



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA CHAPINGO

Unidad Regional Universitaria de Zonas Áridas

Doctorado en Ciencias en Recursos Naturales y
Medio Ambiente en Zonas Áridas

**PREDICCIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL EN
SUELOS FORESTALES Y DE ZONAS ÁRIDAS MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE LA REFLECTANCIA VIS-NIR**

TESIS

Que como requisito parcial
para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN
RECURSOS NATURALES Y MEDIO AMBIENTE
EN ZONAS ÁRIDAS

Presenta:

BERENICE ESQUIVEL VALENZUELA

Bajo la supervisión de:

JOSÉ ANTONIO CUETO WONG, Ph. D.



DIRECCION GENERAL ACADEMICA
DEPTO. DE SERVICIOS ESCOLARES
OFICINA DE EXAMENES PROFESIONALES

Junio, 2019

Bermejillo, Durango, México

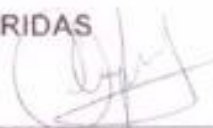


PREDICCIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL EN SUELOS
FORESTALES DE ZONAS ÁRIDAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE LA
REFLECTANCIA VIS-NIR

Tesis realizada por **M.C BERENICE ESQUIVEL VALENZUELA** bajo la supervisión
del Comité Asesor indicado, aprobada por el mismo y aceptada como requisito
parcial para obtener el grado de:


DOCTOR EN CIENCIAS EN RECURSOS NATURALES Y MEDIO AMBIENTE EN
ZONAS ÁRIDAS

DIRECTOR:



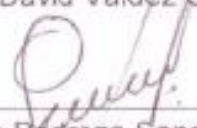
Dr. José Antonio Cueto Wong

CO-DIRECTOR:



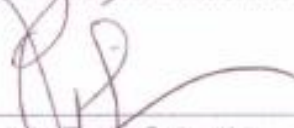
Dr. Ricardo David Valdez Cepeda

ASESOR:



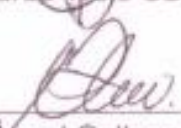
Dr. Aurelio Pedroza Sandoval

ASESOR:



Dr. Ricardo Trejo Calzada

LECTOR EXTERNO:



Dr. Miguel Ángel Gallegos Robles

DEDICATORIAS

A MIS PADRES, mi madre Mayela Valenzuela Tovar, mi padre Juan Esquivel Ortíz y mi hermana Brianda A. Esquivel Valenzuela; han sido hasta el día de hoy mi principal motivación para seguir superándome. Porque todo lo bueno que soy, es gracias a ustedes. Porque cualquier meta que yo alcance, es un reflejo de su amor, su dedicación y su esfuerzo por hacer de mí una persona de bien; y cualquier logro obtenido siempre será por ustedes y para ustedes.

A MI ESPOSO, Antonio de Jesús Vela Hernández. En la culminación de este sueño, el hecho de que estuvieras a mi lado marcó la diferencia entre el querer y el poder. Porque siempre compartiste conmigo cada sentimiento a lo largo de éste camino, el cansancio, el enojo, la alegría, el entusiasmo, el esfuerzo extra; y sé que ésta es sólo una de las muchas victorias que alcanzaremos juntos.

A MI PEQUEÑO TESORO. Aunque aún estas en camino, ya eres la parte más importante de mi vida. Cada sueño, cada paso, cada logro es para que tú te sientas orgulloso de mi.

AGRADECIMIENTOS

AL CONACYT. Por brindarme el apoyo económico que me permitió materializar éste sueño, esperando retribuir a mi país el bien recibido.

A LOS INTEGRANTES DE MI COMITÉ ASESOR: Dr. Jose Antonio Cueto Wong, Dr. Ricardo David Valdez Cepeda, Dr. Aurelio Pedroza Sandoval, Dr. Ricardo Trejo Calzada, así como al Dr. Oscar Pérez Veyna. Muchas gracias por los conocimientos compartidos, y por su compromiso en la asesoría de este trabajo.

AL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES FORESTALES, AGRÍCOLAS Y PECUARIAS, CAMPO EXPERIMENTAL LA LAGUNA. Por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación.

A LA CONAFOR. Por facilitar las muestras necesarias para la elaboración de este trabajo.

DATOS BIOGRÁFICOS

Nombre: Berenice Esquivel Valenzuela

Fecha de nacimiento: 10 de noviembre de 1986

Lugar de Nacimiento: Francisco I. Madero, Coahuila

Profesión: Ingeniero Industrial

Cedula profesional:

Desarrollo Académico:

Preparatoria: Colegio de Bachilleres del Estado de Durango, Plantel 04, Gregorio A. García. Título obtenido: Técnico en Informática.

Licenciatura: Instituto Tecnológico Superior de Lerdo. Título obtenido: Ingeniero Industrial.

Posgrado: Universidad Juárez del Estado de Durango, Facultad de Agricultura y Zootecnia. Título obtenido: Maestro en Ciencias en Agricultura Orgánica.

RESUMEN GENERAL
PREDICCIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL EN
SUELOS FORESTALES DE ZONAS ÁRIDAS MEDIANTE
ESPECTROSCOPIA DE LA REFLECTANCIA VIS-NIR”

Esquivel Valenzuela Berenice - José Antonio Cueto Wong

El cuidado de los suelos depende del conocimiento de sus propiedades físicas, químicas y biológicas. El carbono (C) y el nitrógeno (N) son indicadores importantes de la calidad del suelo, sin embargo, los métodos de análisis de éstos elementos son costosos y laboriosos. El uso de la espectroscopía VIS-NIR se ha desarrollado ampliamente en los últimos decenios, dicha técnica es rápida, eficaz y no destructiva. El objetivo de este trabajo fue analizar la capacidad de la espectroscopia VIS-NIR para la generación de modelos de predicción de carbono orgánico y nitrógeno total contenidos en suelos forestales y de zonas áridas de México. Los análisis convencionales para C y N total se realizaron por combustión seca, y el carbono inorgánico (CI) se determinó mediante el calcímetro de Bernard. Los modelos de predicción se desarrollaron en un equipo FOSS NIR System 6500. Los modelos se evaluaron con base en el coeficiente de determinación (R^2) y la relación entre el error estándar de predicción y la desviación estándar de las muestras (RPD).

El modelo para suelos forestales se desarrolló con 599 muestras. En la calibración, los valores de R^2 fueron de 0.93 y 0.88 para CO y NT, respectivamente. Los valores de RPD fueron mayores a 2 para ambas propiedades.

En los tres modelos desarrollados para zonas áridas, se utilizaron 429, 750 y 1298 muestras respectivamente. En ambas propiedades, el modelo con la mayor capacidad de predicción presentó valores de R^2 y RPD de 0.87 Y 2.37 respectivamente. Para NT, el valor de R^2 fue 0.83 y el de RPD fue 2.13. El presente estudio confirma la utilidad de la espectroscopia VIS-NIR para la predicción de CO y NT en suelos forestales y de zonas áridas de México.

Palabras clave: suelo, espectro infrarrojo, propiedades químicas, modelos de predicción, quimiometría.

GENERAL ABSTRACT

Soil care depends on the knowledge of its physical, chemical and biological properties. Carbon (C) and nitrogen (N) are important indicators of soil quality, however, methods of analyzing these elements are costly and laborious. The use of VIS-NIR spectroscopy has been widely developed in recent decades, this technique is fast, effective and non-destructive. The objective of this work was to determine the capacity of the VIS-NIR spectroscopy method for the prediction of the percentage of organic carbon and total nitrogen in forest soils of arid and semi-arid zones of Mexico. The conventional analyzes for total C and N were made by dry combustion, and the inorganic carbon (IC) was determined by Bernard's calcimeter. The prediction models were developed in a FOSS NIR System 6500. The models were evaluated based on the coefficient of determination (R^2) and the relationship between the standard error of prediction and the standard deviation of the samples (RPD). The model for forest soils was developed with 599 samples. In the calibration, the R^2 values were 0.93 and 0.88 for CO and NT, respectively. The RPD values were greater than 2 for both properties. In the three models developed for arid zones, 429, 750 and 1298 samples were used respectively. In both properties, the model with the highest prediction capacity presented values of R^2 and RPD of 0.87 and 2.37 respectively. For NT, the value of R^2 was 0.83 and that of RPD was 2.13. The present study confirms the usefulness of VIS-NIR spectroscopy for the prediction of CO and NT in forest and arid zones of Mexico.

Key words: soil, infrared spectrum, chemical properties, prediction models, quimiometrics.

TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
DATOS BIOGRÁFICOS.....	v
RESUMEN GENERAL	i
TABLA DE CONTENIDO	ii
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
1. INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.1 Identificación del problema.....	2
1.2 Antecedentes sobre el estudio del suelo	3
1.3 Justificación.....	7
1.3.1 El Carbono.....	8
1.3.2 El Nitrógeno	10
1.4 Objetivos.....	11
1.4.1 General	11
1.4.2 Específicos.....	11
1.5 Hipótesis.....	11
1.6 Literatura citada.....	12
2. CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL EN SUELOS FORESTALES DE MÉXICO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIS-NIR	19
2.1 Resumen	19
2.2 Abstract:	19
2.3 Introducción.....	20
2.4 Materiales y Métodos	22

2.5	Resultados.....	25
2.6	Discusión.....	27
2.7	Conclusiones.....	29
2.8	Literatura citada.....	30
3. COMPARACIÓN DE TRES MODELOS MATEMÁTICOS DE LA PREDICCIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIS-NIR EN ZONAS ÁRIDAS Y SEMIARIDAS DE MEXICO		35
3.1	Resumen	35
3.2	Abstract	35
3.3	Introducción.....	36
3.4	Materiales y Métodos	38
3.5	Resultados.....	41
3.6	Discusión.....	44
3.7	Conclusiones	46
3.8	Literatura citada.....	47

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Estadística descriptiva de los valores de análisis convencionales y predichos	26
Cuadro 2. Estadística descriptiva de los valores de referencia y los predichos por NIR para los tres modelos de carbono orgánico y nitrógeno total.	41
Cuadro 3. Estadísticas de validación para los tres modelos desarrollados para cada variable.....	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Bandas de absorción en la región NIR (Murray, 2004).	5
Figura 2. Ubicación de los puntos de muestreo	23
Figura 3. Espectros de los suelos analizados.	26
Figura 4. Relaciones entre los resultados de métodos convencionales (referencia) y los predichos con el modelo VIS-NIR en el proceso de calibración del parámetro A) carbono orgánico y B) nitrógeno total.....	27
Figura 5. Espectros de los suelos analizados correspondientes al a) Modelo 1, b) Modelo 2 y c) Modelo 3.....	42
Figura 6. Relaciones entre los resultados de los métodos convencionales (referencia) y los predichos con los modelos VIS-NIR en el proceso de calibración.....	43

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

De acuerdo a la FAO (2006), el suelo se define como la capa delgada de material que se encuentra en la superficie de la tierra. El suelo se encuentra constituido por minerales, aire, agua, materia orgánica, macro, meso y micro-organismos que desempeñan procesos fundamentales de tipo biótico y abiótico, cumpliendo funciones indispensables para la sociedad y el planeta.

Para la World Reference Base for Soil Resources (WRB), el suelo es cualquier material dentro de los dos metros de superficie terrestre que está en contacto con la atmósfera, con exclusión de los organismos vivos, las áreas con hielo continuo que no están cubiertas por otro material y los cuerpos de agua a profundidades mayores a dos metros. Dicha definición también reconoce como suelo a la roca continua, los suelos urbanos pavimentados, de áreas industriales, de cuevas y los suelos subacuáticos (WRB, 2014). Las funciones específicas que un suelo proporciona se rigen en gran medida por el conjunto de sus propiedades químicas, biológicas y físicas.

El suelo provee una gran variedad de microambientes para micro y meso organismos como bacterias, hongos, actinomicetos, protozoarios, artrópodos y nemátodos, cuya participación es fundamental en los ciclos biogeoquímicos. En el caso particular del ciclo del carbono, y debido a la importancia de este elemento en el contexto del cambio climático, la capacidad de almacenamiento del suelo se convierte en un elemento clave en su ciclo global.

Algunos cálculos ubican el reservorio de carbono en el suelo en el orden de 2, 300 gigatoneladas en los primeros tres metros de profundidad, y con capacidad para permanecer retenido por cientos o miles de años, hasta que la propia actividad biológica o geológica lo libera en forma de CO₂ (SEMARNAT, 2015). Sin embargo, las actividades humanas, principalmente las agrícolas, han roto este balance natural. Se estima que durante los primeros decenios en que el

suelo es cultivado, más del 50% del almacén de carbono se pierde como CO₂ (Amudson *et al.*, 2015).

A pesar de los servicios ambientales que presta y de ser el sostén de muchas de las economías agrícolas del mundo, el suelo se encuentra sometido a una constante y creciente presión cuyo resultado es el de deterioro derivado del crecimiento poblacional y de los patrones insostenibles de producción y consumo globales. Una de las causas de su degradación es que no se le considera aún en las políticas públicas como un recurso patrimonial ni ambiental de primer orden, debido, en gran medida, a que no es un bien directamente consumible y a la percepción errónea de que es renovable en la escala de tiempo humana, sin embargo, una capa de un centímetro de suelo puede tardar cien años o más en formarse (Zinc, 2005; Guevara *et al.*, 2012; Gardi *et al.*, 2014).

A nivel global se ha evidenciado la disminución de las funciones del suelo, debido a usos no sostenibles en las prácticas agrícolas, forestales y urbanísticas, que han ocasionado pérdida de materia orgánica, salinización/alcalinización, compactación, pérdida de estructura y contaminación, lo que a su vez afecta directamente la oferta de estos bienes y servicios (Blum, 2003; Lal, 2010; Zornoza *et al.*, 2015).

Si bien es necesario fortalecer la conciencia sobre el papel fundamental de los suelos, tanto para el funcionamiento de los ecosistemas como para el bienestar humano, también es prioritario contar con información actualizada y confiable sobre su inventario, características y estado, así como la dinámica de formación y degradación. El conocimiento y manejo de la información edáfica constituye la base estratégica para planificar e implementar acciones dirigidas a su estudio, conservación y manejo sustentable (Gardi *et al.*, 2014).

1.1 Identificación del problema

Los recursos naturales proporcionan alimentos, materiales y diversos servicios eco sistémicos de los cuales dependen los seres vivos (MEA, 2005). La presión sobre el recurso suelo ha aumentado en los últimos decenios, debido

principalmente al aumento de la población, por lo cual su productividad se ha ido deteriorando (Montanarella *et al.*, 2016). Su manejo adecuado representa numerosos beneficios para la mitigación y adaptación al cambio climático, la conservación de la biodiversidad, además de contribuir a la seguridad alimentaria (Cowie, Schneider, y Montanarella, 2007).

La degradación del suelo se define como la reducción o la pérdida de su productividad biológica o económica, y es el problema ambiental de mayor gravedad en la actualidad (Rojas e Ibarra, 2003). De acuerdo al Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI, 2012), más del 50% de los suelos agrícolas de México presentan degradación de moderada a severa.

Los ecosistemas de zonas áridas y semiáridas son de los más vulnerables a los efectos del cambio climático (Maestre *et al.*, 2012b). Sin embargo, dichos ecosistemas albergan el 38% de la población global, ya que ocupan el 41% de la superficie terrestre (Delgado, 2013). El cuidado de sus suelos debe realizarse con el fin de crear condiciones que aseguren mejores niveles de vida para las generaciones actuales y futuras (Encina e Ibarra, 2002).

Sin duda que un aspecto fundamental para el cuidado de los suelos debe ser el conocimiento de sus propiedades físicas, químicas y biológicas, dentro de las cuales el C orgánico y el nitrógeno (N) son indicadores directos o indirectos de varias de ellas. El análisis de éstos elementos se realiza por una gran diversidad de métodos los cuales pueden presentar ventajas y desventajas en costos, tiempo de análisis, equipos e infraestructura requeridos y potencial de contaminación por los reactivos que utilizan y los residuos que generan.

1.2 Antecedentes sobre el estudio del suelo

En la actualidad existe una tendencia a nivel mundial hacia el desarrollo de métodos económicos y rápidos para la realización de los análisis del suelo (Shepherd y Walsh, 2007). Dichos métodos podrían ayudar, por ejemplo, al monitoreo ambiental (Okin y Painter, 2004), modelación de procesos biológicos o de la producción agrícola para un mayor desarrollo de la agricultura de precisión

(Tittone *et al.*, 2008), entre otras. La espectroscopía de reflectancia en las regiones visible e infrarroja (VIS-NIR, por sus siglas en inglés) del espectro electromagnético es un método de análisis instrumental que se basa en la energía que refleja un material después de que recibe energía de una fuente conocida. Diversos estudios indican que puede utilizarse para complementar o sustituir métodos convencionales de análisis de suelos (Xie *et al.*, 2012).

El método de analítico NIR empieza con el análisis de las muestras por métodos convencionales (referencias); posteriormente se obtiene el espectro infrarrojo de cada muestra; luego se lleva a cabo la calibración, que es un modelo de correlación (ecuación) entre los datos espectrales de las muestras y el valor obtenido en los análisis convencionales de las mismas (Brunet *et al.*, 2007); por último, la validación del modelo con muestras independientes a las utilizadas en la calibración, pero de características similares (Macías *et al.*, 2015).

El descubrimiento de la región espectral del infrarrojo cercano se atribuye a Sir William Herschel (Herschel, 1800), el cual midió la temperatura de las bandas de luz producidas al descomponer la luz blanca con un prisma.

Sin embargo, el primer impulso importante ocurrió hasta el decenio de 1960, cuando se empezó a usar esta técnica para el estudio de matrices complejas de origen vegetal (Ben-Gera y Norris, 1964; Birth y Norris, 1958). Estos trabajos se desarrollaron en el campo agroalimentario e impulsaron el interés por la espectroscopía NIR. En 1970, gracias a los avances en el campo de la electrónica y la óptica, aparecieron nuevos instrumentos que permitirían el registro de espectros completos, con una mayor rapidez y reproducibilidad (Noble, 1995; Henry, 1999).

Las bandas más frecuentes en NIR son debidas a enlaces que contienen átomos con diferencias de peso molecular importantes, de manera que se aumenta la anarmonicidad del enlace. Algunos ejemplos son C-H, N-H, O-H o S-H.

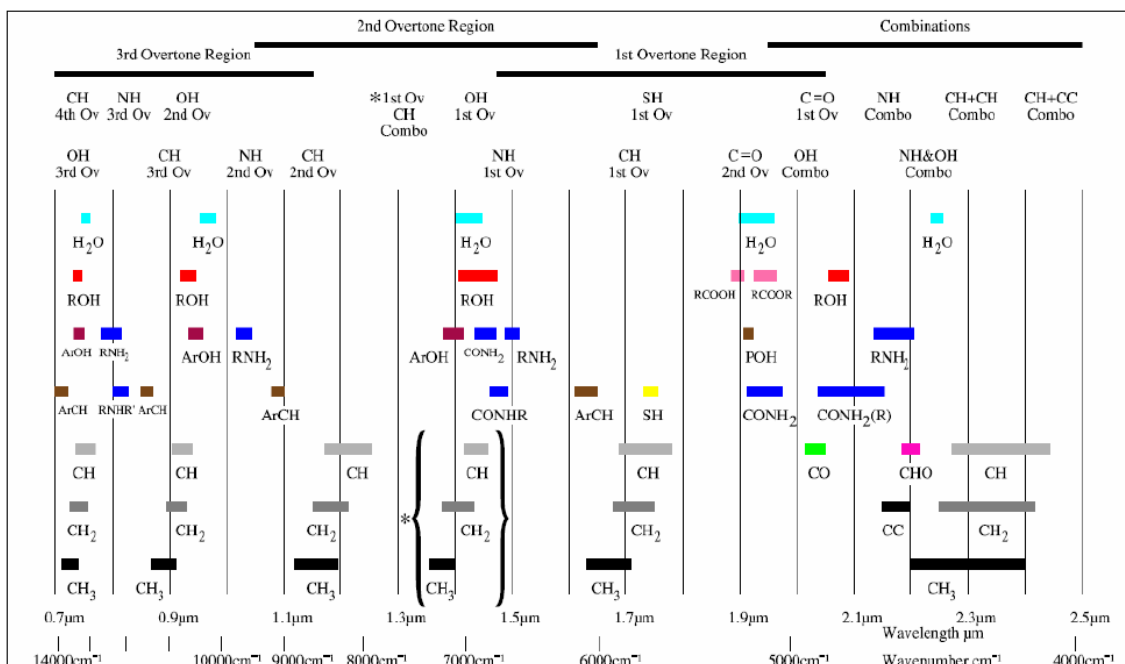


Figura 1. Bandas de absorción en la región NIR (Murray, 2004).

En esencia, la espectroscopia en el infrarrojo involucra luz interactuando con un material, donde una radiación electromagnética ocurre en forma de ondas. La longitud de onda es la distancia entre los dos picos o puntos altos, y se indica con el símbolo λ . La radiación infrarroja cercana se extiende en un rango de 700 nm – 2500 nm y tiene energía suficiente para producir sobretonos y combinaciones de vibraciones moleculares a altos niveles de energía (Cerdea *et al.*, 2012). La interacción de la energía con la materia obedece a la ley de Lambert-Beer, que establece que la absorbancia, a cualquier longitud de onda, es proporcional al número o concentración de las moléculas absorbentes presentes en el camino que recorre la radiación (Cozzolino y Morón 2003).

La técnica VIS-NIR se ha desarrollado ampliamente en los últimos decenios. Dicha técnica es rápida, eficaz, no destructiva y muy sencilla, además, otras técnicas como la estadística multivariada y la geoestadística la refuerzan (Tittonel *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2012; Viscarra *et al.*, 2006). De esta manera, la espectroscopia en las franjas del visible (VIS) e infrarrojo cercano (NIR) permiten

una rápida adquisición de la información de distintas propiedades del suelo (Ca, Mg, K, Al, CIC, N, C, materia orgánica, arena, limo, arcilla y minerales, entre otras).

El uso de la reflectancia difusa en la agricultura y específicamente en el estudio de las propiedades del suelo, ha sido empleado por varios autores, mediante el uso de espectros en las regiones VIS, NIR y MIR (Infrarrojo medio). Ben-Dor *et al.* (2008) desarrollaron un sistema óptico, adaptado a un espectrómetro, con la finalidad de realizar la clasificación de suelos en tiempo real. Viscarra *et al.* (2006) encontraron una buena relación entre carbono orgánico y otros compuestos orgánicos, con las bandas 410, 570 y 660 nm pertenecientes a la región visible del espectro electromagnético.

Otros estudios han caracterizado la materia orgánica en Andisoles (Mosquera *et al.*, 2007; Mosquera *et al.*, 2010) y definido clases de suelos a partir de su composición mineral (Bastidas y Carbonell, 2010). Stevens *et al.* (2008) describen la importancia del número de muestras y del contenido del agua en el suelo, el cual puede distorsionar significativamente los resultados del análisis del comportamiento espacial de la propiedad en estudio. De igual forma, Demattê *et al.* (2006) encontraron que un mayor contenido de agua en el suelo disminuye la reflectancia espectral del suelo en toda la franja del VIS-NIR, porque causa cambios en las respuestas espectrales de las arcillas y otros minerales.

Actualmente, los estudios de suelo mediante espectroscopía, están encaminados principalmente a la generación de volúmenes grandes de datos. Uno de estos trabajos es la creación de bibliotecas espectrales, que posibilitan almacenar simultáneamente una gran cantidad de datos de muestras de suelo de sitios diversos y colectadas en diferentes épocas. Lo anterior otorga confiabilidad a las calibraciones de modelos espectrales para la cuantificación de las propiedades del suelo (Viscarra *et al.*, 2006). Si las calibraciones son precisas, y poseen una alta capacidad de predicción, los datos almacenados en la biblioteca espectral pueden usarse para predecir las propiedades del suelo para nuevas muestras

independientes de las usadas en la calibración, lo que significa menor tiempo y bajo costo de obtención de la información (Awiti *et al.*, 2008).

1.3 Justificación

Actualmente es muy importante conocer las características del suelo, ya que de ello depende la mejora de la producción agrícola en beneficio de la sociedad. Para esto es necesario determinar de manera cuantitativa las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. Sin embargo, muchas de las técnicas que existen actualmente son complejas, caras y requieren de mucho tiempo (Shepherd y Walsh, 2007). El establecimiento de técnicas rápidas y económicas de análisis de suelo es necesario para que, agricultores e investigadores, puedan hacer uso de ellas en el monitoreo, como una herramienta de apoyo para la agricultura de precisión, así como para la evaluación y manejo de la calidad del suelo (Chang *et al.*, 2001).

Las zonas áridas, debido a sus características, han generado la idea equivocada de que son zonas improductivas y desprovistas de interés desde el punto de vista ecológico (Maestre *et al.*, 2012a). Pero contrario a lo anterior, esas regiones albergan el 20% de las áreas con mayor diversidad de plantas y el 30% de áreas endémicas de aves (MEA, 2005; White y Nackoney 2003). Además, las zonas áridas tienen un papel fundamental en la regulación global de los ciclos biogeoquímicos del carbono y el nitrógeno (Maestre *et al.*, 2012b); dichas zonas son responsables del 30% de las emisiones naturales de N a la atmósfera (N_2 , N_2O , NO_x , NH_3) y albergan el 27% del C orgánico global en sus suelos (MEA, 2005). Sin embargo, a pesar de su importancia ecológica, los ecosistemas de zonas áridas permanecen como uno de los ecosistemas menos estudiados (Maestre *et al.*, 2012a).

Por lo anterior, es importante conocer la respuesta de los suelos en las zonas áridas a los cambios ambientales, tales como las alteraciones en la abundancia de nutrientes como el C y N en el suelo. El uso de la espectroscopia VIS-NIR puede ayudar de una manera efectiva para este objetivo, debido a que permite la generación de una gran cantidad de información en poco tiempo.

1.3.1 El Carbono

El carbono (C) es el cuarto elemento más abundante en la tierra (Harrison, 2003) y se estima que constituye aproximadamente el 50% de peso seco de cualquier organismo (Schimel, 1995); además, se encuentra en el agua como compuestos carbónicos disueltos y en el aire como dióxido de carbono (Zamora, 2003). El C circula entre la materia orgánica y el ambiente físico-químico de manera constante. El ciclo del carbono es el intercambio de este elemento entre la atmósfera, el océano, la biosfera terrestre y los depósitos geológicos. La mayor parte del dióxido de carbono en la atmósfera proviene de reacciones biológicas que tienen lugar en el suelo (FAO, 2015).

Los flujos de carbono orgánico entre el suelo y la atmósfera, pueden ser positivos bajo la forma de captura o negativos como emisión de CO₂ (FAO, 2007). Una contribución importante, para reducir el CO₂ en la atmósfera y por lo tanto el calentamiento global, es incrementar los reservorios de carbono edáfico, el cual tiene tiempos medios de residencia más prolongados que la vegetación (Céspedes *et al.*, 2012). La toma de acción para la captura de carbono bajo el Protocolo de Kyoto, u otro tratado, no sólo estimulará cambios importantes en el manejo de los suelos, sino que también, por medio de un incremento en el contenido de materia orgánica, tendrá efectos significativos directos en sus propiedades y un impacto positivo sobre la calidad ambiental (FAO, 2002). Pequeños cambios en la tasa de secuestro de C en los suelos por unidad de área, puede tener un impacto significativo en el balance a nivel global (Almendros, 2004).

Actualmente, la biosfera constituye un sumidero de carbono que absorbe alrededor de 2.3 gigatoneladas de C por año, lo cual representa el 30% de las emisiones de combustible fósil (FAO, 2007). El incremento de la concentración atmosférica de CO₂ estimula el proceso de fotosíntesis (actualmente limitada en sustrato) y consecuentemente el crecimiento de las plantas, como lo ha demostrado la investigación experimental (Watson *et al.*, 2000).

Los ecosistemas que retiran dióxido de carbono de la atmósfera se conocen bajo el nombre de sumideros (Becerril *et al.*, 2012), y son los bosques los que almacenan la mayor cantidad de carbono tanto a nivel de vegetación como de suelo. Zambrano *et al.* (2004), mencionan que los bosques cubren el 29% de la superficie terrestre y contienen el 60% del carbono de la vegetación terrestre, siendo estos ecosistemas los que más carbono secuestran por unidad de superficie, conteniendo cerca del 40% del total de carbono.

Por otro lado, los suelos son el mayor reservorio de carbono en el ciclo terrestre. La cantidad de C almacenada en los suelos es altamente significativa; los suelos contienen tres veces más C que la vegetación y dos veces más que el presente en la atmósfera (Batjes y Sombroek, 1997). Los suelos contienen mucho más C (1 500 Pg de C a 1 m de profundidad y 2 500 Pg de C a 2 m; 1Pg = 1 gigatonelada) del que contiene la vegetación (650 Pg de C) y dos veces la cantidad que contiene la atmósfera (750 Pg de C) (FAO, 2007).

Las zonas áridas también juegan un rol importante en este aspecto. Becerril *et al.* (2012), estimaron el contenido de carbono en biomasa aérea para un matorral espinoso en una unidad de escurrimiento en donde se realizan prácticas de conservación de suelos, retención de humedad y extracción de madera. Ellos encontraron que en tres sitios (con vegetación, con poca cobertura vegetal y sin vegetación), la captura de carbono fue de 42.40, 20.53 y 4.87 Ton ha⁻¹, respectivamente. Sin embargo, debido a la gran extensión que ocupan las zonas áridas y semiáridas, dentro de las que se localizan los matorrales, también representan un gran potencial para secuestrar y almacenar carbono, entre otros beneficios ambientales, como retención de humedad, regulación del clima, etcétera (Becerril *et al.*, 2012). Otro factor a considerar es que los suelos de tierras áridas tienen menor probabilidad de perder carbono que los suelos húmedos (Glenn *et al.*, 1992), en consecuencia, el tiempo medio de residencia del carbono en las tierras áridas es largo, algunas veces más que en los suelos de los bosques (FAO, 2007).

1.3.2 El Nitrógeno

El Nitrógeno es el elemento mayormente demandado y a la vez limitante en el crecimiento y desarrollo de las plantas. Si bien el N es de gran abundancia en la atmósfera, ya que representa un 78% de su composición, no está disponible para su asimilación por las plantas (Philippot y Germon, 2005). De acuerdo a Hayatsu (2008), los principales procesos presentes en el ciclo de este elemento son: la fijación biológica (N_2), la mineralización, la nitrificación, la desnitrificación. La mediación de dichos procesos es dada por microorganismos presentes en el suelo (Klotz y Stain, 2008).

Debido a que el N_2 no es asimilable por las plantas, algunos microorganismos son capaces de fijar el N atmosférico, transferirlo a las plantas superiores mediante relaciones simbióticas o en vida libre (bacterias endosimbiontes, bacterias libres, arqueas y cianobacterias) (Zehr *et al.*, 2003). El N orgánico en las plantas puede posteriormente ser transformado por la descomposición de la materia orgánica y liberado al ambiente como nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), formas asimilables por plantas que no poseen la capacidad de formar asociaciones simbióticas y por otros microorganismos (Rutherford *et al.*, 2007). En las zonas áridas, la fijación biológica del N se lleva a cabo mediante la simbiosis de bacterias del género *Rhizobium* o *Bradyrhizobium*, así como microorganismos de vida libre (p ej. *Azotobacter*) con algunas plantas (e.g. leguminosas), dando como resultado una importante entrada de nitrógeno al suelo (Whitford, 2002; Celaya y Castellanos, 2011).

Lo anterior supone una entrada de N por fijación biológica natural estimada en 198 Tg de N al año, así como 5 Tg más de fijación abiótica mediante tormentas eléctricas (Figura 2) (Fowler *et al.*, 2013). La industria química por su parte, contribuye a la fijación de unos 120 Tg de N, mientras que los cultivos (fundamentalmente leguminosas de interés agrícola) fijan alrededor de 60 Tg, la quema de combustibles fósiles también aporta 30 Tg de N (García y Gallardo, 2017).

Las zonas áridas presentan normalmente suelos poco profundos, con pH básicoalcalino-neutros (IUSS Working Group WRB, 2006). Valores de pH entre 6

y 8 favorecen a los grupos de bacterias nitrificantes que llevan a cabo la nitrificación en el suelo (Nicol *et al.*, 2008). En el caso de la textura, zonas con mayor aridez tienden a una textura más arenosa (Vicente *et al.*, 2012); un mayor contenido de arena favorece procesos aeróbicos tales como la nitrificación (Robertson y Groffman 2007), sin embargo, al contrario de los suelos arcillosos, favorecen el lavado de N tras episodios de lluvia intensa o riego abundante. Otros factores, tales como la relación C:N y la disponibilidad de N en el suelo son importantes moduladores de las tasas de mineralización e inmovilización de N en el suelo (Schimel *et al.*, 2007).

1.4 Objetivos

1.4.1 General

- Analizar la capacidad de la espectroscopia VIS-NIR para la generación de modelos de predicción de carbono orgánico y nitrógeno total contenidos en suelos forestales y de zonas áridas de México.

1.4.2 Específicos

- Generar un modelo de predicción para el contenido de carbono orgánico y nitrógeno total en muestras de suelos forestales de México mediante espectroscopia en la región espectral VIS-NIR.
- El objetivo de este trabajo fue comparar tres modelos matemáticos de predicción de carbono orgánico (CO) y nitrógeno total (NT) en suelos de zonas áridas y semiáridas de México mediante espectroscopia VIS-NIR.

1.5 Hipótesis

El contenido de carbono orgánico y nitrógeno total del suelo puede ser predicho mediante modelos matemáticos desarrollados a partir de los espectros generados por la reflectancia de una fuente de radiación en la región VIS-NIR del espectro infrarrojo.

1.6 Literatura citada

- Almendros, C. (2004). Investigaciones básicas sobre el origen y la estructura molecular de las formas estables de materia orgánica relacionadas con el proceso de secuestro de carbono en los suelos. *Revista Edafología*, 11(2), 229-248.
- Amudson, R., Berche, A.A., Hopmans, J.W., Olson, C., Sztein, A.E., y Sparks, D.L. (2015). Soil and human security in the 21st century. *Science*, 348(6235), 1261071-1 - 1261071-6. doi: 10.1126/science.1261071
- Awiti, A.O., Walsh, M.G., Shepherd, K.D., y Kinyamario, J. (2008). Soil condition classification using infrared spectroscopy: a proposition for assessment of soil condition along la tropical forest-cropland chronosequence. *Geoderma*, 143(1-2), 73-84. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.08.021
- Bastidas, E., y Carbonell, J.A. (2010). Caracterización espectral y mineralógica de los suelos del valle del río Cauca por espectroscopía visible e infrarroja (400 - 2.500 nm). *Agronomía Colombiana*, 28(2), 291-301.
- Batjes, N. H., y Sombroek, W. G. (1997). Possibilities for carbon sequestration in tropical and subtropical soils. *Global Change Biology*, 3(2), 161-173. doi: 10.1046/j.1365-2486.1997.00062.x
- Becerril, R., González, E., y Mastachi, C. (2012). Sumidero de carbono: la región semiárida de Guanajuato. En: La Biodiversidad en Guanajuato: Estudio de Estado. Vol. I. México. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO)/Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato. (1): 218-220.
- Ben-Dor, E., Heller, D., y Chudnovsky, A. (2008). A novel method of classifying soil profiles in the field using optical means. *Soil Science Society of America Journal*, 72(4), 1113-1123. doi:10.2136/sssaj2006.0059
- Ben-Gera, I., y Norris, K.H. (1968). Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products. *Journal of Food Science*, 33(1), 64-67. doi: 10.1111/j.1365-2621.1968.tb00885.x
- Birth, G.S y Norris, K.H. (1958). An instrument using light transmittance for non-destructive measurement of fruit maturity. *Food Technology*, 12(11), 592-595.
- Blum, W. E. (2003). European soil protection strategy. *Journal of Soils and Sediments*, 3(4), 242-242. doi: 10.1007/BF02988670

- Brunet, D., Barthès, B. G., Chotte, J. L., y Feller, C. (2007). Determination of carbon and nitrogen contents in Alfisols, Oxisols and Ultisols from Africa and Brazil using NIRS analysis: effects of sample grinding and set heterogeneity. *Geoderma*, 139(1-2), 106-117. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.01.007
- Celaya, H., y Castellanos, A. E. (2011). Mineralización de nitrógeno en el suelo de zonas áridas y semiáridas. *Terra Latinoamericana*, 29(3), 343-356.
- Cerda, A.Y., Burgos, D., Cueto, J. A., y Muñoz, J. A. (2012). Elaboración y validación de librería de espectros infrarrojos cercano para la predicción de parámetros del suelo. *Agrofaz: publicación semestral de investigación científica*, 12(3), 163-172.
- Céspedes F., Fernández, J., Gobbi, J., y Bernardis, A. (2012). Reservorio de carbono en suelos y raíces de un pastizal y una pradera bajo pastoreo. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 35 (1), 79-86.
- Chang, Ch., Laird, D.A., Mausbach, M.J. y Hurburgh, Ch. (2001). Near infrared reflectance spectroscopy: principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65(2), 480-490.
- Cowie, A., Schneider, U. A., y Montanarella, L. (2007). Potential synergies between existing multilateral environmental agreements in the implementation of land use, land-use change and forestry activities. *Environmental Science & Policy*, 10(4), 335-352.
- Delgado, M. (2013). Efectos del cambio climático sobre la dinámica del nitrógeno en zonas áridas a distintas escalas espaciales (tesis doctoral). Universidad Pablo de Olavide. Sevilla, España.
- Demattê, J.A., Sousa, A., Alves, M., Nanni, M.R., Fiorio, P.R., y Campos, R.C. (2006). Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing. *Geoderma*, 135, 179-195.
- Rojas, A. E., y Ibarra, J. (2002). Ordenamiento territorial: medio fundamental para el bienestar de la población. *Población y Desarrollo*, 23, 26-41.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2002). Captura de carbono en los suelos para un mejor manejo de la tierra. Informes sobre recursos mundiales de suelos. Recuperado de <http://www.fao.org/3/a-bl001s.pdf>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2006). World reference base for soil resources. Recuperado de <http://www.fao.org/3/a-i3794e.pdf>

- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2007). Secuestro de carbono en tierras áridas. Informes sobre recursos mundiales de suelos. Recuperado de <http://www.fao.org/3/a-Y5738s.pdf>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2015). Soils help to combat and adapt to climate change by playing a key role in the carbon cycle. 2015 International year of soils. Recuperado de <http://www.fao.org/3/a-i4737e.pdf>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2015b) Alianza Mundial por el Suelo. Sección ¿Por qué una Alianza Mundial por el Suelo?. Recuperado de: www.fao.org/globalsoilpartnership/es/
- Fowler, D., Coyle, M., Skiba, U., Sutton, M. A., Cape, J. N., Reis, S.,... Vitousek, P. (2013). The global nitrogen cycle in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 368(1621), 20130164.
- García, L., y Gallardo, A. (2017). El ciclo global del nitrógeno. Una visión para el ecólogo terrestre. *Revista Ecosistemas*, 26(1), 4-6.
- Gardi, C., Angelini, M., y Barceló, S. (2014). Atlas de suelos de América Latina y el Caribe. Comisión Europea - Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, L-2995 Luxembourg.
- Glenn, E.P., Pitelka L.F., y Olsen M.W. (1992) The Use of Halophytes to Sequester Carbon. In: J. Wisniewski, y A.E. Lugo (eds), *Natural Sinks of CO₂* (pp. 252-263). Dordrecht, USA: Springer.
- Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. IPCC. (2000). Land use, land use change and forestry. A special report of the IPCC. Cambridge, R.U., Cambridge University Press.
- Guevara, M., Aguilar, C., Arroyo, C., González, F. y Larson, J. (2012). La diversidad de los datos sobre los suelos de México: perfiles y clases, escalas y modelos continuos. Conabio. *Biodiversitas*, 105, 13-16.
- Hayatsu M., Tago K., y Saito M. (2008). Various players in the nitrogen cycle: Diversity and functions of the microorganisms involved in nitrification and denitrification. *Soil Science and Plant Nutrition*, 54, 33-45.
- Henry, C.M. (1999). Near-IR gets the job done. *Analytical chemistry*, 71(17), 625A-628A.
- Herschel, W. (1800). Investigation of the powers of the prismatic colours to heat and illuminate objects; with remarks, that prove the different refrangibility of radiant heat. To which is added, an inquiry into the method of viewing the sun advantageously, with telescopes of large apertures and high

magnifying powers. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 90, 255.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2012). Estadísticas a propósito del día mundial de la lucha contra la desertificación y la sequía. Recuperado de https://www.inegi.gob.mx/contenido/GeografiaMedioAmbiente/INEGI_Dia_mundialcontraladesertificacionylasequia.pdf

IUSS Working Group WRB (2006) World Reference base for soil resources 2006. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.

Klotz, M.G., y Stain L.Y. (2008). Nitrifier genomics and evolution of the nitrogen cycle. *FEMS Microbiological Letters*, 278(2), 146-156. doi: 10.1111/j.1574-6968.2007.00970.x

Lal, R. (2010). Managing soils and ecosystems for mitigating anthropogenic carbon emissions and advancing global food security. *BioScience*, 60(9), 708-721.

Macías, M. A., Cueto, J.A., Muñoz, J.A. y Landeros, O. (2015). Predicción de propiedades del suelo de importancia agronómica por espectroscopia de reflectancia de infrarrojo cercano. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 6(6), 1317-1329.

Maestre, F. T., Castillo-Monroy, A.P., Bowker, M.A., Ochoa-Hueso, R. (2012a). Species richness effects on ecosystem multifunctionality depend on evenness, composition and spatial pattern. *Journal of Ecology*, 100(2), 317–330. doi: 10.1111/j.1365-2745.2011.01918.x

Maestre, F.T., Quero, J.L., Gotelli, N.J., Escudero, A., Ochoa, V., Delgado-Baquerizo, M.,... Zaady, E. (2012b) Plant species richness ecosystem multifunctionality in global drylands. *Science*, 335(6065), 214-218. doi: 10.1126/science.1215442

Millennium Ecosystem Assessment. (2005). Ecosystems and Human Well-being: Synthesis. Recuperado de <https://www.millenniumassessment.org/documents/document.356.aspx.pdf>

Montanarella, L., Pennock, D. J., McKenzie, N., Badraoui, M., Chude, V., Baptista, I.,... Young Hong, S. (2016). World's soils are under threat. *Soil*, 2(1), 79-82.

Mosquera, C.S., Bravo, I., y Hansen, E.W. (2007). Comportamiento estructural de los ácidos húmicos obtenidos de un suelo andisol del departamento del Cauca. *Revista Colombiana de Química*, 36:31-42.

- Mosquera, C.S., Martínez, M.J., Guerrero, J.A., y Hansen, E.W. (2010). Caracterización estructural de la materia orgánica de tres suelos provenientes del municipio de Aquitania Boyacá, Colombia. *Revista Colombiana de Química*, 39(1), 47-60.
- Murray, I. (2004). Scattered information: philosophy and practice of near infrared spectroscopy. In: Proceedings of the 11th International Conference on Near Infrared spectroscopy. Cordoba, España.
- Nicol, G.W., Leininger, S., Schleper, C., y Prosser, J.I. (2008). The influence of soil pH on the diversity, abundance and transcriptional activity of ammonia oxidizing archaea and bacteria. *Environmental microbiology*, 10(11), 2966-2978.
- Noble, D. (1995). Illuminating near-IR. *Analytical Chemistry*, 67(23), 735A-740A.
- Okin, G.S. y Painter, T.H. (2004). Effect of grain size on remotely sensed spectral reflectance of sandy desert surfaces. *Remote Sensing of Environment*, 89(3), 272-280. doi: 10.1016/j.rse.2003.10.008
- Philippot, L., y Germon, J.C. (2005). Contribution of bacteria to initial input and cycling of nitrogen in soils. In: F. Buscot and A. Varma (eds.). *Microorganisms in soils: roles in genesis and functions* (pp. 159-176). Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.
- Robertson, G.P., y Groffman, P. (2007). Nitrogen transformations. In E. A. Paul (ed). *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry* (pp. 341-364). New York, New York, USA: Springer.
- Rojas, A. E., y Ibarra, J. (2003). La degradación del suelo y sus efectos sobre la población. *Población y Desarrollo*, 25, 5-10.
- Rutherford, P. M., McGill, W. B., Arocena, J. M. y Figueiredo, C.T. (2007). Total nitrogen. In: M. R. Carter and E. G. Gregorich, (eds.). *Soil sampling and method of analysis* (pp. 239-250). Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Schimel, D. (1995). Terrestrial ecosystems and the carbon cycle. *Global Change Biology*, 1(1), 77-91 pp.
- Schimel, J.P., Balser, T.C., y Wallenstein, M. (2007) Microbial stress-response physiology and its implications for ecosystem function. *Ecology*, 88(6), 1386–1394.
- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2015). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde. Recuperado de

https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/314954/Situacion_CC_completo_2015.pdf

- Shepherd, K., y Walsh, M. (2007). Infrared spectroscopy - enabling an evidence-based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15(1), 1-19.
- Stevens, A., Wesemael, B., Bartholomeus, H., Rosillon, D., Tychon, B., y Bendor, E. (2008). Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic carbon content in agricultural soils. *Geoderma*, 144(1-2), 395-404. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.12.009
- Tittonell, P., Shepherd, K., Vanlauwe, B., y Giller, K. (2008). Unravelling the effects of soil and crop management on maize productivity in smallholder agricultural systems of western Kenya: An application of classification and regression tree analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123(1-3), 137-150. doi: 10.1016/j.agee.2007.05.005
- Vicente, S.M., Zouber, A., Lasanta, T., y Pueyo, Y. (2012). Dryness is accelerating degradation of vulnerable shrublands in semiarid Mediterranean environments. *Ecological Monographs*, 82(4), 407-428. doi: 10.1890/11-2164.1
- Viscarra, R.A. (2006). ParLeS: Software for chemometric analysis of spectroscopic data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 90(1), 72-83. doi: 10.1016/j.chemolab.2007.06.006
- Watson, R. T., Noble, I. R., Bolin, B., Ravindranath, N. H., Verardo, D. J., y Dokken, D. J. (2017). Land use, land-use change and forestry: a special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- White, R.P. y Nackoney, J. (2003). Drylands, people, and ecosystem goods and services: a web-based geospatial analysis. World Resources Institute. Washington, DC. Recuperado de <http://pdf.wri.org/drylands.pdf>
- Whitford, W. G. (2002). Ecology of desert systems. Academic Press. Jamestown Road, London, UK.
- World Reference Base for Soil Resources. IUSS Working Group. (2014). International Soil Classification System for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. Rome. 2014.
- Xie, X.L., Pan, X.Z., y Sun, B. (2012). Visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for prediction of soil properties near a copper smelter. *Pedosphere*, 22(3), 351-366. doi: 10.1016/S1002-0160(12)60022-8

- Zambrano, A., Franquis, F. y Infante, A. (2004). Emisión y captura de carbono en los suelos en ecosistemas forestales. *Revista Forestal Latinoamericana*, 35, 11-20.
- Zamora, J. (2003). Estimación del contenido de carbono en biomasa aérea en el bosque de pino del ejido "La Majada" municipio de Periban de Ramos, Michoacán (tesis de pregrado) Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.
- Zehr, J.P., Jenkins, B.D., Short, S.M., y Steward, G.F. (2003). Nitrogenase gene diversity and microbial community structure: a cross-system comparison. *Environmental Microbiology*, 5(7), 539-554.
- Zinc, A. (2005). Suelos, información y sociedad. *Gaceta Ecológica*, 76, 7-22. Instituto Nacional de Ecología.
- Zornoza, R., Acosta, J. A., Bastida, F., Domínguez, S. G., Toledo, D. M., y Faz, A. (2015). Identification of sensitive indicators to assess the interrelationship between soil quality, management practices and human health. *Soil*, 1(1), 173-185

2. CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL EN SUELOS FORESTALES DE MÉXICO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIS-NIR

2.1 Resumen

La sostenibilidad del uso del recurso suelo y la correcta toma de decisiones sobre su manejo depende del conocimiento de las propiedades del mismo. Los métodos de análisis de suelo convencionales son laboriosos, con alto costo y generan gran cantidad de residuos químicos. Debido a la necesidad de métodos que permitan el rápido análisis de las propiedades del suelo de manera confiable, el objetivo de este trabajo fue el desarrollar un modelo de predicción para el contenido de carbono orgánico (CO) y nitrógeno total (NT) en el suelo mediante espectroscopia en las regiones Visible e Infrarrojo Cercano (VIS-NIR). Se llevó a cabo el análisis convencional de CT y NT por combustión seca y del carbono inorgánico (CI) por el método del calcímetro de Bernard, de 599 muestras de suelos forestales de diversas regiones de México. Los modelos de predicción fueron desarrollados en un equipo FOSS NIR System 6500. Los modelos generados en el proceso de calibración presentaron valores de R^2 de 0.93 y 0.88 para CO y NT, respectivamente. Los valores de la relación entre el error estándar de predicción y la desviación estándar de las muestras (RPD, por sus siglas en inglés) para ambas propiedades fueron mayores a 2. En el proceso de validación, los valores de R^2 fueron mayores a 0.9 y RPD mayores a 2 en ambas propiedades. Los resultados de este estudio muestran que la espectroscopia VIS-NIR es una técnica alternativa a los métodos de análisis convencionales de carbono orgánico y nitrógeno total del suelo.

Palabras clave: Absorbancia, análisis espectral, modelos de predicción, quimiometría, reflectancia, suelos forestales.

2.2 Abstract:

The sustainable use of the soil resource, as well as the correct decision making about its management depends on the knowledge of its properties. Conventional soil analysis methods are laborious, costly and generate large amounts of chemical waste. Due to the need for methods that allow the rapid analysis of soil properties in a reliable way, the objective of this work was to develop a prediction model for the content of organic carbon (CO) and total nitrogen (NT) in the soil through Visible and Near Infrared regions (VIS-NIR) spectroscopy. Conventional analysis of TC and NT of 599 forest soils from different regions of Mexico were carried out by dry combustion and inorganic carbon (CI) by Bernard's calcimeter method. The prediction models were developed in a FOSS NIR System 6500. The models generated in the calibration process presented R^2 values of 0.93 and 0.88 for CO and NT, respectively. The values of the relationship between the

standard error of prediction and the standard deviation of the samples (RPD, for its acronym in English) for both properties were greater than 2. In the case of the validation process, the values of R^2 were greater than 0.9 and RPD also greater than 2 in both properties. The results of this study show that VIS-NIR spectroscopy is an alternative technique to the conventional analysis methods of organic carbon and total nitrogen of the soil.

Key words: Absorbance, spectral analysis, prediction models, chemometrics, reflectance, forest soils.

2.3 Introducción

La sostenibilidad de la producción agrícola, forestal, de ganadería extensiva y del medio ambiente en general está ampliamente relacionada con el manejo y conservación del suelo. Dicha sostenibilidad solo puede ser alcanzada a partir del conocimiento científico y técnico de este recurso (FAO, 2006). El suelo es de vital importancia para la vida, debido entre otras razones, al rol que juega en el ciclo de algunos elementos (Maestre *et al.*, 2008). El conocimiento de las características físicas, químicas y biológicas de este recurso, se considera fundamental para la toma de mejores decisiones sobre el manejo del mismo.

Las propiedades del suelo, generalmente son determinadas mediante métodos de laboratorio, ya sea mediante química húmeda o seca, los cuales en la mayoría de los casos son laboriosos, demorados y costosos (Ge *et al.*, 2011), además de generar residuos químicos, mismos que de no manejarse adecuadamente, pueden causar contaminación ambiental (Zornoza *et al.*, 2008). Aunado a lo anterior, algunas características químicas del suelo tienen un ciclo muy dinámico y una gran variabilidad espacial. Esto dificulta y encarece la obtención de información confiable, lo cual hace indispensable el análisis de grandes cantidades de muestras para un adecuado conocimiento del comportamiento de dichas propiedades (Plant, 2001).

Debido a lo anterior, existe una necesidad a nivel mundial de desarrollar métodos rápidos, económicos, precisos y confiables para analizar las propiedades del suelo (Shepherd y Walsh, 2007). En las últimas décadas se han encontrado muchas aplicaciones de la espectroscopia infrarroja en ciencias agrícolas y

ambientales debido a que son altamente sensibles en la detección de constituyentes orgánicos e inorgánicos del suelo. Esto se basa en la relación existente entre vibraciones moleculares fundamentales intensas con constituyentes del suelo en la región del infrarrojo medio (2500 a 25,000 nm). Simultáneamente, en la región del infrarrojo cercano (700 a 2500 nm) se generan sobretonos y combinaciones de esas vibraciones fundamentales debido al alargamiento y flexión de enlaces N-H, C-H y O-H, además de transiciones electrónicas en la región visible (400 a 700 nm) del espectro electromagnético (Viscarra *et al.*, 2006). En particular, la espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) es un método que permite cuantificar de manera indirecta algunas propiedades del suelo con base en la interacción de la materia con un haz de luz incidente, donde una porción de fotones es absorbida (absorbancia) y el resto reflejada (reflectancia) (Pérez *et al.*, 2014). También se ha reportado absorción de radiación en la región del infrarrojo por varios grupos funcionales, tales como C-H, N-H, S-H, C=O y O-H de moléculas de la muestra, los cuales se encuentran principalmente en moléculas orgánicas (Viscarra *et al.*, 2006).

La tecnología VIS-NIR presenta numerosas ventajas frente a los métodos de análisis convencionales; es rápida, eficaz, no destructiva, de bajo costo, requiere tiempo mínimo de análisis por muestra, es sencilla y puede ser un complemento ideal o incluso sustituir a los métodos clásicos una vez que se han desarrollado calibraciones robustas (Terhoeven *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2012), además de poseer la capacidad de predecir diversas propiedades a partir de un solo espectro.

En el campo de la agronomía, la espectroscopia NIR o VIS-NIR abarca diversos campos. Uno de ellos es la determinación de propiedades del suelo como son el contenido de nitrógeno (Jarquín *et al.*, 2011), carbono y nitrógeno totales (Fuentes *et al.*, 2012), materia orgánica (Rodríguez *et al.*, 2015), porcentaje de arena, limo y arcilla, (Macías *et al.*, 2015), respiración basal (Maestre *et al.*, 2008), ^{13}C (Fuentes *et al.*, 2009) y clasificación de suelos (Bastidas y Carbonell, 2010).

Esta tecnología también se ha usado para la detección indirecta de enfermedades en plantas (Pérez *et al.*, 2014), así como para la evaluación de la calidad de algunos forrajes (Valenciaga y Oliveira, 2006).

En México, la técnica VIS-NIR ha sido poco aplicada en análisis de suelos forestales debido en gran parte a la dificultad para disponer de una cantidad considerable de muestras para desarrollar las calibraciones correspondientes. Esto es particularmente difícil en un país como México, el cual se caracteriza por su gran diversidad natural de suelos, climas, tipos de vegetación, así como de las formas en que los ecosistemas han sido manejados a través del tiempo. Por ejemplo, de acuerdo con INEGI (2007), en México existen 26 de los 32 grupos de suelo reconocidos por el Sistema Internacional Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (IUSS, 2007). Por lo anterior, es necesario el desarrollo de métodos que permitan estimar con buena precisión la variabilidad espacial de propiedades físicas y químicas de grandes cantidades de muestras de suelos en un tiempo reducido, a bajo costo y con el menor impacto ambiental posible.

El objetivo de este trabajo fue crear un modelo de predicción para el contenido de carbono orgánico y nitrógeno total en muestras de suelos forestales de México mediante espectroscopia en la región espectral VIS-NIR.

2.4 Materiales y Métodos

La presente investigación se llevó a cabo entre 2015 y 2016 en el laboratorio de suelos del Campo Experimental La Laguna, dependiente del Centro de Investigación Regional Norte Centro del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, ubicado en Matamoros, Coahuila.

Muestras

Se analizaron 599 muestras de suelos forestales de diversas regiones de México (Figura 2). Las muestras provinieron del Inventario Nacional Forestal y de Suelos 2014 de la Comisión Nacional Forestal (CONAFOR). Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente para posteriormente ser molidas y tamizadas en mallas de 2 y 0.5 mm de abertura para obtener las fracciones fina (utilizada

en los análisis convencionales) y gruesa (para la captura de espectros en VIS-NIR) respectivamente. Posteriormente, las muestras fueron almacenadas a temperatura ambiente en botes de plástico cerrados herméticamente.

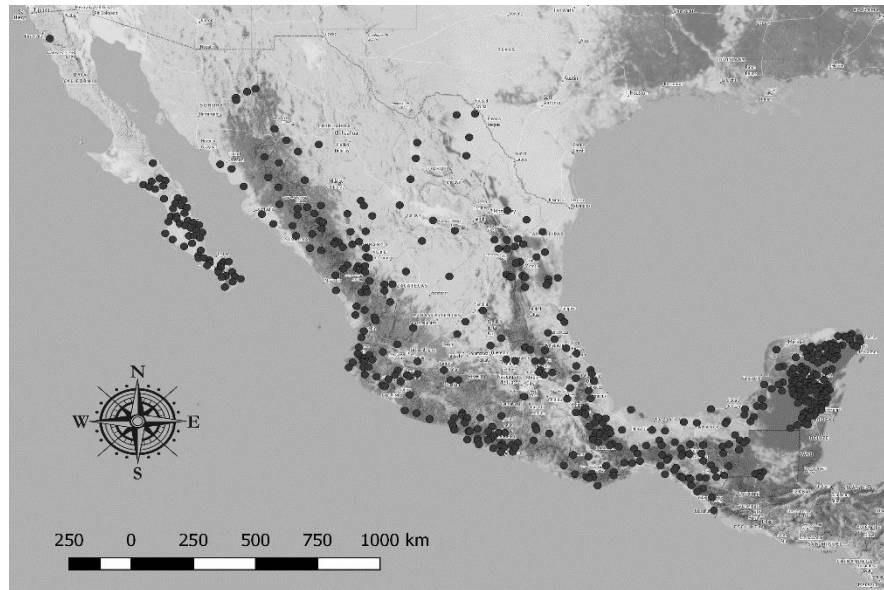


Figura 2. Ubicación de los puntos de muestreo

Análisis convencionales

Todas las muestras fueron analizadas por métodos convencionales a partir de la fracción fina del suelo. Los valores de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT) fueron obtenidos por el método Dumas en un Analizador Elemental Thermo Scientific FLASH 2000. Brevemente, el suelo fue secado a temperatura ambiente y tamizado a 150 μm , posteriormente se pesaron entre 20 y 50 mg de suelo en una Balanza Analítica OAHUS modelo PA224C. Las muestras fueron calcinadas en el Analizador Elemental Thermo Scientific FLASH 2000 a 950 $^{\circ}\text{C}$ usando oxígeno como agente oxidante (AOAC, 2005). El carbono inorgánico (CI) fue calculado a partir de la determinación de carbonatos totales por el método del calcímetro de Bernard, el cual mide el volumen de CO_2 que desprende la muestra al reaccionar en presencia de HCl (Gaucher, 1971). El contenido de carbono orgánico (CO) se determinó por diferencia del carbono total obtenido del método

Dumas menos el carbono inorgánico obtenido del análisis de los carbonatos totales.

Desarrollo del modelo NIR

El desarrollo del modelo NIR consistió de cuatro etapas básicas: análisis de todas las muestras por los métodos convencionales, obtención del espectro de cada muestra, calibración de las ecuaciones de regresión y validación del modelo (Macías *et al.*, 2015). Para la realización del modelo VIS-NIR se utilizó un equipo NIR Feed and Forage 6500 (FOSS). Previo a la captura de los espectros, se corrieron las pruebas de desempeño para asegurar que el equipo funcionara correctamente. La reflectancia medida fue un promedio de 32 escaneos por muestra en un rango de longitud de onda de 400 a 2500 nm (región visible y región infrarrojo cercano) con 2 nm entre puntos de datos colectados, obteniendo un total de 1050 puntos espectrales.

Calibración. Se utilizaron 448 muestras para el proceso de calibración, seleccionadas mediante un análisis discriminante basado en distancias de Mahalanobis (H). Dicho análisis permite reducir el número de bandas espectrales por medio del análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés). A partir de lo anterior, se pueden obtener variables que representan gran parte de la variabilidad de las bandas iniciales y los valores extremos son aquellos con una distancia mayor de 3. Este procedimiento es útil para la identificación y eliminación de datos sesgados (outliers), los cuales, al ser incorporados al modelo, reducen la confiabilidad del mismo (Pell, 2000). Los análisis antes mencionados, han sido ampliamente utilizados en el manejo de respuesta espectral de suelos (Guerrero *et al.*, 2010; Gogé *et al.*, 2012).

La ecuación de calibración se obtuvo con el software winISI v4.20 (Infrasoft International 2010) mediante regresión de mínimos cuadrados modificados (MPLS por sus siglas en inglés) entre los resultados obtenidos con los métodos convencionales y los datos espectrales generados en la región comprendida entre 400 y 2500 nm. Previamente se aplicaron los siguientes tratamientos

matemáticos: SNV (Standard Normal Variate) and Detrend para la corrección de problemas de dispersión y tamaño de partícula; y ajustes de la línea base y de tendencia de los datos, respectivamente, y arreglo 2,4,4,1; donde el primer número indica la derivada aplicada para mejorar la resolución espectral, el segundo número indica el intervalo entre el cálculo de derivadas, el tercer número es la longitud del segmento a ser suavizado con el objetivo de minimizar el ruido espectral, y el cuarto número indica que el segundo suavizado no fue utilizado.

Validación. La validación del modelo de predicción se llevó a cabo con 46 muestras del total recibidas, las cuales no fueron incluidas en el proceso de calibración. Estas muestras fueron empleadas para determinar la exactitud y precisión del modelo desarrollado para predecir los diferentes parámetros de interés mediante una comparación entre los valores predichos y los obtenidos con los métodos tradicionales. La captura de espectros fue realizada con el software ISIScan v3.1 (Infrasoft International 2010) con los mismos parámetros usados en el proceso de calibración, mientras que las operaciones quimiométricas se realizaron con el software winISI v4.20 (Infrasoft International 2010).

La exactitud del modelo fue evaluada con base en el coeficiente de determinación (R^2) y la relación entre el error estándar de predicción y la desviación estándar de las muestras (RPD) (Minasny y McBratney, 2013). Un valor de R^2 entre 0.66 y 0.81 indica un modelo adecuado, un valor de R^2 entre 0.82 y 0.90 revela buena predicción, mientras que un valor superior a 0.91 se considera excelente (Williams, 2003). En el caso de los valores de RPD, los criterios utilizados en este trabajo fueron los desarrollados por Chang *et al.* (2001), quienes definen 3 categorías: A= $RPD > 2.0$: bueno; B= $1.4 \leq RPD \leq 2.0$: aceptable; y C: $RPD < 1.4$: no fiable.

2.5 Resultados

Los valores predichos por el modelo desarrollado VIS-NIR, en el caso de CO oscilaron entre 0.02% y 18.29%, con una media de 5.45% (Cuadro 1). Los valores de NT oscilaron entre de 0.002% a 1.445%, fluctuando de muy bajo (<0.05%) a

muy alto (>0.25%) de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000. El 73% de las muestras tuvieron muy alto contenido de NT y solo el 3%, se clasificaron con muy bajo contenido.

Cuadro 1. Estadística descriptiva de los valores de análisis convencionales y predichos

	Carbono Orgánico (%)				Nitrógeno Total (%)			
	Media	Min	Max	DS	Media	Min	Max	DS
Referencia	5.42	0.23	21.02	3.90	0.48	0.005	2.004	0.38
VIS-NIR	5.45	0.02	18.29	3.48	0.46	0.002	1.445	0.29

DS= desviación estándar

Los espectros generados en la región VIS-NIR por los suelos incluidos en el presente estudio se presentan en la Figura 3. En la región VIS, se observan picos entre los 450 y 600 nm, los cuales se relacionan en parte con el contenido de CO del suelo (Viscarra *et al.*, 2006). En el caso el rango NIR, los espectros presentaron picos de absorbancia más altos aproximadamente a 1400, 1900 y 2200 nm. En la banda a 1400 nm se ubican las moléculas O-H y C-H alifático, a 1900 nm se ubican el N-H de la amida y el O-H, mientras que la banda a 2200 nm se asocia generalmente con O-H fenólico, N-H amina, y el grupo alifático C-H (Cozzolino y Morón, 2003).

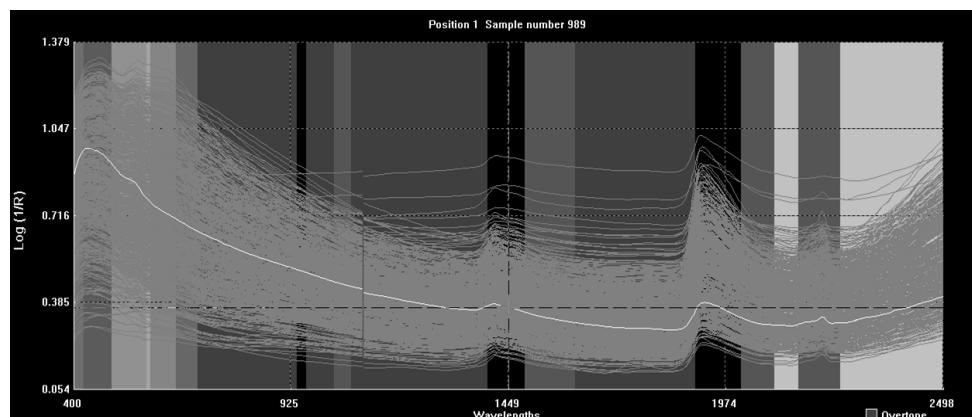


Figura 3. Espectros de los suelos analizados.

Los valores de R^2 obtenidos en los modelos de calibración fueron de 0.93 para CO y 0.88 para NT, respectivamente (Figura 4). En el caso del RPD, los valores fueron de 2.69 para CO y 2.05 para NT, por lo cual los modelos pueden ser clasificados con buena capacidad de predicción, dentro de la categoría A, definida por Chang *et al.*, 2001.

En el caso de la validación, los valores de R^2 para CO y NT fueron de 0.92 y 0.91, respectivamente y los valores de RPD fueron ambos mayores a 2.

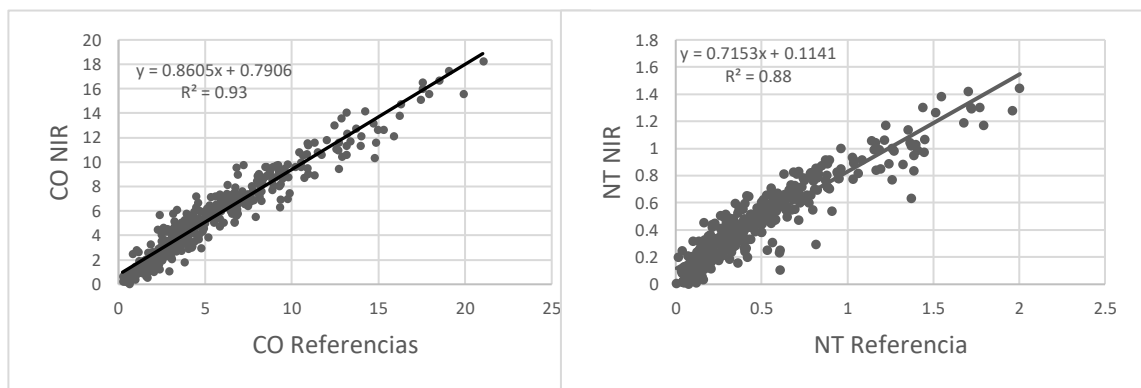


Figura 4. Relaciones entre los resultados de métodos convencionales (referencia) y los predichos con el modelo VIS-NIR en el proceso de calibración del parámetro A) carbono orgánico y B) nitrógeno total.

2.6 Discusión

Actualmente en el mundo, existen 3, 999 millones de hectáreas de bosque (30.6%) (MacDicken *et al.*, 2016). El carbono (C) de los bosques del mundo ha sido estimado en 861 Pg (1 Pg=1 x 10¹⁵ g), de los cuales, 383 Pg se encuentran en el suelo (44%) (Pan *et al.*, 2011). Por otra parte, el N en el suelo, lo provee de fertilidad que permite el desarrollo de las áreas forestales, que brindan diversos servicios ambientales a la sociedad (Pérez *et al.*, 2007).

Mientras que el desarrollo de modelos de predicción NIR en el caso de CO han sido enfocados en áreas forestales, debido a la importancia del proceso de

secuestro de carbono, varios estudios sobre el contenido de NT han sido llevados a cabo en áreas agrícolas (Wetterlind *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2016), debido a la importancia de este elemento en el crecimiento y desarrollo de los cultivos y con el objetivo de desarrollar metodologías óptimas de fertilización.

Los modelos desarrollados en este estudio mostraron un alto nivel de correlación y una buena capacidad de predicción. En el caso del CO, se obtuvo un modelo más robusto con una R^2 mayor 0.9 y un RPD mayor a 2, los cual coincide con estudios llevados a cabo previamente (McCarty *et al.*, 2002; Sarkhot *et al.*, 2011; Kodaira y Shibusawa, 2013). El promedio de R^2 de varios modelos de CO mediante NIR, según un estudio realizado por Viscarra *et al.* (2006) fue de 0.81. Los modelos para NT también han presentado buenos ajustes (Reeves and McCarty, 2001;). Los rangos de R^2 para modelos de predicción para NT en los últimos años, han oscilado entre 0.68 a 0.98 (Nduwamungu *et al.*, 2009).

En la Figura 3, se puede observar como el CO, que expresó un mejor ajuste en comparación con el NT, presenta una menor dispersión de los datos. Lo anterior puede ser debido a los bajos valores de NT en el suelo, ya que si bien en la región NIR, la radiación es absorbida por enlaces químicos como C-H, N-H, S-H, C = O y O-H de cualquier compuesto químico presente en la muestra, dicha radiación se absorbe de acuerdo a la concentración de estos compuestos (Zornoza *et al.*, 2008), y como se puede observar en el Cuadro 1, los valores de NT son muy bajos en comparación con los de CO, con una relación de C:N de 10:1 en los valores de la media, valores máximos de referencia y valores predichos por VIS-NIR.

Si bien, el modelo desarrollado para Nitrógeno, es considerado con buena capacidad de predicción, se pueden mejorar las métricas estadísticas mediante la ampliación del número de muestras, así como con la verificación del supuesto de normalidad de los datos, que, si bien no es un requisito indispensable, puede mejorar la capacidad de predicción del modelo (Diggle y Ribeiro, 2000).

Las bandas espectrales encontradas en este estudio, coinciden con los datos reportados por otros autores (Fidencio *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2016). Las

regiones VIS-NIR mostraron absorción de enlaces O-H (1400 y 1900) y C-H (2200 nm), ambos sobretonos relacionados con la materia orgánica (Salgó *et al.*, 1998), la cual se asocia con los micro y macro elementos presentes en la fracción del suelo en forma de diversos compuestos (Cozzolino y Morón, 2003).

El grupo de validación independiente presentó también una buena correlación con R^2 mayores a 0.9 y RPD mayores a 2 tanto para CO como para NT. Lo anterior sugiere que los modelos desarrollados poseen buena capacidad de predicción (Chang *et al.*, 2001) y son de utilidad para la predicción de las propiedades analizadas.

La concentración de CO y NT en el suelo son propiedades que poseen una amplia base teórica respecto al desarrollo de modelos de predicción (Barthès *et al.*, 2010; Terra *et al.*, 2015; Sisouane *et al.*, 2017). Sin embargo, cuando las ecuaciones de calibración han sido desarrolladas, éstas deben ser validadas constantemente con muestras independientes, pero dentro del rango considerado en el modelo inicial. Posteriormente, las muestras ya validadas pueden ser agregadas a la base de datos inicial, lo cual permite el desarrollo de nuevos modelos con un rango más amplio, y por lo tanto con una mayor capacidad de predicción. Lo anterior merece especial atención en el caso de México, ya que, debido a su amplia variedad de suelos, se requiere de una gran cantidad de muestras para desarrollar modelos que puedan ser aplicados a nivel nacional.

2.7 Conclusiones

Los valores de R^2 y RPD obtenidos en este estudio, tanto en los procesos de calibración como de validación, muestran la alta capacidad de predicción de los modelos VIS-NIR para la concentración de CO y NT en suelos forestales.

La espectroscopia VIS-NIR ha demostrado ser una técnica alternativa a los métodos de análisis de suelo convencionales, posee potencial para obtener de modo rápido y preciso predicciones sobre las propiedades químicas del suelo.

2.8 Literatura citada

- Association of Official Agricultural Chemists (AOAC). 2005. Official Methods of Analysis. Dumas method (990.03). 15th edition. AOAC International. Washington, DC. USA. 771 pp.
- Barthès, B. G., D. Brunet, A. Brauman, N. Fromin, R. Lensi, A. Volant, J.P Laclau, D. Blavet y L. Chapuis-Lardy. 2010. Determination of potential denitrification in a range of tropical topsoils using near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Applied soil ecology*, 46(1), 81-89.
- Bastidas, O., E. y J.A. Carbonell. 2010. Caracterización espectral y mineralógica de los suelos del valle del río Cauca por espectroscopía visible e infrarroja (400 - 2.500 nm). *Agronomía Colombiana* 28: 291-301.
- Rodríguez, C., J., A. W. Cortiza M., C. A. Pereira M., A. Chacón I., S. Gattorno M., O. Rodríguez L., A. Rodríguez U., R. Jiménez C. y P. N. Torres A. 2015. Determinación VIS/NIR del contenido de materia orgánica en suelos agrícolas Pardos mullidos medianamente lavados. *Centro Agrícola* 42(3): 5-12.
- Chang, C.W., D. Laird, M. J. Mausbach y C. R. Hurburgh. 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy-Principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal* 65: 480-490.
- Cozzolino, D. y A. Morón. 2003. The potential of near-infrared reflectance spectroscopy to analyse soil chemical and physical characteristics. *Journal of Agricultural Science* 140, 65–71.
- Diggle, P. y J. Ribeiro. 2000. *Model Based Geostatistics*. Associação Brasileira de Estatística. 1ed. São Paulo, Brasil. 129 p.
- Fidencio, P. H., R.J. Poppi, J.C. De Andradre y H. Cantarella. 2002. Determination of organic matter in soil using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33, 1607–1615.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). 2006. World reference base for soil resources 2006: A framework for international classification, correlation and communication. *World soil resources reports* 103, Rome, 132p. <http://www.fao.org/3/a-a0510e.pdf> (18 de agosto de 2017).
- Fuentes, M., I. González M., J. Hernández H., C. Hidalgo, B. Govaerts, J. Etchevers, K.D. Sayre y L. Dendooven. 2009. The natural abundance of ¹³C with different agricultural management by NIRS with fibre optic probe technology. *Talanta* 79, 32-37.

- Fuentes, M., C. Hidalgo, I. González M., J. M. Hernández H., B. Govaerts, K. D. Sayre y J. Etchevers. 2012. NIR Spectroscopy: An Alternative for Soil Analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 43:1-2, 346-356.
- Gaucher, G. 1971. *Tratado de pedología agrícola*. Ed. Omega. Barcelona. España. p. 136
- Ge, Y., C.L.S. Morgan, S. Grunwald, D.J. Brown, y D.C. Sarkhot. 2011. Comparison of soil reflectance spectra and calibration models obtained using multiple spectrometers. *Geoderma*, 161:202-211.
- Gogé, F., R. Joffre, C. Jolivet, I. Ross, y L. Ranjard. 2012. Optimization criteria in sample selection step of local regression for quantitative analysis of large soil NIRS database. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 110:168-176.
- Guerrero, C., R. Zornoza, I. Gómez y J. Mataix-Beneyto. 2010. Spiking of NIR regional models using samples from target sites: Effect of model size on prediction accuracy. *Geoderma*, 158:66-77.
- Infrasoft International. 2010. *Windows near-infrared software: ISI Scan and WinISI-4 version 4.2*. State College, Pennsylvania, USA. n/p.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2007. *Conjunto de Datos Vectorial Edafológico, Serie II, escala 1: 250 000 (Continuo Nacional)*.
- International Union of Soil Sciences (IUSS). 2007. *Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización. Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos Num. 103*. FAO. Roma, Italia. 130 pp.
- Jarquín S., A., S. Salgado G., D.J. Palma L., W. Camacho-Chiu, y A. Guerrero P. 2011. Análisis de nitrógeno total en suelos tropicales por espectroscopía de infrarojo cercano (NIRS) y quimiometría. *Agrociencia* 45(6): 653-662.
- Kodaira, M. y S. Shibusawa. 2013. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. *Geoderma*, 199:64-79.
- MacDicken, K., Ö. Jonsson, L. Piña, S. Maulo, V. Contessa, Y. Adikari y R. D'Annunzio. 2016. *Global forest resources assessment 2015: how are the world's forests changing?* Food and Agriculture Organization, Rome, Italy. 253 pp.
- McCarty, G.W., J. B. Reeves III, V. B. Reeves, R. F. Follett y J. M. Kimble. 2002. Mid-infrared and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil carbon measurements. *Soil Science Society of America Journal* 66, 640 – 646.

- Maestre, C. G., R. Z. Belmonte, A. P. Bejarano, J. Mataix S., I. G. Lucas y F. García O. 2008. Uso de la espectroscopía en el infrarrojo cercano (NIR) para la estimación rápida del carbono orgánico y la respiración basal en suelos forestales. Cuadernos de la Sociedad Española de Ciencias Forestales, (25).
- Macías C., M. A., J. A. Cueto W., J. A. Muñoz V. y O. Landeros M. 2015. Predicción de propiedades del suelo de importancia agronómica por espectroscopia de reflectancia de infrarrojo cercano. Revista mexicana de ciencias agrícolas 6(6): 1317-1329.
- Minasny, B., y McBratney, A. (2013). Why you don't need to use RPD. *Pedometron*, 33, 14-15.
- Nduwamungu, C., N. Ziadi, L. E. Parent, G. E. Tremblay y L. Thuries. 2009. Opportunities for, and limitations of, near infrared reflectance spectroscopy applications in soil analysis: A review. *Canadian Journal of Soil Science* 89(5): 531-541.
- NOM-2000, Norma Oficial Mexicana (2000) que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. NOM-021-RECNAT-2000. Diario Oficial 31 de diciembre de 2002. México.
- Pan, Y., R. A. Birdsey, J. Fang, R. Houghton, P. E. Kauppi, W. A. Kurz, O. L. Phillips, A. Shvidenko, S. L. Lewis, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, S. W. Pacala, A. D. Maguire, S. Piao, A. Rautiainen, S. Sitch, and D. Hayes. 2011. A large and persistent carbon sink in the world's forests. *Science* 333: 988-993.
- Pell, R.J. 2000. Multiple outlier detection for multivariate calibration using robust statistical techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 52:87-104.
- Pérez, M. R., Fernández, C. G., & Sayer, J. A. (2007). Los servicios ambientales de los bosques. *Revista Ecosistemas*, 16(3).
- Pérez N., J. C., J. Soler A., G. Arango P., E. Meneses O. y O. S. Ruiz V. 2014. NIR Spectroscopy as Quick Exploratory Technique for Detection of Chrysanthemum Leaf Yellowing (*Dendranthema grandiflora* var. Zembra). *Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín* 67(1): 7163-7168.
- Plant, R. 2001. Site-specific management: The application of information technology to crop production. *Computers and Electronics in Agriculture* 30:9-29.

- Reeves III, J.B. y G. W. McCarty. 2001. Quantitative analysis of agricultural soils using near infrared reflectance spectroscopy and fibre-optic probe. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 9, 25 – 34.
- Salgó, A., J. Nagy, J. Tarnóy, P. Marth, O. Pálmai y G. Szabó-Kele. 1998. Characterisation of soil by near infrared technique. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 6, 199–203.
- Sarkhot, D.V., S. Grunwald, Y. Ge, C. L. S. Morgan. 2011. Comparison and detection of total and available soil carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* 164:22-32.
- Shepherd, K. y M. Walsh. 2007. Infrared spectroscopy - enabling an evidence-based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15:1-19.
- Sisouane, M., M. M. Cascant, S. Tahiri, S. Garrigues, M.E. Krati, G.E.K. Boutchich, M.L. Cervera y M. de la Guardia, M. 2017. Prediction of organic carbon and total nitrogen contents in organic wastes and their composts by Infrared spectroscopy and partial least square regression. *Talanta*, 167, 352-358.
- Terra, F. S., J.A. Demattê, y R. A. Rossel. 2015. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma*, 255, 81-93.
- Terhoeven U., T., H. Schmidt, R. G. Joergensen y B. Ludwig. 2008. Usefulness of near-infrared spectroscopy to determine biological and chemical soil properties: importance of sample pre-treatment. *Soil Biol. Biochem.* 40:1178-1188.
- Valenciaga, D. y E. D. Oliveira S. 2006. La espectroscopia de reflectancia en el infrarojo cercano (NIRS) y sus potencialidades para la evaluación de forrajes. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola* 40(3).
- Viscarra R., R.A., D.J. Walvoort, A. B. McBratney, L J. Janik y J. O. Skjemstad. 2006. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma* 131: 59–75.
- Wetterlind, J., B. Stenberg, y A. Jonsson. 2008. Near infrared reflectance spectroscopy compared with soil clay and organic matter content for estimating within-field variation in N uptake in cereals. *Plant and soil* 302(1-2): 317-327.

- Williams, P. 2003. Near-infrared Technology—Getting the Best Out of Light. PDK Grain. Nanaimo, Canada. 132 pp.
- Xie, X.L., X. Z. Pan y B. Sun. 2012. Visible and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for prediction of soil properties near a copper smelter. *Pedosphere*, 22:351- 366.
- Zhang, Y., M. Li, L. Zheng, Y. Zhao y X. Pei. 2016. Soil nitrogen content forecasting based on real-time NIR spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 124, 29-36.
- Zornoza, R., C. Guerrero, J. Mataix-Solera, K. M. Scow, V. Arcenegui y J. Mataix-Beneyto. 2008. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology and Biochemistry* 40:1923- 1930.

3. COMPARACIÓN DE TRES MODELOS MATEMÁTICOS DE LA PREDICCIÓN DE CARBONO ORGÁNICO Y NITRÓGENO TOTAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA VIS-NIR EN ZONAS ÁRIDAS Y SEMIARIDAS DE MEXICO

3.1 Resumen

Gran parte de los servicios que demanda la sociedad, como alimentos, fibra y forrajes dependen en gran medida del suelo. Los contenidos de carbono (C) y nitrógeno (N) son importantes para la fertilidad del suelo. Las zonas áridas son muy vulnerables a los cambios en el contenido de dichos elementos, entonces, la comprensión de los cambios de C y N en suelos requiere mediciones frecuentes. Las técnicas de medición actuales son laboriosas, prolongadas y costosas. La técnica de espectroscopia en la región visible e infrarrojo (VIS-NIR) es simple, no destructiva, poco costosa y se puede utilizar en la predicción de varias propiedades del suelo simultáneamente. Desarrollar tres modelos de predicción para CO y NT mediante espectroscopia VIS-NIR en suelos de zonas áridas de México y comparar su capacidad de predicción. Tres modelos de predicción de CO y NT se desarrollaron al considerar 429, 750 y 1,298 muestras respectivamente. Los análisis convencionales se llevaron a cabo por combustión seca para carbono y nitrógeno total, y mediante el calcímetro de Bernard para carbono inorgánico. Los modelos de predicción se generaron un equipo FOSS NIR System 6500. Para CO, los valores de R^2 y RPD fueron de 0.87 y 2.3 para el modelo 1; 0.87 Y 2.37 para el modelo 2; y 0.84 y 2.07 para el modelo 3. En el caso de NT, los valores de R^2 fueron de 0.75, 0.83 y 0.81, mientras que los valores de RPD fueron de 1.87, 2.13 y 1.97 para los modelos 1, 2 y 3 respectivamente. El presente estudio confirma la utilidad de la espectroscopia VIS-NIR para la predicción de CO y NT en suelos de zonas áridas.

Palabras clave: Suelo, propiedades químicas, espectro, quimiometría, modelación.

3.2 Abstract

A large part of the services demanded by society, such as food, fiber and fodder depend to a large extent on the soil. The contents of carbon (C) and nitrogen (N) are important for soil fertility. The arid zones are very vulnerable to the changes in the content of these elements, so, the understanding of the changes of C and N in soils requires frequent measurements. Current measurement techniques are laborious, time consuming and expensive. The technique of visible and infrared spectroscopy (VIS-NIR) is simple, non-destructive, inexpensive and can be used in the prediction of several soil properties simultaneously. The objective of this work was to compare three mathematical models of prediction of organic carbon (CO) and total nitrogen (NT) in soils of arid and semi-arid zones of Mexico using VIS-NIR spectroscopy.

Three models of CO and NT prediction were developed considering 429, 750 and 1,298 samples respectively. The conventional analyzes were carried out by dry combustion for carbon and total nitrogen, and by Bernard's calcimeter for inorganic carbon. The prediction models were generated by a FOSS NIR System 6500. For CO, the R^2 and RPD values were 0.87 and 2.3 for model 1; 0.87 and 2.37 for model 2; and 0.84 and 2.07 for model 3. In the case of NT, the values of R^2 were 0.75, 0.83 and 0.81, while the RPD values were 1.87, 2.13 and 1.97 for models 1, 2 and 3 respectively. The present study confirms the usefulness of VIS-NIR spectroscopy for the prediction of CO and NT in soils of arid zones.

Key words: Soil, chemical properties, spectrum, chemometrics, modeling.

3.3 Introducción

La satisfacción de diversas necesidades de la sociedad, como los alimentos, fibra y forrajes dependen en gran medida del suelo. Para garantizar la prestación de dichos servicios esenciales, es necesario el uso racional de este recurso, con el objetivo de mantener sus propiedades químicas, biológicas y físicas (FAO, 2015). Dentro de las características químicas del suelo, los contenidos de carbono (C) y nitrógeno (N) son de vital importancia para diversos procesos relacionados con la salud y fertilidad del suelo (Dinakaran *et al.*, 2016).

Actualmente, las actividades humanas sobre el planeta han derivado en diversos fenómenos ambientales, como los cambios en la precipitación, la degradación del suelo, el incremento de temperatura y la alteración de los ciclos biogeoquímicos del C y N entre otros (Solomon *et al.*, 2007; Finzi *et al.*, 2011; Peñuelas *et al.*, 2012).

Las zonas áridas, debido a sus características, como las temperaturas extremas y la escasa precipitación, son muy vulnerables al cambio ambiental global (Vicente *et al.*, 2012). Así mismo, la comprensión de los cambios de C y N en sus suelos con respecto al cambio en el uso del mismo, requiere mediciones frecuentes (Panwar *et al.*, 2015). Sin embargo, las técnicas actuales de medición son laboriosas, prolongadas y costosas (Ge *et al.*, 2011). Además, esas técnicas requieren, insumos químicos que, de no ser manejados adecuadamente, pueden generar impactos ambientales negativos (Sousa, *et al.*, 2011).

La búsqueda del uso racional del recurso suelo debe estar encaminada al desarrollo de herramientas analíticas más rápidas y eficientes que las

tradicionales. Lo anterior permitirá a su vez el desarrollo de métodos de uso de suelo compatibles con el medio ambiente (Siesler, 2008).

La técnica VIS-NIR ha destacado en los últimos decenios como una herramienta que permite el análisis de una gran cantidad de productos y componentes con un mínimo de preparación y tiempo requeridos. Este es un método analítico simple, no destructivo y poco costoso que se puede utilizar para predecir diferentes propiedades simultáneamente (Chang *et al.*, 2001).

La región VIS-NIR es la zona del infrarrojo cercano en el espectro electromagnético, cuyo espectro presenta bandas de absorción en la región de 450 a 2500 nm. Los espectros infrarrojos son la representación gráfica de la energía absorbida en función de la longitud de onda (Bergera *et al.*, 2006). En el método VIS-NIR, una muestra puede transmitir o reflejar la radiación recibida en determinada longitud de onda. Lo anterior depende de los procesos de vibración, dispersión y absorción, asociados con la composición química de la muestra (Nicolai *et al.*, 2007).

El método VIS-NIR ha evolucionado ampliamente gracias al perfeccionamiento de herramientas computacionales. Lo anterior ha permitido la aplicación de la quimiometría, la cual hace uso de métodos matemáticos y estadísticos para el análisis de datos químicos (Massart *et al.*, 1988). Dentro de la quimiometría existen gran variedad de metodologías para la cuantificación espectral de suelos. Sin embargo, diversos autores (Fontan *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Steffens y Buddenbaum, 2013) han señalado la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) como el método más eficiente de calibración de modelos de cuantificación de propiedades del suelo, debido a su simplicidad, robustez, predictibilidad y precisión.

El uso de la técnica VIS-NIR en la agricultura y específicamente en el estudio de las características del suelo, ha sido demostrado por varios autores. Dentro de las características estudiadas se encuentran el carbono orgánico (Summers *et al.*, 2010), calcio y magnesio (Awiti *et al.*, 2008), pH (He *et al.*, 2008), fósforo

(Mouazen *et al.*, 2010), capacidad de intercambio catiónico y materia orgánica (Volkan *et al.*, 2010), porcentaje de arena, limo y arcilla (Awiti *et al.*, 2008, Macías *et al.*, 2015); también dicha técnica se ha usado en la clasificación de suelos in situ (Ben-Dor *et al.*, 2008).

Es necesario fortalecer la conciencia sobre el papel fundamental de los suelos de zonas áridas, ya que, debido a su alta vulnerabilidad, lo conveniente es contar con información actualizada y confiable sobre su inventario, características y estado, así como de sus dinámicas de formación y degradación. El conocimiento y manejo de la información edáfica constituye la base estratégica para planificar e implementar acciones dirigidas a su estudio, conservación y manejo (Gardi *et al.*, 2014). El objetivo de este estudio fue Desarrollar tres modelos de predicción para CO y NT mediante espectroscopia VIS-NIR en suelos de zonas áridas de México y comparar su capacidad de predicción.

3.4 Materiales y Métodos

Ubicación del área de estudio y análisis de muestras. La presente investigación se llevó a cabo entre 2016 y 2018 en el Laboratorio de Suelos del Campo Experimental La Laguna, dependiente del Centro de Investigación Regional Norte Centro del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias, ubicado en Matamoros, Coahuila, México.

Tres modelos se desarrollaron con muestras del Inventario Nacional Forestal y de Suelos (INFyS) de la Comisión Nacional Forestal (Conafor), procedentes de los estados de Durango, Coahuila, Chihuahua y Zacatecas. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, posteriormente se molieron y tamizaron en mallas de 2 mm para obtener la fracción gruesa (utilizada para la captura de espectros VIS-NIR) y mallas de 0.5 para obtener la fracción fina (utilizada en los análisis convencionales).

Análisis convencionales o de referencia. La fracción fina del suelo se utilizó para realizar los análisis convencionales. Entre 20 y 50 mg de suelo se pesaron con una balanza analítica OAHUS PA224C. Los valores de carbono total (CT) y nitrógeno total (NT) se obtuvieron por el método Dumas en un Analizador

Elemental Total Flash 2000 (Thermo Scientific). El carbono inorgánico (CI) se calculó con base en la determinación de carbonatos totales, por el método del calcímetro de Bernard, el cual mide el volumen de CO₂ que desprende la muestra al reaccionar en presencia de HCl (Gaucher, 1971). El contenido de carbono orgánico (CO) se determinó por diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico del análisis de los carbonatos totales.

Desarrollo de modelos. Para el desarrollo de los modelos VIS-NIR se utilizó un equipo NIR Feed and Forage 6500 (FOSS), equipado con un módulo de transporte vertical y con monocromador cuya fuente de energía es una lámpara halogenada de filamento de tungsteno con un reflector personalizado y 4 detectores de PbS (1100-2500 nm) y 2 detectores de silicio (400-1100 nm). Previo a la captura de los espectros, las pruebas de desempeño se corrieron para asegurar que el equipo funcionara correctamente. El software utilizado para la captura de espectros fue ISIScan® v3.1. La reflectancia medida fue un promedio de 32 escaneos en un rango de longitud de onda de 400 a 2, 500 nm (luz visible y región NIR) con 2 nm entre puntos de datos colectados, para un total de 1, 050 puntos espectrales por muestra.

Calibración. En los procesos de calibración, 429 muestras se consideraron para el primer modelo y 750 para el segundo. Posteriormente ambas bases de datos (tanto muestras de calibración como de validación) se combinaron para crear una tercera base de datos con un total de 1,298 muestras. Las ecuaciones de calibración se obtuvieron con el software winISI v4.20 (Infrasoft International, 2010) mediante regresión de mínimos cuadrados modificados (MPLS, por sus siglas en inglés) entre los resultados de los métodos convencionales y los datos espectrales generados.

Previamente, los siguientes tratamientos matemáticos se aplicaron: SNV (Standard Normal Variate) and Detrend, para la corrección de problemas de dispersión y tamaño de partícula; así como ajustes de la línea base y de tendencia de los datos, respectivamente, y en arreglo 2,4,4,1; en el cual el primer número indica la derivada aplicada para mejorar la resolución espectral; el

segundo indica el intervalo entre el cálculo de derivadas, el tercero es la longitud del segmento por ser suavizado con el propósito de minimizar el ruido espectral, y el cuarto número señala que el segundo suavizado no se utilizó.

Las muestras atípicas fueron eliminadas mediante un análisis discriminante basado en distancias de Mahalanobis (H), que permite reducir el número de bandas espectrales por medio del análisis de componentes principales (PCA, por sus siglas en inglés). La bondad de ajuste de los modelos se evaluó con base en el coeficiente de determinación (R^2) y la relación entre el error estándar de predicción y la desviación estándar de las muestras (RPD).

De acuerdo a Williams, 2003, un valor de R^2 de 0.66 a 0.81 corresponde a un modelo con buena bondad de ajuste, R^2 entre 0.82 y 0.90 revela muy buena bondad de ajuste, y R^2 mayor a 0.91 sugiere un modelo con excelente bondad de ajuste. Por otro lado, los criterios utilizados para los valores de RPD fueron los desarrollados por Chang *et al.* (2001), quienes definen tres categorías: A= $RPD > 2.0$: bueno; B= $1.4 \leq RPD \leq 2.0$: aceptable; y C: $RPD < 1.4$: no fiable.

Validación. En los procesos de validación, se utilizaron 40 muestras para el primer modelo, 75 para el segundo y 130 para el tercero. Las muestras utilizadas en este proceso fueron independientes de las muestras utilizadas en la calibración. El objetivo de este proceso fue determinar la bondad de ajuste y precisión de cada modelo VIS-NIR para predecir los diferentes parámetros de interés mediante una comparación entre los parámetros predichos y los obtenidos con los métodos tradicionales. La captura de espectros en la validación se realizó con el software ISIScan v3.1 (Infrasoft International, 2010) con los mismos parámetros usados en el proceso de calibración, mientras que las operaciones quimiométricas se realizaron con el software winISI v4.20 (Infrasoft International, 2010).

3.5 Resultados

. Los valores de la media resultaron similares entre los valores de referencia y los predichos por NIR en los tres modelos para ambas variables (Cuadro 2).

Cuadro 2. Estadística descriptiva de los valores de referencia y los predichos por NIR para los tres modelos de carbono orgánico y nitrógeno total.

			Media	Desviación estandar	Rango	Mínimo	Máximo
CARBONO ORGÁNICO	MODELO 1	<i>REF</i>	2.116	2.039	12.263	0.009	12.272
		<i>VIS-NIR</i>	2.118	1.697	10.717	0.036	10.753
	MODELO 2	<i>REF</i>	2.133	1.810	9.188	0.000	9.188
		<i>VIS-NIR</i>	2.130	1.559	6.870	0.000	6.870
	MODELO 3	<i>REF</i>	2.130	1.935	11.944	0.000	11.944
		<i>VIS-NIR</i>	2.078	1.592	10.991	0.000	10.991
NITRÓGENO TOTAL	MODELO 1	<i>REF</i>	0.136	0.082	0.403	0.008	0.411
		<i>VIS-NIR</i>	0.136	0.071	0.390	0.001	0.391
	MODELO 2	<i>REF</i>	0.145	0.104	0.550	0.000	0.550
		<i>VIS-NIR</i>	0.146	0.091	0.436	0.003	0.439
	MODELO 3	<i>REF</i>	0.142	0.097	0.525	0.000	0.525
		<i>VIS-NIR</i>	0.140	0.082	0.423	0.000	0.423

REF = Referencia

Los espectros de los modelos 1 y 2 presentan un comportamiento similar. La mayor absorbancia al inicio del espectro, en la región visible, está directamente relacionada con los contenidos de carbono total (o materia orgánica de la muestra) (Demattê *et al.*, 2004; Viscarra *et al.*, 2006). En general, la materia orgánica absorbe energía y promueve una mayor intensidad de absorbancia a través de todo el espectro, que tiende a disminuir a mayores longitudes de onda (McDowell *et al.*, 2012).

En el intervalo NIR, se puede observar que los picos más pronunciados se presentan asociados a las longitudes de onda de 1400, 1900 y 2200 nm (Cuadro 5), las cuales son características para el estudio de las propiedades del suelo y

su mineralogía (Viscarra *et al.*, 2006). Así mismo, los picos registrados a 1400 y 1900 nm están relacionados con el contenido de agua y por grupos OH (McDowell *et al.*, 2012), mientras que los picos que se presentan a 2, 200 nm se relacionan con los minerales de las arcillas y compuestos con enlaces C-H, N-H, C=O (Camacho *et al.*, 2014).

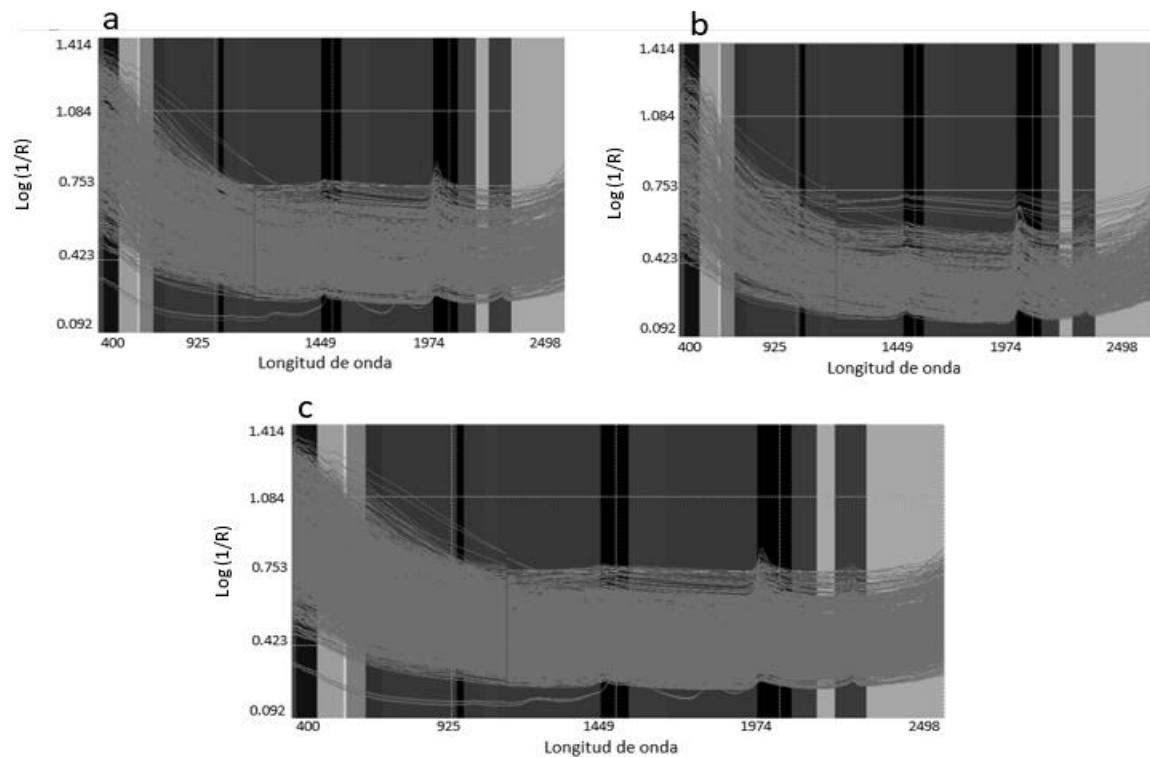


Figura 5. Espectros de los suelos analizados correspondientes al a) Modelo 1, b) Modelo 2 y c) Modelo 3.

En el proceso de calibración, para el caso de CO, los valores de R^2 se mantuvieron iguales en los modelos 1 y 2 con 0.87; mientras que, en el tercer modelo, el valor fue menor. Los valores de RPD fueron mayores a 2 en los tres modelos; al modelo 2 corresponde el valor mayor. Por lo anterior, los 3 modelos desarrollados para CO tienen buena bondad de ajuste, es decir, pueden ser considerados con buena capacidad de predicción de acuerdo a las categorías establecidas por Chang *et al.* (2001). Por otro lado, en el caso del NT, el modelo con mayor capacidad de predicción fue el número 2, ya que presentó una R^2 de 0.83 y fue el único con RPD mayor a 2 (Figura 6).

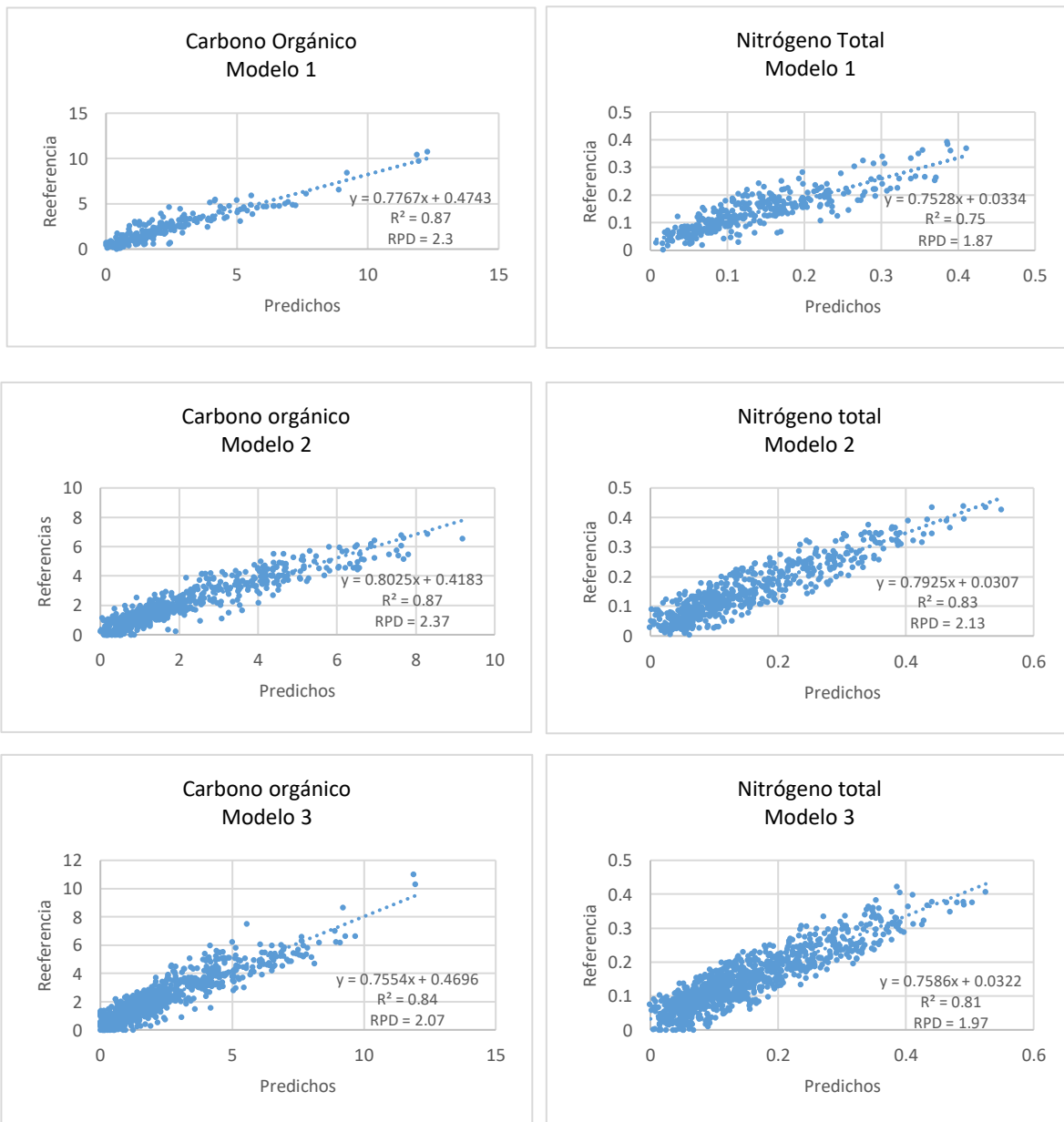


Figura 6. Relaciones entre los resultados de los métodos convencionales (referencia) y los predichos con los modelos VIS-NIR en el proceso de calibración.

El proceso de validación independiente entre datos medidos y estimados por el modelo, permite medir la exactitud y precisión de cada modelo VIS-NIR. Al igual que en el proceso de calibración, los valores de R^2 de los modelos 1 y 2 fueron iguales en el caso de CO; mientras que el R^2 del tercer modelo fue menor.

Así mismo, los valores de RPD son iguales o mayores a 2 en los tres modelos. En el caso del NT, el valor mayor de R^2 corresponde al tercer modelo y el valor de RPD solo fue mayor a 2 en el segundo modelo (Cuadro 3)

Cuadro 3. Estadísticas de validación para los tres modelos desarrollados para cada variable.

		MODELO 1		MODELO 2		MODELO 3	
		CO	NT	CO	NT	CO	NT
VALIDACIÓN	RSQ	0.90	0.84	0.90	0.87	0.86	0.9
	RPD	2.33	2	2.38	1.94	2.11	1.74

3.6 Discusión

Los suelos contienen más C (1 500 Pg de C a 1 m de profundidad y 2 500 Pg de C a 2m; 1Pg = 1 gigatonelada) del que contiene la vegetación (650 Pg de C) y dos veces la cantidad que contiene la atmósfera (750 Pg de C) (FAO, 2007).

Los bosques son los mayores reservorios de dicho elemento. Estos ecosistemas cubren el 29% de la superficie, almacenan la mayor cantidad de carbono por unidad de superficie, conteniendo cerca del 40% del total y contienen el 60% del carbono de la vegetación terrestre (Zambrano *et al.*, 2004).

Sin embargo, las zonas áridas y semiáridas también juegan un rol importante en este aspecto. Debido a la gran extensión que dichas zonas cubren, sus suelos poseen un gran potencial para secuestrar y almacenar carbono (Becerril *et al.*, 2012). Otro factor a considerar es que los suelos de zonas áridas tienen menor probabilidad de perder carbono que los suelos húmedos, debido principalmente a sus características de temperatura y escasa precipitación (Glenn *et al.*, 1992). En consecuencia, el tiempo medio de residencia del carbono en estas zonas es

largo (FAO, 2007). Además, dichos suelos tienen un rol fundamental en la regulación global del ciclo del nitrógeno (N; Maestre *et al.*, 2012), ya que son responsables de del 30% de las emisiones naturales de N a la atmosfera (N₂, N₂O, NO_x, NH₃) (MEA 2005).

De acuerdo a los parámetros desarrollados por Williams (2003) y Chang *et al.*, (2001), para R² y RPD respectivamente, los tres modelos desarrollados para CO son considerados con buena capacidad de predicción ya que presentan valores de R² entre 0.82 y 0.90 y RPD's mayores a 2. Diversos autores han reportado modelos con buen ajuste para predecir concentraciones de carbono en varias formas, ya sea orgánico, total o las fracciones de las que está compuesto (Chang y Laird, 2002; Vasques *et al.*, 2008; Sarkhot *et al.*, 2011; McDowell *et al.*, 2012;). Los modelos desarrollados para NT mediante espectroscopía VIS-NIR también han presentado buenos ajustes (Walvoort and McBratney, 2001; Chang y Laird, 2002; Dinakaran *et al.*, 2016). En este trabajo, en el caso del N, el único modelo que puede ser considerado con buena capacidad de predicción es el número 2, ya que presenta un R² de 0.83 y RPD de 2.13. Mientras que los modelos 1 y 3 pueden ser considerados solo como aceptables.

Los modelos desarrollados para CO presentan una mayor capacidad de predicción que los desarrollados para NT. Lo anterior se puede deber principalmente a la mayor dispersión de los datos, como se observa en las gráficas de calibración (Figura 6), así como a los valores menores de NT de las muestras analizadas, lo cual influye en la radiación absorbida (Zornoza *et al.*, 2008)

Stevens *et al.* (2008) describen la importancia del número de muestras para el desarrollo de modelos NIR, pues un mayor número de muestras está relacionado con una mayor capacidad de predicción (Camacho *et al.*, 2014). Sin embargo, esa tendencia no se observó en este trabajo, ya que en el caso de ambas variables el mejor modelo fue el de 750 muestras y, en el modelo con el mayor número de muestras (1298) los valores de R² y RPD disminuyeron. Lo anterior puede ser debido a que, las frecuencias de los datos no están correctamente

representadas a lo largo de la amplitud del rango, lo cual es una característica importante para mejorar la capacidad de predicción del modelo.

El uso de la validación independiente, puede dar una buena estimación de la incertidumbre del método (Cerdea *et al.*, 2012). En este trabajo la validación de los modelos desarrollados para ambas variables sugiere que tienen buena bondad de ajuste, ya que los valores de R^2 son altos y los de RPD son aceptables para NT y son mayores a 2 en el caso de CO.

Los modelos VIS-NIR deben ser validados constantemente con muestras independientes y datos de referencia que permitan verificar el rendimiento y precisión de los modelos desarrollados. Así mismo, las bases de datos deben ser también constantemente expandidas con el objetivo de que el rango de los datos este correctamente representado y se puedan desarrollar modelos de predicción cada vez más robustos.

3.7 Conclusiones

El presente estudio confirma la utilidad de la espectroscopia VIS-NIR para la predicción de CO y NT en suelos de zonas áridas. Los modelos desarrollados presentan valores de R^2 que indican buena bondad de ajuste y valores de RPD mayores a 2.

Los tres modelos desarrollados pueden ser utilizados para la predicción de los elementos analizados (CO y NT), sin embargo, no poseen la misma capacidad de producción.

Este estudio también sugiere que es necesario realizar más investigación e involucrar un número mayor de muestras para mejorar la capacidad predictiva de los modelos.

3.8 Literatura citada

- Awiti, A.O., Walsh, M.G., Shepherd, K.D., Kinyamario, J. (2008). Soil condition classification using infrared spectroscopy: a proposition for assessment of soil condition along la tropical forest-cropland chronosequence. *Geoderma*, 143(1-2), 73-84. doi:10.1016/j.geoderma.2007.08.021
- Becerril, R., González, E. y Mastachi, C. (2012). Sumidero de carbono: la región semiárida de Guanajuato. En: La Biodiversidad en Guanajuato: Estudio de Estado. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO)/Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato (IEE), 1, 218-220.
- Ben-Dor, E., Heller, D., y Chudnovsky, A. (2008). A novel method of classifying soil profiles in the field using optical means. *Soil Science Society of American Journal*, 72(4), 1113-1123.
- Bergera, G., Jaren, C. y Arazuri, S. (2006). Introducción a la espectroscopia de infrarrojo cercano en la horticultura. *Horticultura Internacional*, 52, 58-62.
- Camacho, J. H., Rubiano, S., Hurtado, S., y del Pilar, M. (2014). Near-infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy for the prediction of carbon and nitrogen in an Oxisol. *Agronomía colombiana*, 32(1), 86-94. doi: 10.15446/agron.colomb.v32n1.38967
- Cerda, Y., Burgos C., D., Cueto W., J. A., y Muñoz V., J. A. (2012). Elaboración y validación de librería de espectros infrarrojos cercano para la predicción de parámetros del suelo. *Agrofaz: publicación semestral de investigación científica*, 12(3), 163-172.
- Chang, C. W., Laird, D., Mausbach, M.J., y Hurburgh, C.R. (2001). Near-infrared reflectance spectroscopy-Principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65, 480-490. doi: 10.2136/sssaj2001.652480x
- Chang, C. W., y Laird, D. A. (2002). Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil Science*, 167(2), 110-116.
- Demattê, J.A.M., Terra, F.S., y Quartaroli, C.F. (2012). Spectral behavior of some modal soil profiles from São Paulo State, Brazil. *Bragantia*, 71(3), 413-423.
- Dinakaran, J., Bidalia, A., Kumar, A., Hanief, M., Meena, A., y Rao, K. S. (2016). Near-Infrared-Spectroscopy for Determination of Carbon and Nitrogen in

Indian Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47(12), 1503-1516. doi: 10.1080/00103624.2016.1194990

Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2007). Secuestro de carbono en tierras áridas. Informes sobre recursos mundiales de suelos. Recuperado: <http://www.fao.org/3/a-bl001s.pdf>

Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2015). Soils help to combat and adapt to climate change by playing a key role in the carbon cycle. International year of soils. Recuperado de : <http://www.fao.org/3/a-i4737e.pdf>

Finzi, A.C., Austin, A.T., Cleland, E.E., Serita, D., Frey, S.D., Houlton, B.Z., y Wallenstein, M.D. (2011). Coupled Biochemical Cycles: Responses and feedbacks of coupled biogeochemical cycles to climate change: examples from terrestrial ecosystems. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9, 61–67

Fontan, J.M., Calvache, S., López-Bellido, R.J., y Lopez-Bellido, L. (2010). Soil carbón measurement in clods and sieved samples in a Mediterranean Vertisol by visible and near-infrared reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 156 (3-4), 93–98

Gardi, C., Angelini, M., y Barceló, S. (2014). Atlas de suelos de América Latina y el Caribe. Comisión Europea - Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, L-2995 Luxembourg.

Gaucher, G. (1971). *Tratado de pedología agrícola*. Barcelona, España: Ed. Omega.

Ge, Y., Moegan, C. L. S., Grunwald, S., Brown, D. J., y Sarkhot, D.C. (2011). Comparison of soil reflectance spectra and calibration models obtained using multiple spectrometers. *Geoderma*, 161 (3-4), 202-211. doi: :10.1016/j.geoderma.2010.12.020

Glenn E.P., Pitelka L.F., Olsen M.W. (1992) The Use of Halophytes to Sequester Carbon. In: Wisniewski J., y Lugo A.E. (Eds) Natural Sinks of CO₂ (251-263). Dordrecht, |USA: Springer.

He, Y., Li, D.C., Velde, B., Yang, Y.F., Huang, C.M., Gong, Z.T., y Zhang, G.L. (2008). Clay minerals in a soil chronosequence derived from basalt on Hainan Island, China and its implication for pedogenesis. *Geoderma*, 148(2), 206-212. doi: 10.1016/j.geoderma.2008.10.007

Infrasoft International. 2010. Windows near-infrared software: ISI Scan and WinISI-4 version 4.2. State College, PA, USA.

- Li, D., Chen, X., Peng, Z., Chen, S., Chen, W., Han, L., Li, Y. (2012). Prediction of soil organic matter content in a litchi orchard of South China using spectral indices. *Soil and Tillage Research*, 123, 78-86. doi: 10.1016/j.still.2012.03.013
- Maestre, F.T., Quero, J.L., Gotelli, N.J., Escudero, A., Ochoa, V., Delgado-Baquerizo, M.,... Zaady, E. (2012) Plant species richness ecosystem multifunctionality in global drylands. *Science*, 335 (6065), 214-218
- Macías C., M. A., Cueto W., J. A., Muñoz V., J. A., y Landeros M., O. (2015). Predicción de propiedades del suelo de importancia agronómica por espectroscopia de reflectancia de infrarrojo cercano. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 6(6), 1317-1329
- McDowell, M.L., Bruland, G.L., Deenik, J.L, Grunwald, S., y Knox, N.M. (2012). Soil total carbon analysis in Hawaiian soils with visible, near-infrared and mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 189, 312-320. doi:10.1016/j.geoderma.2012.06.009
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Deming, S.N., Michotte, Y., Kaufman, L. (1988). Chemometrics and the analytical process. In: D.L. Massart, B.G.M, Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, y L. Kaufman (Eds.). *Chemometrics: a textbook* (pp. 5-10). Amsterdam, Germany: Elsevier.
- Millennium Ecosystem Assessment. (2005). *Ecosystems and Human Well-being: Synthesis*. Island Press, Washington, DC.
- Mouazen, A.M., Kuang, B., De Baerdemaeker, J., Ramon, H. (2010). Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy. *Geoderma*, 158(1-2), 23-31. doi: 10.1016/j.geoderma.2010.03.001
- Nicolai, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K., y Lammertyn, J. (2007). Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: a review. *Postharvest biology and technology*, 46(2), 99 – 118. doi: 10.1016/j.postharvbio.2007.06.024
- Panwar, P., Pal, S., Reza, S.K., y Sharma, B. (2015). Soil fertility index, soil evaluation factor, and microbial indices under different land uses in acidic soil of humid subtropical India. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42(22), 2724-2734. doi: doi.org/10.1080/00103624.2011.622820

- Peñuelas, J., Sardans, J., Rivas-Ubach, A., Janssens, I.A. (2012). The human-induced imbalance between C, N and P in Earth's life system. *Global Change Biology*, 18(1), 3–6. doi: 10.1111/j.1365-2486.2011.02568.x
- Sarkhot, D.V., Grunwald, S., Ge, Y., y Morgan, C.L.S. (2011). Comparison and detection of total and available soil carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 164(1-2), 22-32. doi: 10.1016/j.geoderma.2011.05.006
- Siesler, H. W. (2008). Basic principles of near-infrared spectroscopy. In: D.A.D Burns, and E.W. Ciurczak (Eds). *Handbook of Near-Infrared Analysis* (pp.7-19). Boca Ratón, USA: CRC Press.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M. y Miller, H.L. (2007). IPCC Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge University Press.
- Sousa, J.G., Demattê, J.A.M., y Araújo, S.R. (2011). Modelos espectrais terrestres e orbitais na determinação de teores de atributos dos solos: potencial e custos. *Bragantia*, 70(3), 610-621.
- Steffens, M., y Buddenbaum, H. (2013). Laboratory imaging spectroscopy of a stagnic Luvisol profile — High resolution soil characterisation, classification and mapping of elemental concentrations. *Geoderma*, 195, 122-132. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.11.011
- Stevens, A., Wesemael, B., Bartholomeus, H., Rosillon, D., Tychon, B., y Bendor, E. (2008). Laboratory, field and airborne spectroscopy for monitoring organic carbon content in agricultural soils. *Geoderma*, 144(1-2), 395-404. doi: 10.1016/j.geoderma.2007.12.009
- Summers, D., Lewis, M., Ostendorf, B., y Chittleborough, D. (2010). Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. *Ecological Indicators*, 11(1), 123-131. doi: 10.1016/j.ecolind.2009.05.001
- Vasques, G.M., Grunwald, S., y Sickman, J.O. (2008). Comparison of multivariate methods to predict soil carbon using visible/ near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 146(1-2), 14-25.
- Vicente, S.M., Zouber, A., Lasanta, T., y Pueyo, Y. (2012). Dryness is accelerating degradation of vulnerable shrublands in semiarid Mediterranean environments. *Ecological Monographs*, 82(4), 407–428. doi: 10.1890/11-2164.1
- Viscarra R., R. A., Walvoort ,D. J., McBratney, A. B., Janik, L. J. y Skjemstad, J. O. (2006). Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse

reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131(1-2), 59–75. doi: 10.1016/j.geoderma.2005.03.007

Volkan B, A. van Es, H.M., Akbas, F., Durak, A., Hively, W.D. (2010). Visible-near infrared reflectance spectroscopy for assessment of soil properties in a semi-arid area of Turkey. *Journal of Arid Environments*, 74 (2), 229-238. doi: 10.1016/j.jaridenv.2009.08.011

Walvoort, D. J. J., y McBratney, A. B. (2001). Diffuse reflectance spectrometry as a proximal sensing tool for precision agriculture. In Third European conference on precision agriculture, Montpellier, France.

Williams, P. (2003). Near-infrared Technology—Getting the Best Out of Light. PDK Grain. Nanaimo, Canada.

Zambrano, A., Franquis, F., y Infante, A. (2004). Emisión y captura de carbono en los suelos en ecosistemas forestales. *Revista Forestal Latinoamericana*, 35, 11-20.

Zornoza, R., Guerrero, C., Mataix-Solera, J., Scow, K. M., Arcenegui, V., y Mataix-Beneyto, J. (2008). Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(7), 1923- 1930. doi: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003