumento de la aromaticidad de la MO de suelos afectados por incendios. Esto puede asociarse a propiedades de la MO tales como una mayor estabilidad y grado de “refractariedad” (resistencia a la biodegradación) por efecto del fuego.
- 6 Se propone el estudio de la composición de la fracción lipídica de los suelos por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) como una aproximación analítica adecuada (fácil y rápida) para la identificación y caracterización de los

impactos del fuego sobre el suelo. Los lípidos del suelo constituyen un grupo heterogéneo de sustancias que se incluyen en la fracción lábil de la materia orgánica y por tanto sensible a la acción de diferentes tipos de impactos, tales como el fuego. En analogía con anteriores estudios que demuestran la sensibilidad de esta fracción a impactos derivados de cambios de uso y manejo de los suelos, confirmamos en este trabajo que el fuego también provoca alteraciones apreciables en la composición de la fracción lípida. Se resumen a continuación los resultados y su valoración:

- i) El estudio de la fracción lípida a diferentes profundidades en suelos quemados y no afectados por incendios, indica que el efecto del fuego sobre la estructura molecular de la MO ocurre fundamentalmente en superficie y no más allá de los 5 primeros cm del perfil.
- ii) Del estudio de la fracción lípida extraída de diferentes tipos de suelos, bajo diferente cubierta vegetal, afectados por incendios de variada casuística y analizadas a lo largo del tiempo, se encuentran indicadores específicos, tanto del efecto del fuego sobre el suelo, como de su recuperación tras el incendio. Estos marcadores biogeoquímicos se basan en proporciones entre moléculas sencillas (alcanos, alcoholes y ácidos grasos) y principalmente encontramos que:
 - a) El fuego afecta la proporción relativa de *n*-alcanos de cadena corta y larga ($\Sigma C_{14}-C_{24}/\Sigma C_{25}-C_{33}$) así como la predominancia normal de las cadenas con número impar de C ($\Sigma C_{\text{impar}}/\Sigma C_{\text{par}}$). En los suelos quemados se observa un enriquecimiento de los homólogos de bajo peso molecular y una reducción de la abundancia relativa de las cadenas con número impar de C.
 - b) Los incendios forestales afectan la proporción relativa de ácidos grasos insaturados y consistente con la ocurrencia de fenómenos de rotura oxidativa de ácido oleico. En los suelos estudiados, la fracción $C_{18:1}/C_{16:1}$ es consistentemente menor en los suelos quemados ($1,30 \pm 0,43$) que en los suelos no afectados por el fuego ($2,71 \pm 1,40$).
 - c) La distribución de ácidos grasos libres fue la serie más sensible al fuego. La proporción $\Sigma C_{12}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{30}$ entre los suelos quemados y control (*pFA*) mantiene una relación inversa con el tiempo transcurrido desde el incendio forestal. Definimos el parámetro *pFA* [$(\Sigma C_{12}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{30})_{\text{Quemado}}/(\Sigma C_{12}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{30})_{\text{Control}}$] que puede usarse como marcador biogeoquímico de recuperación de suelos afectados por incendios.

Los marcadores propuestos se encuentran en todos los tipos de suelo, son moléculas sencillas de detección relativamente fácil y procedencia variada. Todo ello asegura en principio, que sean aplicables en un rango amplio de escenarios. Además, estos marcadores tienen implicaciones en las propiedades coloidales de

- los suelos y por tanto en procesos relevantes de degradación inducidos por el fuego, principalmente la estabilidad estructural y la pérdida de suelo por erosión.
- iii) Los marcadores identificados se presentan como una herramienta para la detección temprana de la recuperación de suelos, lo que es importante para la toma de decisiones y la planificación de las acciones de restauración medioambiental que siguen a los episodios de incendios forestales.
 - iv) Se lleva a cabo por primera vez un estudio de la abundancia de isótopos estables de C ($\delta^{13}\text{C}$) en compuestos específicos (*n*-alcanos impares entre C_{27} – C_{33}) aplicado al estudio de los efectos del fuego sobre los suelos mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas de isótopos estables (GC-irMS). Se observa un aumento de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ con el tiempo transcurrido desde el incendio, tendencia compatible con un enriquecimiento progresivo de material nuevo de la fracción lipídica de los suelos afectados.
7. Con el fin de validar y corroborar la utilidad de los marcadores propuestos, es deseable continuar las investigaciones sobre el tema. Para ello pretendemos continuar los muestreos en las mismas zonas en años sucesivos y ampliar el estudio a otros tipos de ecosistemas, experimentos de quema controlada en el campo y bajo condiciones de laboratorio.

V. CONCLUSIONS

The main general conclusions drawn from the results of this PhD work can be summarized as follows:

General

1. Soil Organic Matter (SOM) is a heterogeneous mixture of biogenic compounds in variable proportions and evolution status. Therefore a multi-analytical approach, as the one used in this work, would be the appropriate manner to tackle the study of this material concerning composition, dynamic, as well as the alterations exerted by external factors (use and management changes, forest fires, etc).
2. The multi-analytical approach used here provides complementary windows of information enlighten different aspects of SOM. An integrated discussion of the different sets of data allows to draw useful conclusions about the impact of fire on soil properties and in SOM in particular in the different scenarios studied.
3. It is possible to monitor the evolution of fire affected soils in time by using geochemical markers subrogated to soil retrieve. The knowledge gained about the evolution of soil properties with time would be of use in decision taking when planning restoring actions needed after forest fire events i.e. knowledge about SOM variables indicating a recovery of soil after a forest fire would be useful to optimize the efficacy of restoration actions like re-plantations, the construction of hydraulic infrastructures to fight erosion, etc.

Specific

1. As documented in the existing broad thematic bibliography, in this work the comparative physicochemical study between burnt and control soils was not conclusive in identifying tendencies or uniform behaviour associated to the effect of forest fires. Parameters like pH, cations or soil electric conductivity behaved erratically in the different studied scenarios, others (carbonates, mineralogy, decomposition ratio) do not seem to be affected by fire, and only a few variables like OC content and microbial diversity are responsive at a limited extent to fire being often lower in fire affected soils. Therefore, the physicochemical parameters studied were not sufficiently informative about fire effects on soils nor for its recovery.
2. Differential thermogravimetry analysis (TG-DSC) results show higher weight loss in control soils that is in line with the lower OM content in the fire affected soils. When looking at weight losses at different temperature intervals, control fire unaffected soils

weight loss occurs at lower temperatures (200 – 380 °C) than in fire affected soils (475 – 650 °C). This indicates a possible enrichment in more aromatic and refractory to degradation forms of OM in the fire affected soils.

3. Analytical pyrolysis also allows the detection of SOM differences between fire affected and control soils from the different locations studied. Among the pyrolysis products in most control soils we found furan derivatives that are typical pyrolysis products from polysaccharides, methoxyphenols from lignin and aliphatic series of hydrocarbons and fatty acids from the lipidic material present in the SOM. This pyrolysis pattern disappear almost completely in the most superficial layers of recently burn soils which pyrolyzates are characterized by low molecular weight enriched aliphatic series and peaks corresponding to aromatic and polycyclic aromatic compounds, all indicative of an enrichment in charred or carbonised material.
4. In general solid state ^{13}C NMR spectra for burnt soils show an increase in the aromaticity at the expenses of the aliphatic signal, although this tendency is not consistent for all samples. This is also in line with the results obtained by differential thermogravimetry and pyrolysis analyses that also points to enrichment in more resistant or recalcitrant forms of SOM (higher Exo3 value in TG-DSC and higher number and relative abundance in aromatics in Py-GC/MS) in fire affected soils.
5. The previous findings can be summarized in one; the SOM increase in aromaticity as a consequence of the forest fire events. This can be also associated with OM properties such are a higher degree of stability and refractoriness (resistance to biodegradation).
6. The study of the soil lipid fraction by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is proposed as an appropriate analytical approach (simple and fast) for the identification and characterisation of fire impact on soils. Soil lipid fraction is composed of an heterogeneous mixture of substances included in the labile SOM and therefore responsive to different impacts such is fire. Following previous studies that demonstrate that SOM lipid fraction composition changes with soil use and management, here we demonstrate that forest fire impact on soil OM is reflected by shifts in the composition of the lipid fraction. The main findings are described below:
 - i) The study of the lipid fraction at different depths in fire affected and control soils show that the effect of fire on the molecular structure of SOM is limited to the soil top layer and no effect is detected below the first 5 cm in the soil profile.
 - ii) From the study of lipid fractions extracted from different soil types, under a variety of canopies, affected by fires with diverse characteristics and analyzed along time; it was possible to detect specific markers informative about the effect of fire on soil as well as for its recovery after the fire event. The proposed biogeochemical

markers are based in ratios between simple molecules (alkanes, alkanols, fatty acids) and the main findings were that:

- a) Fire affects the relative proportion of short and long chain *n*-alkanes ($\Sigma C_{14}-C_{24}/\Sigma C_{25}-C_{33}$) as well as the normal predominance of odd C number chains ($\Sigma C_{\text{odd}}/\Sigma C_{\text{even}}$). In the soils affected by fire an enrichment of short chain homologous together with a reduction in the relative abundance of odd C number chains is observed.
- b) Forest fires affect the relative abundance of unsaturated fatty acid that is consistent with the occurrence of oxidative scissions of oleic acid. In the studied soils the ratio $C_{18:1}/C_{16:1}$ is consistently lower in burnt soils (1.30 ± 0.43) than in non affected soils (2.71 ± 1.40).
- c) Free fatty acids were found the most responsive series to the effect of fire. The ratio $\Sigma C_{12}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{30}$ between burnt and control soils (*pFA*) is found to have an inverse relation with the time elapsed since the forest fire event. The parameter *pFA* [$(\Sigma C_{12}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{30})_{\text{Burnt}}/(\Sigma C_{12}-C_{16}/\Sigma C_{17}-C_{30})_{\text{Control}}$] is newly defined, this can be used as biogeochemical marker for the recovery of soils affected by forest fires.

The markers proposed are present in all soil types, are simple molecules of relatively easy detection and with a variety of sources. All this ensures the applicability to a wide range of scenarios. In addition, these markers have well-known implication in colloidal soil properties and therefore in relevant environmental phenomena such is soil structural stability and soil erosion.

- iii) The proposed markers could be used as a tool for the early detection of soil recovery that is relevant for decision making and planning of environmental restoration actions to be taken after wildfires.
 - v) This is the first attempt to study the effect of forest fires on soil C stable isotopic shifts composition in selected molecules (odd *n*-alkanes from $C_{27}-C_{33}$) using gas chromatography-stable isotope ratio mass spectrometry (GC-irMS). An increase in $\delta^{13}\text{C}$ with time from the forest fire is observed. This tendency is compatible with enrichment with new materials that are incorporated in the soil lipid fraction of affected soils.
7. In order to validate and fully endorse the usefulness of the proposed markers it is desirable to continue this research. It is our intention to continue this work with sampling in successive years in the same areas as well as to extend this study to wildfires from different ecosystems, laboratory and field burning controlled experiments.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Ahlgren, I.F., Ahlgren, C.E., 1960. Ecological effects of forest fires. *Bot. Rev.* 20: 33–39.
- Aiken, G.R., McKnight, D.T., Wershaw, R.L., McCarthy, P., 1985. Humic substances in soil, sediment and water. *Geochemistry, isolation and characterization*. Wiley, New York. pp. 692
- Almendros G., 2008. Carbon sequestration in soil. *Kluwer Encyclopedia of Soil Science* (Ward Chesworth Ed.), Springer, ISBN 978-1-4020-3994-2. Dordrecht, p. 315-323.
- Almendros, G., Polo, A., Ibáñez, J.J. and Lobo, M.C., 1984a. Contribución al estudio de la influencia de los incendios forestales en las características de la materia orgánica del suelo. I: Transformaciones del humus en un bosque de *Pinus pinea* del centro de España. *Rev. Écol. Biol. Sol.*, 21: 7–20.
- Almendros, G., Polo, A., Lobo, M.C. and Ibáñez, J.J., 1984b. Contribución al estudio de la influencia de los incendios forestales en las características de la materia orgánica del suelo: II. Transformaciones del humus por ignición en condiciones controladas de laboratorio. *Rev. Écol. Biol. Sol.*, 21: 154–160.
- Almendros, G., Martín, F., González-Vila, F.J., 1988. Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. *Geoderma* 42: 115–127.
- Almendros, G., González-Vila, F.J., Martín, F., 1990. Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest: an experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Sci.* 149: 158–168.
- Almendros, G., González-Vila, F.J., Martín, F., Fründ, R., Lüdemann, H.-D., 1992. Solid state NMR studies of fire-induced changes in the structure of humic substances. *Sci. Total Environ.* 117/118: 63–74.
- Almendros, G., Sanz, J., Velasco, F., 1996c. Signature of lipid assemblages in soils under continental Mediterranean forests. *Eur. J. Soil Sci.* 47: 183–196.
- Almendros, G., Dorado, J., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., 1997. Pyrolysis of carbohydrate-derived macromolecules: its potential in monitoring the carbohydrate signature of geopolymers. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 40–41: 599–610.
- Almendros G., González-Vila F.J., Martin F., Sanz J. y Álvarez-Ramis C., 1998. Appraisal of pyrolytic techniques on different forms of organic matter from Cretaceous basement in Central Spain. *Org. Geochem.* 28: 613–623.
- Almendros G, Dorado J., González-Vila F.J, Martín F., Sanz J., Álvarez-Ramis C. y Stuchlik L., 1999. Molecular characterization of fossil organic matter in *Glyptostrobus europaeus* remains from the Orawa basin (Poland). Comparison of pyrolytic techniques. *Fuel.* 78: 745–752.

- Almendros G., Dorado J., González-Vila F.J., Blanco M.J. y Lankes U., 2000a. ^{13}C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. *Soil Biol. Biochem.* 32: 793–804.
- Almendros, G., Knicker, H. and González-Vila, F.J., 2003. Rearrangement of carbon and nitrogen forms in peat after progressive isothermal heating as determined by solid-state ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopies. *Org. Geochem.* 34: 1559–1568.
- Almendros G., Zancada M.C., González-Vila F.J., Lesiak M.A y Álvarez-Ramis C., 2005. Molecular features of fossil organic matter in remains of the Lower Cretaceous fern *Weichselia reticulata* from Przenosza basement (Poland). *Org. Geochem.* 36: 1108–1115.
- Ambler, A., Magnoux, P., Jambu, P., Jacquesy, R., Fustec, E., 1989. Effects of addition of bentonite on the hydrocarbon fraction of a podzol soil (A1) horizon. *J. Soil Sci.* 40: 685–694.
- Ambler, A., Parlanti, E., Jambu, P., Mayoungou, Jacquesy, J.C., 1994. n-Alkane oxidation in soil. Formation of internal monoalkenes. *Geoderma* 64: 111–124.
- Anderson, K., Winans, R., 1991. Nature and fate of natural resins in the Geosphere. I. Evaluation of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of natural resins and resinates. *Anal. Chem.* 63: 2901–2908.
- Arias, M.E., González-Pérez, J.A., González-Vila, F.J., Ball, A.S., 2005. Soil health—a new challenge for microbiologist and chemist. *Int. Microbiol.* 8: 13–21.
- Baath, E., 1998. Growth rates of bacterial communities in soils at varying pH: a comparison of the thymidine and leucine incorporation techniques. *Microbial Ecol.* 36: 16–163.
- Baath, E., Arnebrant, K., 1994. Growth rate and response of bacterial communities to pH in limed and ash treated forest soils. *Soil Biol. Biochem.* 26: 995–1001.
- Badía, D., Martí, C., 2003. Plant ash and heat intensity effects on chemical and physical properties of two contrasting soils. *Arid Land. Res. Manag.* 17: 23–41.
- Bakker, M.I., Casado, B., Koerselman, J.W., Tolls, J., Kollöffel, C., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Sci. Total Environ.* 263: 91–100.
- Baldock, J.A., Smernik, R.J., 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Org. Geochem.* 33: 1093–1109.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Nelson, P.N., Skene, T.M., Golchin, A., Clarke, P., 1997. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using soil-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Aust. J. Soil Res.* 35: 1061–1083.
- Balesdent, J., Mariotti, A., 1996. Measurement of soil organic matter turnover using ^{13}C natural abundance. In: Boutton, T.W., Yamasaki, S.I. (Eds.), *Mass spectrometry of soils*, Marcel Dekker Inc., New York USA, 83–111pp.

- Banthus, J., Khanna, P.K., Raison, R.J., 1993. The effect of fire on carbon and nitrogen mineralization and nitrification in an Australian forest soil. *Aust. J. Soil Res.* 31: 621–639.
- Barberó, M., Loisel, R., Quezel, P., 1998. Pines of the Mediterranean Basin. *Pinus*. En: Richardson, D.M. (Ed). *Ecology and biogeography of Pinus*. Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK. 153–170.
- Batjes, N.H., 1996. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *Eur. J. Soil Sci.* 47: 151–163.
- Bayley, S.E., Schindler, D.W., 1991. The role of fire in determining stream water chemistry in northern coniferous forest. En: Mooney, H.A. (Ed). *Ecosystems experiments*. John Wiley & Sons. New York, USA. 141–165.
- Berset, J.D., Ejem, M., Holzer, R., Lischer, P., 1999. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Anal. Chim. Acta* 383: 263–275.
- Bethell, P.H., Ottaway, J., Campbell, G., Goad, L.J., Evershed, R.P., 1994. The study of molecular markers of human activity: the use of coprostanol in the soil as an indicator of human faecal material. *J. Archaeol. Sci.* 21: 619–632.
- Binkley, D., Christensen, N., 1992. The effects of canopy fire on nutrients cycles and plant productivity. En: Laven, R., Omi, P. (Eds). *Pattern and processes in crown fire ecosystems*. Princeton Univ. Press. Princeton, New Jersey, USA.
- Blanco M.J. y Almendros G., 1994. Maturity assessment of wheat straw composts by thermogravimetric analysis, *J. Agr. Food Chem.* 42: 2454–2459.
- Boehman, A.L., Song, J., Alam, M., 2005. Impact of biodiesel blending on diesel soot and the regeneration of particulate filters. *Energy and Fuels.* 19: 1857–1864.
- Boerner, R.E.J., Forman, R.T.T., 1982. Hydrologic and budgets of New Jersey Pine Barrens upland forest following two intensities of fire. *Can. J. For. Res.* 12: 503–510.
- Boerner, R.E.J., Brinkman, J.A., Smith, A., 2005. Seasonal variations in enzyme activity and organic carbon in soil of a burned and unburned hardwood forest. *Soil Biol. Biochem.* 37: 1419–1426.
- Bull, I.D., Simpson, I.A., Dockrill, S.J., Evershed, R.P., 1999. Organic geochemical evidence for the origin of ancient anthropogenic soil deposits at Tofts Ness, Sanday, Orkney. *Org. Geochem.* 30: 535–556.
- Bull, I.D., van Bergen, P.F., Nott, C.H., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 2000. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments. V. The fate of lipids in different long-term experiments. *Org. Geochem.* 31: 389–408.
- Bull, I.D., Betancourt, P.P., Evershed, R.P., 2001. An organic geochemical investigation of the practice of manuring at a Minoan site on Pseira Island, Crete. *Geoarchaeology – an. Int. J.* 16: 223–242.

- Caldararo, N., 2002. Human ecological intervention and the role of forest fires in human ecology. *Sci. Total Environ.* 292: 141–165.
- Carballas, M., Acea, M.J., Cabaneiro, A., Trasar, C., Villar, M.C., Díaz-Raviña, M., Fernández, I., Prieto, A., Saa, A., Vázquez, F.J., Zöhner, R., Carballas, T., 1993. Organic matter, nitrogen, phosphorous and microbial population evolution in forest humiferous acid soils after wildfires. En: Trabaud, L., Prodon, R. (Eds). *Fires in mediterranean ecosystems*. Commission of the European Communities. 380–385.
- Carreira, J.A., Niell, F.X., 1995. Mobilization of nutrients by fire in a semiarid Gorse-Scrubland ecosystem of southern Spain. *Arid Soil Res. Rehab.* 9: 73–89.
- Cayet, C., Lichtfouse, E., 2001. $\delta^{13}\text{C}$ of plant derived n-alkanes in soil particle-size fractions. *Org. Geochem.* 32: 253–258.
- Cerdá, A., Robicheaud, P. 2009 *Fire effects on soils and restoration strategies*. Science Publishers, Enfield, 589 p.
- Cerdá, A., 2004. Soil erosion after forest fire in Spain: State-of-the-art. *Geophysical Research Abstracts* 6, 07193.
- Cerdá, A., Mataix-Solera, J., (Eds.) 2009. *Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles*. Cátedra Divulgación de la Ciencia. Universidad de Valencia, España. 529 p. (ISBN: 978-84-370-7653-9)
- Cerdá, A., Jordán, A., (Eds.) 2010. *Actualización en métodos y técnicas para el estudio de los suelos afectados por incendios forestales*. Cátedra Divulgación de la Ciencia. Universidad de Valencia, España. 521 p. (ISBN: 978-84-370-7887-8)
- Certini, G., 2005. Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecolog.* 143: 1–10.
- Challinor, I.M., 1989. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography-mass spectrometry technique for the elucidation of some synthetic polymers. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 16: 323–333.
- Challinor, I.M., 1991a. Structure determination of alkyl resins by simultaneous pyrolysis methylation. *J. Anal. App. Pyrol.* 18: 233–244.
- Challinor, I.M., 1991b. The scope of pyrolysis methylation reactions. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 20: 15–24.
- Chandler, C., Cheney, P., Thomas, P., Trabaud, L., Williams, D., 1983. *Forest Fire Behavior and Effects*. Fire in Forestry. John Wiley & sons. New York, USA.
- Chartres, C.J., Múcher, H.J., 1989. The effects of fire on the surface properties and seed germination in two shallow monoliths from a rangeland soil subjected to simulated raindrop impact and water erosion. *Earth Surf. Proces.* 14: 407–417.
- Christensen, N., Moller, F., 2001. *Nationale og interationale miljøindikatorssystemer. Metodeovervejelser*. Technical report no. 347. National Enviromental Research Institute, Rockilde, Denmark.

- Christopher, C.W., 2007. Understanding ecosystem robustness. *Trends Ecol. Evol.* 22(10): 504–506.
- Cofer, W.R., Koutzenogii, K.P., Kokorin, A., Ezcurra, A., 1930. Sediment Records of Biomass Burning and Global Change. En: Clark, J.S., et al. (Eds.). NATO ASI. Coleson y Morrison.
- Cofer, W.R., Levine, J.S., Winstead, E.L., Stocks, B.J., Cahoon, D.R., Pinto, J.P., 1993. Trace gas emissions from tropical biomass fires: Yucatan Peninsula, Mexico. *Atmos. Environ.* 27(12): 1903–1907.
- Conte, M.H., Weber, J.C., Carlson, P.J., Flanagan, L.B., 2003. Molecular and carbon isotopic composition of leaf wax in vegetation and aerosols in a northern prairie ecosystem. *Oecologia* 135: 67–77.
- Coplen, T.B., 1996. New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60: 3359–3360.
- Costa-Pérez, J.C., 2007. Restauración de zonas incendiadas en Andalucía. Manuales de Restauración forestal Nº 8. Consejería de Medio Ambiente (Junta de Andalucía).
- Cook R.L., Landford, C.H., Yamdagni, R., Preston, C.M., 1996. A modified cross-polarisation magic angle spinning ^{13}C NMR procedure for the study of humic materials. *Anal. Chem.* 68: 3979–3986.
- Crutzen, P.J., Goldammer, J.G. (Eds). 1993. Fire in the environment: the ecological, atmospheric, and climatic importance of vegetation fires. John Wiley. New York, USA.
- Da Cunha, L.C., Serve, L., Gadel, F., Blazi, J.L., 2000. Characterisation of riverine particulate organic matter by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 256: 191–204.
- Daniel, H., Schnitzer, M., Mehuys, G.R., 1990. En: Bolag, J.M., Stotzky, G. (Eds). *Soil Biochemistry.* Marcel Dekker. New York, USA. Vol. 6.
- Dean, J.R., Xiong, G., 2000. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. *Trends Anal. Chem.* 19: 553–564.
- DeBano, L.F., 2000. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: a review. *J. Hydrol.* 231-232: 195–206
- DeBano, L.F., Mann, L.D., Hamilton, D.A., 1970. Translocation of hydrophobic substances into soil by burning organic litter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 130–133.
- DeBano, L.F., Savage, S.M., Hamilton, D.A., 1976. Transfer of heat and hydrophobic substances during burning. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 779–782.
- De Bano, L. F., Dunn P. H., Conrad, D. A. (1977a). Fire's effect on physical and chemical properties of chaparral soils, *Proc. Symp. Environmental Consequences of Fire and Fuel Management in Mediterranean Ecosystems*, USDA, Forest Service, CA pp. 65–74.

- De Bano, L. F., Mann, L. D., Hamilton, D. A. (1977b). Fire's effects on physical and aggregate stability in hydrophobic soil. In: Proc. Symp. Environmental Consequences of Fire and Fuel Management in Mediterranean Ecosystems. U. S. D. A Forest Service, CA pp. 75–84.
- DeBano, L.F., Neary, D.G., Ffolliott, P.F., 1998. Fire's Effects on Ecosystems. John Wiley & Sons. New Cork, USA. 333 pp.
- De Blas, E., Rodríguez-Alleres, M., Almendros, G., 2010. Speciation of lipid and humic fractions in soils under pine and eucalyptus forest in northwest Spain and its effect on water repellency. *Geoderma*. 155 (3–4): 242–248.
- De Leeuw, J.W., Baas, M., 1993. The behaviour of sters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures: flash pyrolysis or flash chemolysis?. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 26: 175–184.
- Dell' Abate, M.T., Canali, S., Trinchera, A., Benedetti, A., Sequi, P., 2000. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. *J. Ther. Anal. & Cal.* 61: 389–396.
- Dell' Abate, M.T., Benedetti, A., Trinchera, A., Dazzi, C., 2002. Humic substances along the profile of two tipic Haploxerert. *Geoderma*. 107: 281–296.
- Dell' Abate, M.T., Benedetti, A., Brookes, P.C., 2003. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. *J. of Sep. Sci.* 26: 433–440.
- Deka, H.K., Mishra, R.R., 1983. The effect os slash burning on soil microflora. *Plant Soil*. 73: 167–175.
- De la Rosa., D. 2008. Evaluación Agro-ecológica de suelos para un desarrollo rural sostenible. Mundi-Prensa (Ed.).
- De la Rosa, J.M., González-Pérez, J.A., González-Vázquez, R., Knicker, H., López-Capel, E., Manning, D.A.C., González-Vila, F.J., 2008. Use of pyrolysis/GC-MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. *Catena*. 74: 296–303.
- De la Rosa Arranz, J.M., González-Vila, F.J., López-Capel, E., Manning, D.A.C., Knicker, H., González-Pérez, J.A., 2009. Structural properties of non-combustion-derived refractory organic matter which interfere with BC quantification. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85 (1–2): 399–407.
- De la Rosa, J.M., Sánchez-García, L., de Andrés, J.R., González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A., Knicker, H., 2010. Contribution of black carbon in recent sediments of the Gulf of Cadiz: Applicability of different quantification methodologies. *Quaternary International*. In Press, Corrected Prof. Available online 3 February 2011.
- Derenne, S., Largeau, C., Taulelle, F., 1993. Occurrence of non-hydrolysable amides in the macromolecular constituent of *Scenedesmus quadricauda* cell wall as revealed by ¹⁵N

- NMR: Origin of n-alkylnitriles in pyrolysates of ultralaminae-containing kerogens. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 851–857.
- Dettweiler, Ch., Knicker, H., González-Vila, F.J., Almendros, G., Zancada, M.C., Monitoring the fire impact on soil through chromatographic analysis of the lipid fraction. 3rd Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques, Aguadulce (Almería), Noviembre 2003.
- Díaz, E., Roldán, A., Lax, A., Alvadalejo, J., 1994. Formation of stable aggregates in degraded soils by amendment with urban refuse and peat. *Geoderma*. 63: 277–288.
- Díaz-Fierros, F., Pérez-Moreira, R., 1982. Nuevos datos sobre la influencia de los incendios forestales en la erosión del suelo en Galicia. *BAUR* 12: 129–140.
- Díaz-Fierros, F., Benito, E., Pérez, R., 1987. Evaluation of the U.S.L.E. for prediction of erosion in burnt forest areas in Galicia (NW Spain). *Catena* 14: 189–199.
- Dick R.P., Breakwell, D.P., Turco, R.F., 1996. Soil enzyme activities and biodiversity measurements as integrative microbiological indicators. En: Doran, J.W., Jones, A.J. (Eds). *Methods for Assessing Soil Quality*. Soil Sci Soc Am. 107–121.
- Dinel, H., Schnitzer, M., Mehuys, G.R., 1990. Soil lipids: origin, nature, contents, decomposition and effect on soil physical properties. En: Bollag, J.M., Stotzky, G. (Eds). *Soil Biochemistry*. Marcel Dekker. New York, USA. Vol. 6. 397– 429.
- Dria, K.J., Sachleben, J.R., Hatcher, P.G., 2002. Solid-state ¹³C NMR of humic acids at high magnetic field strengths. *J. Environment. Qual.* 31: 393–401.
- Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D., 1996. Soil hydrophobicity variations with depth and particle size fraction in burned and unburned *Eucalyptus globulus* and *Pinus pinaster* forest terrain in the Agueda Basin, Portugal. *Catena* 27: 25–47.
- Doerr, S.H., Shakesby, R.A., Walsh, R.P.D., 2000. Soil water repellence: its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. *Earth Sci. Rev.* 51:33–65.
- Dokuchaev, V.V., 1883. Russian Chernozem. In *Selected Works of Dokuchaev, V.V.* Vol. 1. 14–419.
- Doran, J.W., Safley, M., 1997. Defining and assessing soil health and sustainable productivity. En: Pankhurst, C.E., Doube, B.M., Bupta, V.V.S.R. (Eds). *Biological Indicators of Soil Health*. CAB International. Wallingford, USA. 1–28.
- Eckmeier, E., 2007. Detecting prehistoric fire-based farming using biogeochemical markers. Doctoral Dissertation, University of Zurich, Switzerland, Manuscript VI: 1–9.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical fossils. *Sci. Am.* 216: 32–42.
- Ellert, B.H., Clapperton, M.J., Aderson, D.W., 1997. An ecosystem perspective of soil quality. En: Gregorich, E.G., Carter, M.R. (Eds.). *Soil quality for crop production and ecosystem health*. Elsevier, Amsterdam. 115–141.

- Etiégni, L., Campbell, A.G., 1991. Physical and chemical characteristics of wood ash. *Bioresource Technol.* 37: 173–178.
- Evershed, R.P., Bethell, P.H., Reynolds, P.J., Walsh, N.J., 1997. 5 beta-Stigmastanol and related 5 beta-stanols as biomarkers of manuring: Analysis of modern experimental material and assessment of the archaeological potential. *J. Archaeol. Sci.* 24: 485–495.
- Farrimond, P., Flanagan, R.L., 1996. Lipid stratigraphy of a Flandrian peat bed (Northumberland, UK)–Comparison with the pollen record. *The Holocene* 6: 69–74.
- Fernández, M.C., Gimeno, P., González, J., 1988. Impacto del fuego sobre ecosistemas edáficos. II. Congreso Nacional sobre la ciencia del suelo. S.E.C.S/I.R.N.A. 603–608.
- Fernández, I., Cabaneiro, A., Carballas, T., 1997. Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil Biol. Biochem.* 29: 1–11.
- Fernández, I., Cabaneiro, A., González-Prieto, S.J., 2004. Use of ^{13}C to monitor soil organic matter transformations caused by a simulated forest fire *Rapid Com. Mass Spectrom.* 18: 435–442.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2004. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environ. Eng. Sci.* 21: 705–721.
- Fisher, E., Oldfield, F., Wake, R., Boyle, J., Appleby, P., Wolff, G.A., 2003. Molecular marker records of land use change. *Org. Geochem.* 34: 105–119.
- Gadel, F., Charrière, B., Serve, L., 1993. Chemical characterization of suspended particulate organic matter by pyrolysis-gas chromatography coupled with mass spectrometry and high performance liquid chromatography in the bottom nepheloid layer of the Rhône Delta. *Stuar. Coastal Shelf S.* 37: 221–236.
- Galiulin, R.V., Bashkin, V.N., Galiulina, R.A., 2002. Review: Behaviour of persistent organic pollutants in the air-plant-soil system. *Water Air Soil Pollut.* 137: 179–191.
- Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2000. Origin and formation pathway Kerogen-like organic matter in recent sediments of the Danube delta (northwestern Black Sea). *Org. Geochem.* 31: 1663–1683.
- García-Alvárez, A., Ibáñez, J.J., 1994. Seasonal fluctuations and crop influence on microbiota and enzyme activity in fully developed soils of central Spain. *Arid Soil Research Rehabilitation.* 8: 161–178.
- García, P., Hall, P.J., Mondragón, F., 1999. The use of differential scanning calorimetry to identify coals susceptible to spontaneous combustion. *Thermochimica Acta.* 336: 41–46.
- Ghabbour, E., Davies G., 2004. *Humic Substances. Nature's Most Versatile Materials.* Taylor and Francis, Inc. New York, 372 p.

- Geyer, W., Hemidi, F.A.H., Bruggeman, L., Hanschmann, G., 2000. Investigation on soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis. *Thermochim. Acta* 361: 139-146
- Gimeno, P., 1987. Impacto del fuego sobre ecosistemas edáficos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid.
- Giovannini, G., Luchessi, S., 1983. Effect of fire on hydrophobic and cementing substances of soil aggregates. *Soil Sci.* 136: 231–236.
- Giovannini, G., Luchessi, S., 1997. Modifications induced in soil physico-chemical parameters by experimental fires at different intensities. *Soil Sci.* 162: 479–486.
- Giovannini, G., Luchessi, S., Cerevelli, S., 1983. Water-repellent substances and aggregate stability in hydrophobic soil. *Soil Sci.* 135: 110–113.
- Giovannini, G., Lucchesi, S., Giachetti, M., 1987. The natural evolution of a burned soil: a three-year investigation. *Soil Sci.* 143: 220–226.
- Giovannini, G., Lucchesi, S., Giachetti, M., 1988. Effects of heating on some physical and chemical parameters related to soil aggregation and erodibility. *Soil Sci.* 46: 255–261.
- Giovannini, G., Lucchesi, S., Giachetti, M., 1989. Beneficial and detrimental effects of heating on soil quality. En: Goldammer, J.C., Jenkins, M.J. (Eds.). *Fire and Ecosystem Dynamics Mediterranean and Northern Perspectives*. Academic Publishing. The Hague. 95–102.
- Giovannini, G., Lucchesi, S., Giachetti, M., 1990. Effects of heating on some chemical parameters to soil fertility and plant growth. *Soil Sci.* 0: 344–350.
- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech W., 1998. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. *Org. Geochem.* 29: 811–819.
- Goldammer, J.P., 1995. Paper presented at *Forests and Global Climate Change: Forests and the Global Carbon Cycle*.
- González, J., Fernández, M.C., Gimeno, P., 1992. Efectos de los incendios forestales sobre el suelo. *Suelo Planta* 2: 71–79.
- González, J., Cala, V., Iglesias, T., 1996. Forms of Mn in soils affected by a forest fire. *Sci. Total Environ.* 181: 231–236.
- González-Pérez J.A., González-Vila F.J., Almendros G., Knicker H., Polvillo O., Salas F., Costa J.C., 2002. Wildfire and black carbon production in Andalusian Mediterranean forest. In *“Forest Fire Research & Wildland Fire Safety”* (Ed. D.X. Viegas), (CD-ROM), 7pp. Millpress, Rotterdam, The Netherlands (ISBN 90 77017 72 0).
- González-Pérez, J.A., Gonzalez-Vila, F.J., Almendros, G., Zancada, M.C., Polvillo, O., Martin, F., 2003. Preferential accumulation of selectively preserved biomacromolecules in the humus fractions from a peat deposit as seen by analytical pyrolysis and spectroscopic techniques. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68–69: 287–298.

- González-Pérez, J.A., F.J. González-Vila, G. Almendros, H. Knicker., 2004. The effect of fire on soil organic matter—a review. *Environ. Int.* 30: 855–870.
- González-Pérez, J.A., González-Vázquez, R., Polvillo, O., Knicker, H., López-Capel, E., Manning, D.A.C., de la Rosa, J.M., Terán, A., González-Vila, F.J., 2007. Fire impact upon the soil lipid fraction. Assessment and significance. *International Meeting of Fire Effects on Soil Properties*. Barcelona, España. Book of Abstracts: 36pp
- González-Pérez, J.A., González-Vila, F.J., González-Vázquez, R., Arias, M.E., Rodríguez, J., Knicker, H., 2008. Use of multiple biogeochemical parameters to monitor the recovery of soils after forest fires. *Org. Geochem.* 39: 940–944.
- González-Vila F.J., Almendros G., Knicker H., González J.A., Polvillo O., 2002. Nature of refractory forms of organic carbon in soils affected by fires. Pyrolytic and spectroscopic approaches. En: *Forest Fire Research & Wildland Fire Safety* (Ed. D.X. Viegas) (CD-ROM), 5pp. Milipress, Rotterdam, The Netherlands (ISBN9077017720).
- González-Vila, F.J., Almendros, G., 2004. Thermal transformation of soil organic matter by natural fires and laboratory-controlled heatings. En: Ikan, R. (Ed.) *Natural and laboratory simulated thermal geochemical processes*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishing. 153–200.
- González-Vila, F.J., Lentz, H., Lüdemann, H.D., 1976. FT-¹³C NMR spectra of natural humic substances. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 72: 106–31069.
- González-Vila, F.J., Lentz, H., Lüdemann, H.D., Martín, F., 1983. ¹³C NMR structural features of soil humic acids and their methylated, hydrolyzed and extracted derivatives. *Geoderma*.35: 3–15.
- González-Vila, F.J., Tinoco, P., Almendros, G., Martín, F., 2001. Pyrolysis-GC-MS analysis of the formation and degradation stages of charred residues from lignocellulosic biomass. *J. Agricul. Food Chem.* 49: 1128–1131.
- González-Vila, F.J., Boski, T., Polvillo, O., Terán, A., González-Pérez, J.A., Arias, M.E., 2005. Aliphatic biopolymers and lignin signatures in resilient humic materials from an estuarine sedimentary sequence (Guadiana Valley, SW Iberian Peninsula). 22nd International Meeting on Organic Geochemistry (22 IMOG). Sevilla, España. In: González-Vila F.J., González-Pérez J.A., Almendros G. (Eds) *Organic Geochemistry: Challenges for the 21st Century*. (Vol II): 996-997 (URI: <http://hdl.handle.net/10261/3957>; ISBN:84-689-3661-8)
- González-Vila, F.J., Verdejo-Robles, T., González-Pérez, J.A., de la Rosa, J.M., González-Vázquez, R., Polvillo, O., Terán, A., 2007. Double-Shot Pyrolysis-GC-MS direct analysis of complex environmental matrices. VII Scientific Meeting of the Spanish Society of Chromatography and Related Techniques (SECyTA). Granada, España. Book of Abstracts:

- Gonçalves, C.N., Dalmolin, R.S.D., Dick, D.P., Knicker, H., Klamt, E., Kögel-Knabner, I., 2003. The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*, 116, 373-392.
- Gröcke, D.R., 2002. The carbon isotope composition of ancient CO₂ based on higher-plant organic matter. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 360: 633–658.
- Hashimoto, N., Adyama, T., Shioiri, T., 1981. New methods and reagents in organic synthesis. A simple efficient preparation of methyl esters with trimethylsilyldiazomethane (TMSCHN₂) and its application to gas chromatographic analysis of fatty acids. *Chem. Pharm. Bull.* 29, 1475–1478.
- Harvey, A.E., Larsen, M.J., Jurgensen, M.F., 1976. Distribution of ectomycorrhizae in mature Douglas-fir/larch forest soil in western Montana. *Forest Sci.* 22: 393–398.
- Haslam, S.F.I., Chudek, J.A., Goldspink, C.R., Hopkins, D.W., 1998. Organic matter accumulation following fires in a moorland soil chronosequence. *Global Change Biol.* 4: 305–313.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Org. Geochem.* 21: 1081–1092.
- Hatcher, P.G., Breger, I.A., Dennis, L.W., Maciel, G.E., 1983. Solid-state ¹³C NMR of sedimentary humic substances; new revelations on their chemical composition, *En Aquatic and Terrestrial Humic Material*. Eds. R.F. Christman y E.T. Gjessing. Cap. 3, Ann Arbor. Michigan.
- Hempfling, R., Schulten, H.R., 1989. Selective preservation of biomolecules during humification of forest litter studied by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 81: 31–40.
- Hempfling, R., Schulten, H.R., Horn, R., 1990. Relevance of humus composition to the physical/mechanical stability of agricultural soils: a study by direct pyrolysis-mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 17: 275–281.
- Henderson, G.S., Golding, D.L., 1983. The effect of slash burning on the water repellency of forest soils at Vancouver, British-Columbia. *Can. J. For. Res.* 13(2): 353–355.
- Hernández, T., García, C., Reinhardt, L., 1997. Short-term effect of wildfire on the chemical, biochemical and microbiological properties of Mediterranean pine forest soils. *Biol. Fertility Soils* 25: 109–116.
- Hilscher, A., Knicker, H., 2011. Degradation of grass-derived pyrogenic organic material, transport of the residues within a soil column and distribution in soil organic matter fractions during a 28 month microcosm experiment. *Org. Geochem.* 42, 42–54.
- Hoffmann, G., Pallauf, J., 1965. A colorimetric method for determining saccharase activity in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, und Bodenkunde* 110: 193–201.

- Hubert, A., Wenzel, K.-D., Manz, M., Weissflog, L., Engewald, W., Schüürmann, G. 2000. High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction. *Anal. Chem.* 72: 1294–1300.
- Hoffman I., Schnitzer, M., 1965. Thermogravimetric studies on soil humic compounds. *First.Int.Th. An. Conf.* 62–63.
- Huffman, E.L., MacDonald, L., Stednick, J.D., 2001. Strength and persistence of fire-induced soil hydrophobicity under ponderosa and lodgepole pine, Colorado Front Range. *Hydrol. Proces.* 5: 2877–2892.
- Ibáñez, J.J., Lobo, M.C., Almendros, G., Polo, A., 1983. Impacto del fuego sobre algunos ecosistemas edáficos de clima Mediterraneo continental en la zona centro de España. *Boletín de la Estación Central de Ecología* 12: 27–42.
- Iglesias, T., Cala, V., Walter, I., González, J., 1996. Efectos de los incendios forestales en las propiedades de los suelos. *Ecología* 10: 105–111.
- Iglesias, T., Cala, V., González, J., 1997. Mineralogical and chemical modifications in soils affected by a forest fire in the Mediterranean area. *Sci. Total Environ.* 204: 89–96.
- Imeson, A.C., Verstraten, J.M., Van Mulligen, E.J., Senvink, J., 1992. The effects of fire and water repellency on infiltration and runoff under Mediterranean type forest. *Catena* 19: 345–361.
- Irving, W.J., 1982. *Analytical Pyrolysis*, Marcel Dekker, New York, 548p.
- Jaffé, R., Elismé, T., Cabrera, A.C., 1996. Organic geochemistry of seasonally flooded rain forest soils: molecular composition and early diagenesis of lipid components. *Org. Geochem.* 25: 9–17.
- Jaffé, R., Cabrera, A.C., Hajje, N., Carvajal-Chitty, H., 1996. Organic biogeochemistry of a hypereutrophic tropical, freshwater lake — Part 1: particle associated and dissolved lipids. *Org. Geochem.* 25: 227–240.
- Jambu, P., Fustec, E., Jacquesy, R., 1978. Les lipides des sols: Nature, origine, évolution, propriétés. *Science du Sol* 4: 229–240.
- Jambu, P., Coulibay, G., Bilong, P., Magnoux, P., Amblès, A., 1983. Influence of lipids on physical properties of soil. *Humus Planta* 8: 46–50.
- Jambu, P., Jenks, M.A., Andersen, L., Teusink, R.S., Williams, M.H., 2001. Leaf cuticular waxes of potted rose cultivars as affected by plant development, drought and paclobutrazol treatments. *Physiol. Plant* 12: 62–70.
- Johns, R.B. (Ed.), 1986. *Biological Markers in the Sedimentary Record. Methods in Geochemistry and Geophysics* 24. Elsevier Science. Amsterdam.
- Johnson, D.W., 1992. Effects of forest management on soil carbon storage. *Water Air Soil Pollut.* 64: 83–120.

- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Furlong, E.T., Giger, W., Hites, R.A., Schaffner, C., Johnston, A.E., 1988. Increases in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of an agricultural soil over the last century. *Environ. Sci. Technol.* 23: 95–101.
- Kang, B.T., Sajjapongse, A., 1980. Effect of heating on properties of some soils from Southern Nigeria and growth of rice. *Plant Soil* 55(1): 85–95.
- Keely, J.E., Zedler, P.H., 1998. Ecology and Biogeography of Pinus. En: Richardson, D.M. (Ed.). Cambridge University Press. Cambridge, UK.
- Kästner, M., 2000. Degradation of Aromatic and Polyaromatic Compounds. En: Rehm, H.-J., Reed, G., Pühler, A., Stadler P. (Eds.). *Biotechnologie*, 2nd edition, Vol. 11b. Environmental Processes - Soil Decontamination, Waste Gas Treatment, Potable Water Preparation. Wiley-VCH. Weinheim. 211–239.
- Ketterings, Q.M., Bigham, J.M., Laperche, V., 2000. Changes in soil mineralogy and texture caused by slash-and-burn fires in Sumatra, Indonesia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1108–1117.
- Khanna, P.K., Raison, R.J., 1986. Effect of fire intensity on solution chemistry of surface soil under a *Eucalyptus pauciflora* forest. *Aus. J. Soil Res.* 24: 423–434.
- Khanna, P.K., Raison, R.J., Falkiner, R.A., 1994. Chemical properties of ash derived from eucalyptus litter and its effect on forest soil. *Forest Ecol. Manag.* 66: 107–125.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. An introduction to organic Geochemistry. Longman Scientific & Technical Harlow.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. Molecular evaluation of recent sediments. *Introduc. Org. Geochem.* 165–186.
- Kitur, B.K., Frye, W.W., 1983. Effects of heating on soil chemical properties and growth and nutrient composition of corn and millet. *Soc. Am. J.* 47: 91–94.
- Knicker, H., 2000. Biogenic nitrogen in soils as revealed by solid-state carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Environ. Qual.* 29(3): 715–723.
- Knicker, H., 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments—what is the difference? *Marine Chemistry* 92 167–195.
- Knicker, H., 2010. "Black nitrogen" — an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal. *Org. Geochem.* 41: 947–950.
- Knicker, H., Lüdemann, H.D., 1995. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. *Org. Geochem.* 23: 329–341.
- Knicker, H., Skjemstad, J.O., 2000. Nature of organic carbon and nitrogen in physically protected organic matter of some Australian soils as revealed by solid-state ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy. *Aus. J. Soil Res.* 38: 113–127.

- Knicker, H., Müller, P., 2006. Transport and immobilization of 2,4,6 15N-trinitrotoluene in soil microcosms subjected to long term incubation under aerobic conditions. *Water, Air, and Soil Pollut.* 6, 235–260.
- Knicker, H., Fründ, R., Lüdemann, H.D., 1993. The chemical nature of nitrogen in native soil organic matter. *Naturwissenschaften* 80: 219–221.
- Knicker, H., Almendros, G., González-Vila, F.J., Martín, F., Lüdemann, H.D., 1996. 13C- and 15N-NMR spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment. *Soil Biol. Biochem.* 28: 1053–1060.
- Knicker, H., Fründ, R., Lüdemann, H.D., 1997. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Environmental Chemistry. En: Nanny, M., Minear, R.A., Lenner, J. (Eds). Oxford University Press. London, UK.
- Knicker, H., Schmidt, M.W.I., Kögel-Knabner, I., 2000. Nature of organic nitrogen in fine particles size separates of sandy soils of highly industrialized areas as revealed by NMR spectroscopy. *Soil Biol. Biochem.* 32: 241–252.
- Knicker, H., González-Vila, F.J., Polvillo, O., González-Pérez, J.A., Almendros G., 2005. Fire-induced transformation of C- and N- forms in different organic soil fractions from a Dystric Cambisol under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster*). *Soil Biol. Biochem.* 37: 701–718.
- Knicker, H., González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A., Polvillo, O., 2006. Characteristic alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state 13C NMR study. *Eur. J. Soil Sci.* 57: 558–569.
- Knicker, H., Müller, P., Hilscher, A., 2007. How useful is chemical oxidation with dichromate for the determination of "Black Carbon" in fire-affected soils? *Geoderma* 142, 178–196.
- Kögel-Knabner, I., 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 34: 139–162.
- Kogel-Knabner, I., De Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1992. Nature and distribution of alkyl carbon in forest soil profiles: Implications for the origin and humification of aliphatic biomacromolecules. *Sci. Total Environ.* 117-118: 175–185.
- Kolattukudy, P.E., Croteau, R., Buckner, J.S., 1976. Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. P.E. Kolattukudy (Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 289–347.
- Kök, M.V., 2001. An investigation into the combustion curves of lignite. *J. Ther. Anal. Cal.* 64: 1319–1323.
- Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* 110: 79–88.

- Kuhlbusch, T.A.J., Andreae, M.O., Cachier, H., Goldammer, J.G., Lacaux, J.P., Shea, R., Crutzen, P.J., 1996. Black carbon formation by savanna fires: measurements and implications for global carbon cycle. *J. Geophys. Res.* 101: 651–665.
- Kutiel, P., Naveh, Z., 1987b. The effect of fire on nutrients in a pine forest soil. *Plant Soil* 104: 269–274.
- Kutiel, P., Kutiel, H., 1989. The effect of a wildfire on soil nutrients and vegetation in an Aleppo pine forest on Mount Carmel, Israel. *Pirineos* 134: 59–74.
- Kutiel, P., Shaviv, A., 1989. Effect of simulated forest fire on the availability of N and P in Mediterranean soils. *Plant Soil* 120: 57–63.
- Leifeld, J., 2007. Thermal stability of black carbon characterised by oxidative differential scanning calorimetry. *Org. Geochem.* 38: 112–127.
- Leifeld, J., Franko, U., Schulz, E., 2006. Thermal stability responses of soil organic matter to long-term fertilization practices. *Biogeosciences.* 3: 371–374.
- Levine, J.S., 1994. En: Zepp, R.G. (Ed.). *Climate Biosphere Interaction: Biogenic Emissions and Environmental Effects of Climate Change*. J. Wiley & Sons, Inc.
- Levine, J.S., 1996a. En: Levine, J.S. (Ed.). *Biomass Burning and Global Change Volume 1*. The MIT Press. Cambridge, Massachusetts.
- Levine, J.S., 1996b. En: Levine, J.S. (Ed.). *Biomass Burning and Global Change Vols 1 and 2*. The MIT Press. Cambridge, Massachusetts.
- Levine, J.S., Cofer, W.R., Cahoon, D.R., Winstead, E.L., 1995. Biomass burning: A driver for global change. *Env. Sci. Technol.* 29: 120A-125A.
- Lichtfouse, E., Dou, S., Girardin, C., Grably, M., Balesdent, J., Behar, F., Vandembroucke, M., 1995. Unexpected ¹³C-enrichment of organic components from wheat crop soils: evidence for in situ origin of soil organic matter. *Org. Geochem.* 23: 865–868.
- Lichtfouse, E., Bardoux, G., Mariotti, A., Balesdent, J., Ballentine, D.C., Macko, S.A., 1997. Molecular, ¹³C and ¹⁴C evidence for the allochthonous and ancient origin of C₁₆-C₁₈ n-alkanes in modern soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 1891–1898.
- López-Capel, E., Sohi, S.P., Gaunt, J.L., Manning, D.A.C., 2005a. Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 136–140.
- López-Capel, E., Bol, R., Manning, D.A.C., 2005b. Application of simultaneous thermal analysis mass spectrometry and stable carbon isotope analysis in a carbon sequestration study. *Rapid Comm. Mass. Spect.* 19: 3192–3198.
- López-Capel, E., Abbott, G.D., Thomas, K.M., Manning, D.A.C., 2006a. Coupling of thermal analysis with quadrupole mass spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for simultaneous determination of evolved gases and their carbon isotopic composition. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 75: 82–89.

- López-Capel, E., de la Rosa Arranz, J.M., González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A., Manning, D.A.C., 2006b. Elucidation of different forms of organic carbon in marine sediments from the Atlantic coast of Spain using thermal analysis coupled to isotope ratio and quadrupole mass spectrometry. *Org. Geochem.* 37: 1983–1994.
- Lynham, T.J., Wickware, G.M., Mason, J.A., 1998. Soil chemical changes and plant succession following experimental burning in immature jack pine. *Can. J. Soil Sci.* 78: 93–104.
- Madrigal, J., Hernando, C., Guijarro, M., Diez, C., Marino, E. and De Castro, A.J., 2009. Evaluation of forest fuel flammability and combustion properties with an adapted mass loss calorimeter device. *J. Fire Sci.* 27:3 23–342.
- Maffei, M., 1996. Chemotaxonomic significance of leaf wax n-alkanes in the Gramineae. *Biochem. Syst. Ecol.* 24: 53–64.
- Mangas, V.J., Sánchez, R.J., Ortiz, C., 1992. Effects of fire on runoff and erosion on Mediterranean forest soils SE-Spain. *Pirineos* 140: 37–51.
- Manning, D.A.C., López-Capel, E., Barrer, S., 2005. Seeing soil carbon: use of thermal analysis in the characterization of soil C reservoirs of differing stability. *Mineralogical.* 69: 425–435.
- Marion, G.M., Moreno, J.M., Oechel, W.C., 1991. Fire severity, ash deposition and clipping effects on soil nutrients in chaparral. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 23:105–119.
- Marschner, B., 1999. Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) im Boden. *J. of Plant Nutr. Soil Sci.* 162: 1–14.
- Marseille, F., Disnar, J.R., Guillet, B., Noack, Y., 1999. N-alkanes and free fatty acids in humus and A1 horizons of soils under beech, spruce and grass in the Massif-Central (Mont-Lozère), France. *Eur. J. Soil Sci.* 50: 433–441.
- Martín, F., Sáiz-Jiménez, C., Cert, A.I., 1977. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of soil humic fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 1114–1118.
- Martín, F., González-Vila, F.J., del Río, J.C., Verdejo, T., 1994. Pirólisis derivatization of humic substances. I. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethyl ammonium hydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 28: 71–80.
- Martin, D.A., Moody, J.A., 2001. Comparison of soil infiltration rates in burned and unburned mountainous watersheds. *Hydrol. Proces.* 15(15): 2893–2903.
- Mata, T., Burriel Moreno, J.A., Ibáñez, J.J., Vayreda, J., 2007. Mapas de modelos de combustibles y de modelos de inflamabilidad en Cataluña. IV Conferencia Internacional sobre Incendios Forestales (Wildfire2007). Sevilla, España. Book of Abstracts. 249pp.
- Mataix-Solera, 1999, Alteraciones físicas, químicas y biológicas en suelos afectados por incendios forestales. Contribución a su conservación y regeneración. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante , 330 p.

- Mataix-Solera, J., Doerr, S.H., 2004. Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forests in southeastern Spain. *Geoderma* 118: 77–88.
- Mataix-Solera, J., Gómez, I., García, F., Navarro-Pedreño, J., Mataix, J., 1996a. Degradation of a burnt forest soil: Evolution of organic matter and aggregate stability. First European Conference of Erosion Contro. Sitges, Barcelona.
- Mataix-Solera, J., García, F., Mataix, J., Gómez, I., Navarro-Pedreño, J., 1996b. Modificaciones del contenido salino en suelos quemados. Evaluación del pH, CE, Na, K, Ca y Mg. IV Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Lleida. Actas del Congreso 57–62.
- Mataix-Solera, J., Guerrero, C., Gómez, I., Navarro-Pedreño, J., Mataix, J., 1999b. Modifications in N, P, K, Na, Ca, Mg and organic matter contents in a forest soil affected by experimental fire. 6th International Meeting on Soils with Mediterranean Type of Climate. Barcelona. Extended Abstracts 774–776.
- Mermut, A.R., Luk, S.H., Romkens, M.J.M., Poesen, J.W.A., 1997. Soil loss by splash and wash during rainfall from two loess soils. *Geoderma* 75: 203–214.
- Metzger, J.O., Bornscheuer, U. 2006. Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 71: 13–22.
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27: 213–250.
- Moreno, J.M., Oechel, W.C., 1995. *The Role of Fire in Mediterranean-type Ecosystems*. Springer, New York.
- Moucawi, J., Fustec, E., Jambu, P., Jacquesy, R., 1981 Decomposition of lipids in soils: Free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. *Soil Biol. Biochem.* 13(6): 461–468.
- Naidu, C.V., Srivasuki, K.P., 1994 Effects of fire on soil characteristics in different areas of Seshachalam Hills. *Annals Forest.* 2: 166–173.
- National Institute of Standards and Technology (NIST), 1995. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database, Standard Reference Database 1a and the Nist Mass Spectral Search Program, Version 1a. Gaithersburg, MD.
- Naveh, Z., 1990. Fire in the Mediterranean—A landscape ecological perspective. En: Goldammer, J.G., Jenkins, M.J. (Eds.). *Fire in ecosystems dynamics: Mediterranean and Northern perspective*. SPB Academic Publishing. p. 1– 20. The Hague.
- Nguyen Tu, T.T., Derenne, S., Largeau, C., Mariotti, A., Bocherens, H., 2001. Evolution of the chemical composition of *Ginkgo biloba* external and internal leaf lipids through senescent and litter formation. *Org. Geochem.* 32: 45–55.
- Nguyen Tu, T.T., Derenne, S., Largeau, C., Bardoux, G., Mariotti, A., 2004. Diagenesis effects on specific carbon isotope composition of plant n-alkanes. *Org. Geochem.* 35: 317–329.

- Nip, M., Tegelaar, E.W., Briukhuis, H., de Leeuw, J.W., Schenk, P.A., Holloway, P.J., 1986b. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Org. Geochem.* 10: 769–778.
- Nierop, K.G.J., Van Lagen, B., Buurman, P., 2001. Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. *Geoderma* 100(1-2): 1–24.
- O'Donnell, A.G., Goodfellow, M., Hawksworth, D.L., 1994. *Transac. Royal Soc. London. Series B. Biol. Sci.* 345: 65–73.
- Nordgren, A., 1988. Apparatus for the Continuous, Long-Term Monitoring of Soil Respiration Rate in Large Numbers of Samples. *Soil Biol. Biochem.* 20: 955–957
- Oades, J.M., 1993. The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma* 56: 377–400.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2001a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 1. Temperate climate conifers. *Appl. Geochem.* 16: 1513–1544.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2001b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 2. Deciduous trees. *Appl. Geochem.* 16: 1545–1565.
- Oros, D.R., bin Abas, M.R., Omar, N.Y.M.J., Rahman, N.A., Simoneit, B.R.T., 2006. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Appl. Geochem.* 21: 919–940.
- Otero, M., Calvo, L.F., Estrada, B., García, A., Morám, A., 2002. Thermogravimetry a technique for establishing the estabilization progress of sludge from wastewater treatment plants, *Thermochim. Acta*, 32: 222-227.
- Oswald, B.P., Davenport, D., Neuenschwander, L.F., 1999. Effects of slash pile burning on the physical and chemical soil properties of Vassar soils. *J. Sustainable For.* 8: 75–86.
- Otto, A., Gondokusumo, R. and Simpson, M.J., 2006. Characterization and quantification of biomarkers from biomass burning at a recent wildfire site in Northern Alberta, Canada. *Appl. Geochem.* 21: 166.
- Owensby, C.E., Wyrill, J.B., 1973. Effect of range burning on Kansas Flint Hill soils. *J. Range Manag.* 26: 185–188.
- Page, A.L., Miller, E.M., Keeney, D.R., 1982. *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties.* Soil Sci. Soc. Am. Inc. 903–947. Madison.
- Pancholy, S.K., Rice, E.L., 1973. Soil enzymes in relation to old field succession: Amylase, cellulase, invertase, dehydrogenase and urease. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 47–50.
- Pankhurst, C.E., 1995. Evaluation of soil biological properties as potential bioindicators of soil health. *Aust. J. Exp. Agric.* 35: 1015–1028.

- Pankhurst, C.E., Hawke, B.G., McDonald, H.J., Kirkby, C.A., Buckerfield, J.C., Michelsen, P., O'Brien, K.A., Gupta, V.V.S.R., Doube, B.M., 1995. Evaluation of soil biological properties as potential bioindicators of soil health. *Australian J. Experm. Agricult.* 35: 1015–1028.
- Pankhurst, C.E., Doube, B.M., Gupta, V.V.S.R., 1997. Biological Indicators of Soil Health: Synthesis. En: Pankhurst, C.E., Doube, B.M., Gupta, V.V.S.R. (Eds.). *Biological indicators of soil health*. CAB International, 419–435.
- Parker, J.L., Fernandez, I.J., Rustad, L.E., Norton, S.A., 2001. Effects of nitrogen enrichment, wildfire, and harvesting on forest-soil carbon and nitrogen. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65(4): 1248–1255.
- Parton, W.J., Schimel, C.V., Cole, C.V., Ojima, D.S., 1987. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in great plain grasslands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 1173–1179.
- Paterson, E., 1998. Development of a framework for soil monitoring for the state of the natural heritage reporting. *Scottish Natural Heritage Comisioned Report F98AC112B*, Scottish Natural Heritage, Edinburgh. UK.
- Pepe, C., Dizabo, P., 1989. Les marqueurs biogéochimiques: application à l'archéologique. *Rev. d'Archéometrie* 13: 1–12.
- Peters, K.E., Walters., C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide, 2nd Edition, I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Petronio, B.M., Ferri, T., Papalini, C., 1989. Characterization of the organic components of a sludge, *Talanta*, 36: 1177-1182.
- Peuravuori, J., Passo, N., Pihlaja, K., 1999. Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta*, 325: 181-193.
- Philp, R.P., Oung, J.N., 1988. Biomarkers: occurrence, utility, and detection. *Anal. Chem.* 60: 887A–896A.
- Piedra-Buena, A., Almendros, G., González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A., Knicker, H., 2010. Transformations in carbon and nitrogen-forms in peat subjected to progressive thermal stress as revealed by analytical pyrolysis. *Chem. Ecol.* 26: 361-370.
- Pietikäinen, J., Fritze, H., 1995. Clear-cutting and prescribed burning in coniferous forest - comparison of effects on soil fungal and total microbial biomass, respiration activity and nitrification. *Soil Biol. Biochem.* 27: 101–109.
- Pietikäinen, J., Hiukka, R. Fritze, H., 2000. Does short term heating of forest humus change its properties as a substrate for microbes?. *Soil Biol. Biochem.* 32: 277-288.
- Pietro, M y Castaldi, P. 2004. Termal análisis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process, *Thermochim. Acta* 413: 209-214.

- Piper, C.S., 1950. Soil and plant analysis. The Hasell Press, Adelaide, Australia.
- Plante, A.F., Pernes, M., Chenu, C., 2005. Changes in clay associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma*. 129: 186–199.
- Pörschmann, J., Plugge, J., Toth, R., 2001. In situ derivatization using pressurised liquid extraction to determine phenols, sterols and carboxylic acids in environmental samples and microbial biomasses. *J. Chromatog. A* 909: 95–109.
- Post, W.M., Peng, T.H., Emanuel, W.R., King, A.W., Dale, W.H., De Angelis, D.L. 1990. The global carbon cycle. *Am. Scient.* 78: 310–326.
- Prentice, I.C., Farquhar, G.D., Fasham, M.J.R., Goulden, M.L., Heimann, M., Jaramillo, V.J., Kheshgi, H.S., Le Quéré, C., Scholes, R.J., Wallace, D.W.R. 2001. En: Houghton, J.T. et al. (Eds.). *Climate Change: The Scientific Basis*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- Preston, C.M., 1996. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci.* 161: 144–166.
- Preston, C.M., Riepmeester, J.A., 1982. Application of solution and solid-state ¹³C NMR to four organic soils, their humic acids fulvic acids, humins and hydrolysis residues. *Can. J. Spectroscopy* 27: 99–105.
- Preston, C.M., Newman, R.H., 1992. Demonstration of spatial heterogeneity in the organic matter of de-ashed humin samples by solid-state ¹³C CPMAS NMR. *Canadian J. Soil Sci.* 72: 13–19.
- Preston, C.M., Shipitabo, S.E., Dudley, R.F., Tyfe, C.A., Mathur, S.P., Levesque, M. 1987. Comparison of CPMAS RMN ¹³C and chemical techniques for measuring the degree of decomposition in virgin and cultivated peat profiles., *Can J. Soil Sci.*, 67: 187-198
- Prieto-Fernández, A., Acea, M.J., Carballas, T., 1998. Soil microbial and extractable C and N after wildfire. *Biol. Fertil. Soils* 27: 132–142.
- Prieto-Fernández, A., Carballas, M., Carballas, T., 2004. Inorganic and Organic N pools in soils burned or heated: immediate alterations and evolution after forest wildfires. *Geoderma* 121: 291–306.
- Pyne, S.J., 1996. En: Goldammer, J.G., Furyaev, V.V. (Eds.). *Fire in the Ecosystems of Boreal Eurasia*. Kluwer Academic Pubsh. Dordrecht, The Netherlands.
- Pyne, S.J., Goldammer, J.G., 1997. En: Clark, J.S., Cachier, H., Goldammer, J.G., Stocks, B.J. (Eds.). *Sediment Records of Biomass Burning and Global Change*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. New York, USA.
- Quénéa, K., Derenne, S., Largeau, C., Rumpel, C., Mariotti, A., 2004. Variation in lipid relative abundance and composition among different particle size fractions of a forest soil. *Org. Geochem.* 35: 1355–1370.

- Quénéa, K., Derenne, S., Largeau, C., Rumpel, C., Mariotti, A., 2005. Spectroscopic and pyrolytic features and abundance of the macromolecular refractory fraction in a sandy acid forest soil (Landes de Gascogne, France). *Org. Geochem.* 36: 349–362.
- Quénéa, K., Largeau, C., Derenne, S., Spaccini, R., Bardoux, G., Mariotti, A., 2006. Molecular and isotopic study of lipids in particle size fractions of a sandy cultivated soil (Cestas cultivation sequence, southwest France): Sources, degradation, and comparison with Cestas forest soil. *Org. Geochem.* 37: 20–44.
- Raison, R.J., 1979. Modifications of the soil environment by vegetation fires: A review. *Plant and Soil* 51: 73–108.
- Raison, R.J., O'Connell, A.M., Khanna, P.K., Keith, H., 1992. Effects of repeated fires on nitrogen and phosphorous budgets and cycling processes in forests ecosystems. En: Trabaud, L., Prodon, R. (Eds.). *Fire in mediterranean Ecosystems*. Commission of the European Communities. *Ecosystems Res.* 347–363.
- Rethemeyer, J., Kramer, C., Gleixner, G., Wiesenberg, G.L.B., Schwark, L., Andersen, N., Nadeau, M.-J., Grootes, P.M., 2004. Complexity of soil organic matter: AMS 14C analysis of soil lipid fractions and individual compounds. *Radiocarbon* 46: 465–473.
- Robichaud, P.R., Hungerford, R.D., 2000. Water repellency by laboratory burning of four northern Rocky Mountain forest soils. *J. Hydrol.* 231-232: 207–219.
- Rommerskirchen, F., Plader, A., Eglinton, G., Chikaraishi, Y., Rullkötter, J., 2006. Chemotaxonomic significance of distribution and stable carbon isotopic composition of long-chain alkanes and alkan-1-ols in C4 grass waxes. *Org. Geochem.* 37: 1303–1323.
- Roscoe, R., Buurman, P., Velthorst, E.J., Pereira, J.A.A., 2000. Effects of fire on soil organic matter in a "cerrado sensu-stricto" from Southeast Brazil as revealed by changes in delta ¹³C. *Geoderma* 95: 141–160.
- Rundel, P.W., 1983. Impact of fire on nutrient cycles in Mediterranean-type ecosystems with reference to chaparral. En: Kruger, F.J., Mitchell, D.T., Jarvis, J.U.M. (Eds.). *Mediterranean-Type Ecosystems: The Role of Nutrients*. Springer-Verlag. New York, USA. 192-220.
- Saa, A., Trasar-Cepeda, M.C., Gil-Sotres, F., Carballas, T., 1993. Changes in soil phosphorous and acid phosphatase activity immediately following forest fires. *Soil Biol. Biochem.* 25: 1223–1230.
- Sáiz-Jiménez, C., 1994. Analytical pyrolysis of fuming substances: pitfalls, limitations and possible solutions. *Env. Sci. Tech.* 28: 1773–1780.
- Sáiz-Jiménez, C., de Leeuw, J.W. 1986a. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 9: 99–119.

- Sáiz-Jiménez, C., de Leeuw, J.W. 1986b. Lignin pyrolysis products, their structures and their significances as biomarkers. *Org. Geochem.* 10: 869–876.
- Saito, L., Miller, W.W., Johnson, D.W., Qualls, R.G., Provencher, L., Carroll, E., Szameitat, P., 2007. Fire effects on stable isotopes in a Sierran forested watershed. *J. Environ. Qual.* 36: 91–100.
- Salgado, J., González, M.I., Armada, J., Paz-Andrade, M.I., Carballas, M., Carballas, T., 1995. Loss of organic matter in Atlantic forest soils due to wildfires. Calculation of the ignition temperature. *Thermochimica Acta*, 259: 165–175.
- Savage, S.M., 1974. Mechanism of fire-induced water repellency in soil. *Soil Sci. Am. Proc.* 38: 652–657.
- Savage, S.M., Osborn, J., Heaton, C., 1972. Substances contributing to fire-induced water repellency in soils. *Soil Sci. So. Am. Proc.* 36: 674–679.
- Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1716–1728.
- Schevchenko S.M., Bailey G.W., 1996. Life after death: lignin-humic relationships reexamined. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 26: 95–153.
- Schindler, D.W., Newbury, R.W., Beaty, K.G., Prokopowich, J., Ruzsycynski, T., Dalton, J.A., 1980. Effects of a windstorm and forest fire on chemical losses from forested watershed and on the quality of receiving streams. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 328–334.
- Schmidt, M.W.I., Knicker, H., Hatcher, P.G., Kögel-Knabner, I., 1996. Impact of brown coal dust on the organic matter in particle-size fractions of a Mollisol. *Org. Geochem.* 25: 29–39.
- Schmidt, M.W.I., Skjemstad, J.O., Ghert, E., Kögel-Knabner, I., 1999. Charred organic carbon in German chernozemic soils. *Eur. J. Soil Sci.* 50: 351–365.
- Schulten, H.R., Schitzer, M., 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften.* 80: 20–30.
- Schulten, H.R., Sorge, C., 1995. Structural studies of soil nitrogen by Curie-point pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry with nitrogen-selective detection. *Biol. Fertil. Soils.* 20: 174–184.
- Schulten, H.R., Gleixner, G., 1999. Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin. *Water Res.* 33: 2489–2498.
- Schulze, E.D., Wirth, C., Heimann, M., 2000. Managing forests after Kyoto. *Science* 289: 2058–2059.
- Schwark, L., Zink, K., Lechterbeck, J., 2002. Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology* 30: 463–466.

- Shakesby, R.A., Doerr, S.H., Walsh R.P.D., 2000. The erosional impact of soil hydrophobicity: Current problems and future research directions. *J. Hydrol.* 231: 178–191.
- Sharma, H.S.S., 1995. Thermogravimetric analysis of mushroom (*agaricus bisporus*) compost for fibre components. *Mushroom Sci.* 14: 267-273.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17: 129–162.
- Simoneit, B.R.T., Elias, V.O., 2001. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. *Marine Pollut. Bull.* 42: 805–810.
- Simpson, I.A., Dockrill, S.J., Bull, I.D., Evershed, R.P., 1998. Early anthropogenic soil formation at Tofts Ness, Sanday, Orkney. *J. Archaeol. Sci.* 25: 729–746.
- Skjemstad, J.O., Clarke, P., Taylor, J.A., Oades, J.M., Newman, R.H., 1994. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid state ^{13}C CP/MAS n.m.r. study. *Aus. J. Soil Res.* 32: 1215–1229.
- Skjemstad, J.O., Clarke, P., Taylor, J.A., Oades, J.M., McClure A, S.G., 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Aus. J. Soil Res.* 34: 251–271.
- Skjemstad, J.O., Clarke, P., Golchin, A., Oades, J.M., 1997. Characterization of soil organic matter by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. En: Cadisch, G., Giller, K. (Eds.). *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. Ed. CAB. International. Wallingford, UK. Vol. 20. 253–271.
- Smith, D.W., Bowes, G.C., 1974. Loss of some elements in fly-ash during old-field burns in southern Ontario. *Canadian J. Soil Sci.* 54: 215–224.
- Soil Survey Staff, 1999. *Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for Making and Interpretation Soil Surveys*. 2nd Ed. United States department of Agriculture-Natural Resources Conservation Service. U.S. Gov. Print Office, Washington D.C. 871.
- Sorge, C., Schnitzer, M., Leinweber, P., Schulten, H.R., 1994. Molecular-chemical composition of organic matter in whole soil and particle –size fractions of a Spodosol by pyrolysis field ionization mass spectrometry. *Soil Science.* 158: 189–203.
- Stark, M.N., 1977. Fire and nutrient cycling in a Douglas-fir/larch. *Ecology* 58: 16–30.
- Stevenson F.J., 1982. Biochemistry of the formation of humic substances. En: Stevenson, F.J. (Ed.). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley-Interscience, New York, USA. 195–220.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd edition. New York: Wiley.
- Stuczynski, T.I., Mccarty, G.W., Reeves, J.B., Wright J., 1997. Use of pyrolysis GC/MS for assessing changes in soil organic matter quality. *Soil Science.* 162: 97–105.

- Tabatabai, M.A., 1982. Soil enzyme. En: Page, A.L., Miller, E.M., Keeney, D.R. (Eds). Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Soil Sci. Soc. Am. Inc. 903–947. Madison.
- Tabatabai, M.A., Bremner, J.M., 1969. Use of *p*-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biochem.* 1: 301–307.
- Tan, K.H., Hajek, B.F., Barshad, I., 1986. Thermal analysis techniques. En: Klute, A. (Ed.). Methods of soil analysis. I. Physical and mineralogical methods. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Madison, W.I. 151–183.
- Tanczos I., M. Schöflinger, H. Schmidt, J. Balla, 1997, Cannizzaro reaction of aldehydes in TMAH thermochemolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 42: 21-31.
- Terán, A., González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A. 2008. Detection of organic contamination in sediments by double –shoot Pyrolysis –GC/MS. *Env. Chem. Lett.* 7: 301-308.
- Tinoco, P., 2000. Caracterización molecular de la materia orgánica de suelos afectados por distintos tipos de degradación en la Comunidad de Madrid. PhD. Universidad Autónoma de Madrid.
- Tinoco, P., Almendros, G., Sanz, J.; González-Vázquez, R., González-Vila, F.J., 2006. Molecular descriptors of the effect of fire on soil under pine forest in two Mediterranean soils. *Org. Geochem.* 37: 1995–2018.
- Trabaud, L., 1983. The effect of different fire regimes on soil nutrients levels in *Quercus coccifera* garrigue. En: Kruger, T.J., Mitchel, D.T., Jarvis, T. (Eds.). Mediterranean type ecosystems. The role of nutrients. Ecological studies. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. New York. Vol. 43. 233–243.
- Trabaud, L. 1984. Mediterranean-Type Shrublands. En: Castri, F., Goodall, D.W., Spetch, R.L. (Eds). Ecosystems of the World. Elsevier. Amsterdam. Vol. 11.
- Trabaud, L., 1994. The effect of fire on nutrient losses and cycling in a *Quercus coccifera* garrigue (southern France). *Oecologia* 99: 379–386.
- Turco, R.F., Kennedy, A.C., Jawson, M.D., 1994. Microbial indicators of soil quality. En: Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezdicek, D.F., Stewart, B.A. (Eds.). Defining Soil Quality for a Sustainable Environment.. Soil Sci. Soc. Am. Inc. 73–90. Madison.
- Úbeda, X. y Mataix-Solera, J. 2008. Fire effects on soil properties, *Catena* 74: 175-334.
- Ulery, A.L., Graham, R.C., 1993. Forest fire effects on soil colour and texture. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 135–140.
- van Bergen, P.F., Bull, I.D., Poulton, P.R., Evershed, R.P., 1997. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments – I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. *Org. Geochem.* 26: 117–135.

- van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Collatz, G.J., Giglio, L., 2003. Carbon emissions from fires in tropical and subtropical ecosystems. *Global Change Biol.* 9: 547–562.
- van der Werf, G.R., Randerson, J.T., Giglio, L., Collatz, G.J., Mu, M., Kasibhatla, P.S., Morton, D.C., DeFries, R.S., Jin, Y., van Leeuwen, T.T. 2010. Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10: 16153-16230.
- Vázquez, F.J., Acea, M.J., Carballas, T., 1993. Soil microbial population after wild fire. *FEMS. Microb. Ecol.* 13: 93–104.
- Vega, J.A., 1986. La investigación sobre incendios forestales en España. In: Revisión bibliográfica, Proceedings Symposium. Bases Ecológicas para la Gestión Ambiental (Diputación de Barcelona), pp.17–24.
- Vega, J. A., Bará, S. & Gil. M., 1985. Algunos aspectos a corto plazo del fuego prescrito en pinares de Galicia. En: Estudios sobre prevención y efectos ecológicos de los incendios forestales. Ministerio de Agricultura, pesca y Alimentación/Instituto Nacional para la Conservación de la Naturaleza, Madrid, pp. 103–120.
- Verhoef, HA., 1995. Litter bag method. En: Alef, K., Nannipieri, P. (Eds). *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press. 485–487. New York.
- Villar, M.C., Petrikova, V., Díaz-Raviña, M, Carballas, T., 2004. Changes in soil microbial biomass and aggregate stability following burning and soil rehabilitation. *Geoderma* 122: 73–82.
- Viro, P.J., 1974. Effects of forest fires on soil. En: Kozłowski, C.E., Ahlgren, C.E. (Eds.) *Fire and ecosystems*. New York: Academic Press. 7–45.
- Waksman S.A., 1938. Humus. Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature. Baillière, Tindall & Cox. London. 526.
- Walkley, A., Black. I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil. Sci.* 37: 29–38.
- Wardle, D.A., Zackrisson, O., Nilsson, M.C., 1998. The charcoal effect in Boreal forests: Mechanisms and ecological consequences. *Oecologia* 115: 419–426.
- Wiesenberg, G. L. B., Schwark, L., 2006. Carboxylic acid distribution patterns of temperate C3 and C4 crops. *Org. Geochem.* 37: 1973–1982.
- Wiesenberg, G.L.B., Schwarzbauer, J., Schmidt, M.W.I., Schwark, L., 2004a. Sources and turnover of organic matter in agricultural soils derived from n-alkane/n-carboxylic acid compositions and C-isotope signatures. *Org. Geochem.* 35: 1371–1393.

- Wiesenberg, G.L.B., Schwarzbauer, J., Schmidt, M.W.I., Schwark, L., 2007a. Plant and soil lipid modification under elevated atmospheric CO₂ conditions: II. Stable carbon isotopic values ($\delta^{13}\text{C}$) and turnover. *Org. Geochem.* 39: 103–117.
- Wiesenberg, G.L.B., Schmidt, M.W.I., Schwark, L., 2007b. Plant and soil lipid modifications under elevated atmospheric CO₂ conditions: I. Lipid distribution patterns. *Org. Geochem.* 39: 91–102.
- Wilcke, W., Zech, W., Kobza, J., 1996. PAH-pools in soils along a PAH-deposition gradient. *Environ. Pollut.* 92: 307–313.
- Wiley, J., 2005. *Wiley Registry of Mass Spectral Data*, 8th Ed. Chichester, UK.
- Wilson, M.A., 1987. *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*. Pergamon Press. New York.
- Xie, S., Chen, F., Wang, Z., Wang, H., Gu, Y., Huang, Y., 2003. Lipid distributions in loesspaleosol sequences from northwest China. *Org. Geochem.* 34: 1071.
- Zackrisson, O., Nilsson, M.C., Wardle, D., 1996. Key ecological function of charcoal from wildfire in the boreal forest. *Oikos* 77: 10–19.
- Zang, X., Hatcher, P.G., 2002. A Py-GC-MS and NMR spectroscopy study of organic nitrogen in Mangrove Lake sediments. *Org. Geochem.* 33: 201–211.
- Zsolnay, A., 1991. Pyrolysis-mass spectrometry and multivariate data analysis of Venezuela Basin sediments. *Chem. Geol.* 92: 355–362.