

# Variabilidad de las propiedades generales y elementos extraíbles de un suelo de viñedo en la Denominación de Origen Ribeiro

Master en Ciencias, Tecnologías y Gestión Ambiental

---



Presentado por:

**Irene Varela Vila**

Directores: Eva Vidal Vázquez

Marcos Lado Liñares

*Departamento de Ciencias de la Navegación y de la Tierra.*

*Área de Edafología y Química Agrícola*

# **Variabilidad de las propiedades generales y elementos extraíbles de un suelo de viñedo en la Denominación de Origen Ribeiro**

## **RESUMEN**

La comarca del Ribeiro es una de las cinco zonas vitícolas de Galicia reguladas por una Denominación de Origen (D.O.). La superficie cultivada con viñedo ha experimentado un aumento en los últimos años, siendo la actividad económica más importante de la comarca. Sin embargo, la influencia del tipo de suelo en la composición y calidad del vino no ha sido estudiada en profundidad, aunque varios autores han observado que las diferencias en la composición química de los suelos generan diferencias en las características de los vinos.

El objetivo de este trabajo es caracterizar la variabilidad y relaciones entre las propiedades generales y elementos extraíbles de un suelo de viñedo localizado en Leiro-Ourense (D.O. Ribeiro). Se tomaron un total de 65 muestras de suelo a lo largo de un transecto lineal de 52 m, a una profundidad de 0-0,2 m. Se determinó la textura, pH, capacidad de intercambio catiónico y elementos disponibles extraídos mediante un agente quelante (DTPA) y una solución ácida (Mehlich-3).

Todas las muestras analizadas presentaron textura franca o franco-arenosa y, en su mayoría, mostraron un pH fuertemente ácido. La textura y el pH fueron las propiedades que mostraron menor variabilidad. Las concentraciones de Fe y Mn disponibles fueron altas o muy altas, posiblemente debido al pH fuertemente ácido del suelo. Se observó la existencia de una sobrefertilización con P, lo que puede suponer problemas de eutrofización en los cursos de agua. La concentración de Zn disponible osciló entre media y alta, y la de Cu disponible fue muy elevada ( $Cu_{DTPA}$  25,69 g kg<sup>-1</sup>), posiblemente originada por la aplicación continuada de fungicidas con Cu en su formulación. Las concentraciones de otros metales, como Cd, Ni, Cr y Pb extraídas tanto con DTPA como con Mehlich-3, son muy bajas. A pesar de que se estudiaron muestras de un

único tipo de suelo se apreciaron correlaciones muy significativas entre elementos extraídos con DTPA y Mehlich-3 para Cu, Zn y Mn.

## **Variabilidade das propiedades xerais e elementos extraíbles dun solo de viñado na Denominación de Orixe Ribeiro**

### **RESUMO**

A comarca do Ribeiro é unha das cinco zonas vitícolas de Galicia acollidas a unha Denominación de Orixe (D.O.). A superficie cultivada con viñado experimentou un aumento nos últimos anos, sendo a actividade económica máis importante na comarca. Nembargantes, a influencia do tipo de solo na composición e calidade do viño non foi estudada en profundidade, aínda que varios autores observaron que as diferenzas na composición química dos solos xeran diferencias nas características dos viños.

Os obxectivos deste traballo é caracterizar a variabilidade e relacións entre propiedades xerais e elementos extraíbles dun solo de viñado en Leiro-Ourense (D.O. Ribeiro). Os solos amostráronse en 65 puntos ó longo dun transecto lineal de 52 m, a unha profundidade de 0-0,2 m. Analizouse a textura, pH, capacidade de intercambio catiónico e elementos disponibles extraídos mediante un axente quelante (DTPA) e unha solución ácida (Mehlich-3).

Tódalas mostras analizadas presentaron unha textura franca ou franco-areosa, e, na súa maioría, mostraron un pH fortemente ácido. A textura e o pH foron as propiedades con menor variabilidade. As concentracións de Fe e Mn disponibles foron altas ou moi altas, posiblemente debido ó pH fortemente ácido do solo. Observouse a existencia de unha sobrefertilización con P, o que pode suponer problemas de eutrofización nos cursos de auga. A concentración de Zn disponible oscilou entre media e alta, e a de Cu disponible foi moi elevada ( $Cu_{DTPA}$  25,69 g kg<sup>-1</sup>), posiblemente orixinada pola aplicación continuada de fungicidas con Cu na súa formulación. As concentracións doutros metais, como Cd, Ni, Cr e Pb extraídas tanto con DTPA como con Mehlich-3, son moi baixas. A pesares de que se estudaron mostras de un único tipo de

solo, apreciáronse correlacións moi significativas entre elementos extraídos con DTPA e Mehlich-3 para Cu, Zn e Mn.

## **Variability of general soil properties and extractable elements in a vineyard of the Ribeiro D.O.**

### **ABSTRACT**

The Ribeiro is one of the five wine-growing regions in Galicia whose activity is regulated by a Denomination of Origin (D.O.). The area cultivated vineyards has increased in the last years, and currently wine growing is the most important economic activity of the region. However, the influence of soil characteristics in the composition and quality of wine has not been studied carefully, although several authors have observed that variations of the chemical composition of the soils result in differences in the characteristics of the wine.

The objective of this work is to characterize the variability and relationships between soil general properties and extractable elements, in a vineyard soil located in Leiro-Ourense (Ribeiro D.O.). A total number of 65 samples were collected along a 52-m transect, at a depth between 0-0,2 m. Soil analysis included texture, pH, cation exchange capacity and available elements extracted using a chelating agent (DTPA) and an acid solution (Mehlich-3).

All samples showed a loam or sandy loam texture, and most of them a strongly acid pH. Texture and pH were the soil properties that showed the lowest variability. Available Fe and Mn concentrations were high or very high, possible due to the strongly-acid soil pH. An overfertilization with P was observed, which can pose a threat to water bodies through eutrophication. Available Zn concentrations fluctuated between medium and high, and available Cu showed high concentrations ( $Cu_{DTPA}$  25,69 g  $kg^{-1}$ ), possibly as a consequence of the sustained application of fungicides that include Cu in their composition. Other heavy-metal concentrations, like Cd, Ni, Cr and Pb, extracted both with DTPA or Mehlich-3, are low. Despite the fact that samples were collected only from one type of soil,

significant correlations were obtained between DTPA and Mehlich-3-extracted Cu, Zn and Mn.

## Índice

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN .....  | 1  |
| 1.1. La comarca del Ribeiro.....   | 2  |
| 1.2. El viñedo en el Ribeiro .....   | 4  |
| 1.3. El suelo.....   | 7  |
| 1.4. El suelo y el <i>terroir</i> .....  | 7  |
| 1.5. Variabilidad espacial de las propiedades del suelo .....  | 9  |
| 1.6. Problemática de los suelos de viñedo.....   | 10 |
| 1.7. El Cobre en el suelo.....   | 11 |
| 2. OBJETIVOS .....   | 14 |
| 3. MATERIAL Y MÉTODOS.....   | 16 |
| 3.1. Área de estudio .....   | 17 |
| 3.2. Clima.....  | 18 |
| 3.3. Tipo de suelo.....  | 21 |
| 3.4. Toma de muestra.....  | 22 |
| 3.5. Métodos analíticos y tratamiento de datos.....  | 22 |
| 3.5.1. Análisis de las propiedades generales del suelo .....   | 22 |
| 3.5.2. Análisis químicos.....  | 24 |
| 3.5.3. Análisis de los elementos disponibles en el suelo .....   | 27 |
| 3.6. Análisis estadístico .....  | 30 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....   | 31 |
| 4.1. Propiedades generales .....   | 32 |
| 4.2. Macroelementos extraídos con resina de intercambio catiónico, y microelementos y metales pesados extraídos con DTPA ..... | 38 |
| 4.2.1. Macronutrientes: P, K, Ca y Mg .....  | 38 |
| 4.2.2. Microelementos: Fe, Mn, Cu y Zn .....   | 41 |
| 4.2.3. Metales pesados extraídos con DTPA.....   | 47 |
| 4.3. Macroelementos, microelementos y metales pesados extraídos con Mehlich-3.....   | 48 |
| 4.3.1. Macronutrientes: P, K, Ca y Mg .....  | 50 |
| 4.3.2. Micronutrientes: Fe, Mn, Cu y Zn .....  | 52 |
| 4.3.3. Metales pesados extraídos con Mehlich-3: Cd, Cr, Ni y Pb.....   | 55 |
| 4.4. Análisis de componentes principales .....   | 56 |
| 5. CONCLUSIONES .....  | 59 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....  | 61 |



## **1. INTRODUCCIÓN**

## 1.1. La comarca del Ribeiro

La comarca del Ribeiro está localizada en la parte NO de la provincia de Ourense (Figura 1) y es, junto con Rías Baixas, Ribeira Sacra, Valdeorras y Monterrei, una de las cinco zonas vitícolas de Galicia cuya producción se encuentra regulada por una Denominación de Origen.

La viticultura y la producción del vino en el Ribeiro cuentan con una gran tradición, siendo la comarca más antigua de Galicia en la que está documentado el cultivo de la viña. Si bien los vinos del Ribeiro aparecen ya mencionados en textos de Estrabón en el S. II a.C., la aparición de una verdadera viticultura no se produce hasta la Edad Media, asociada a la expansión de las órdenes monásticas. Los documentos más antiguos de esta época en los que se hace referencia al viñedo datan del siglo IX, como la carta de fundación del monasterio de S. Esteban de Atán (Sober, Lugo) del año 816.

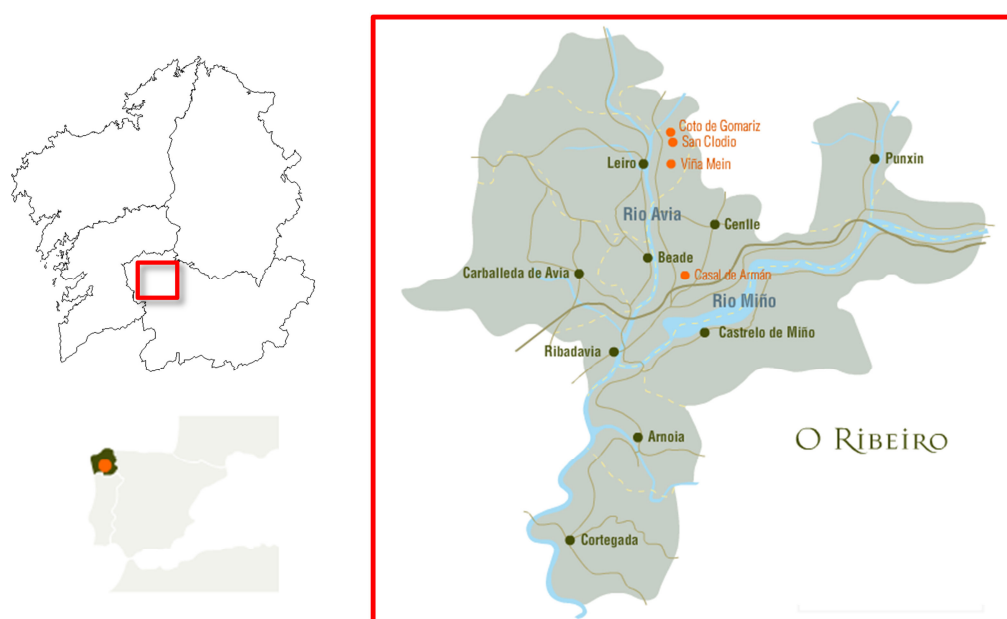


Figura 1: Localización de la comarca del Ribeiro.

A partir de este hito histórico se produce una fuerte expansión del viñedo en los Ribeiros del Avia y Ourense, que alcanza su cénit en el siglo XVI. En aquel tiempo, Ribadavia era el centro de un activo comercio vitícola, ya que, además de suministrar al mercado gallego, enviaba vino a Castilla, Portugal, la Cornisa Cantábrica e incluso a la Bretaña francesa e

Inglaterra, que durante gran parte del siglo XVI figuraron entre los principales destinos de las exportaciones de vino.

En el siglo XVII las guerras de Felipe II con los ingleses arruinaron el comercio exterior, acentuándose el declive de la comarca a partir de la independencia de Portugal y la instalación de los ingleses en Oporto, para desaparecer prácticamente a partir de 1.722 desde que el Capitán General de Galicia prohíbe las exportaciones hacia Inglaterra. La crisis provocada por la pérdida de los mercados exteriores se acentúa en el siglo XVIII con la pérdida de los mercados de la Cornisa Cantábrica primero y con el aumento de la competencia dentro del mercado interior.

A partir de 1.850 los viñedos entran en un periodo de grandes turbulencias y cambios que prácticamente se extienden hasta la actualidad. Entre esos cambios cabe mencionar, en primer lugar, el impacto de enfermedades (oídio, mildiu, filoxera) desconocidas hasta entonces, sus repercusiones en forma de encarecimiento de las labores productivas, el desarrollo de nuevas vías de comunicación y ya más recientemente, el impacto de la política agraria común. En el Ribeiro la reconversión de los viñedos se realizó con cierta rapidez, lo que se atribuye a diversos factores: la tradición vitícola de la zona, el hecho de que constituyera la única alternativa viable para las zonas de bancales, el elevado precio del vino y el gusto por las producciones autóctonas de los gallegos, que desconfiaban de los vinos foráneos.

En 1.928 los viñedos de los Ribeiros de Ourense y Avia, tienen una extensión ligeramente mayor que la que tenían antes de la crisis de la filoxera: 5.180 ha contra 4.575 en Ribadavia y 4.590 frente a 4.400 en Ourense siendo, además, la producción bastante superior.

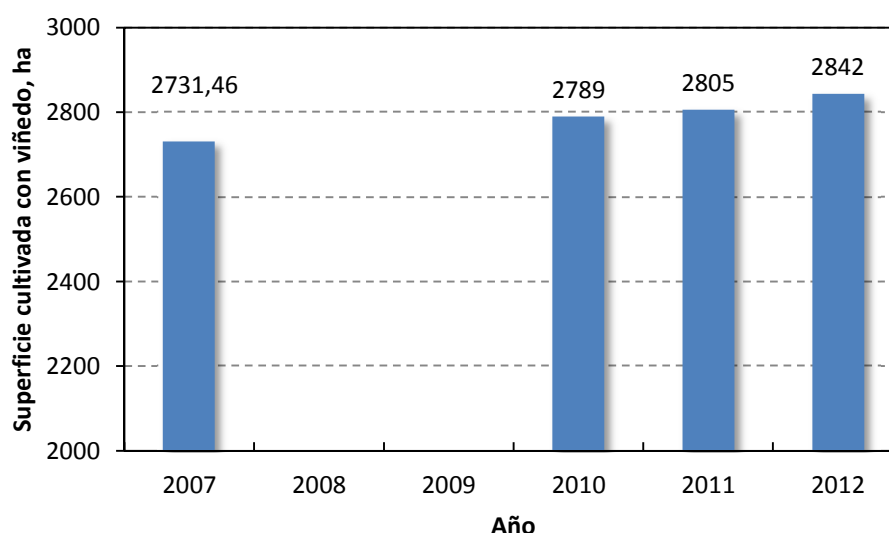
En 1.952 se fundó en Leiro la primera cooperativa del Ribeiro (Bodega Cooperativa de Leiro) con 260 socios, que más tarde (en 1.968) sería absorbida por la Cooperativa Nosa Señora do Portal para constituir la actual Bodega Cooperativa do Ribeiro (De Juana, 1993).

Aunque no existe una reglamentación al respecto, tradicionalmente dentro del ámbito territorial del Ribeiro se distinguían tres subzonas, cuyos caldos se diferencian en pequeños matices, que se corresponden a las cuencas de los tres ríos principales que drenan la zona:

- El Ribeiro de Avia, que se extiende desde el Alto de Varón (en O Carballiño) hasta la villa de Ribadavia.

- El Ribeiro del Miño, que se corresponde con el sector del valle de ese río, que se extiende desde Untes y Alongos en las cercanías de Ourense, hasta el embalse de Castrelo de Miño.
- El Ribeiro de Arnoia, siguiendo el tramo final del valle de este río hasta que confluye con el Miño.

Siendo la actividad económica más importante de la comarca, y debido a la buena posición de sus vinos, la superficie cultivada con viñedo ha experimentado un aumento en los últimos años (Figura 2). Según datos de la Consellería do Medio Rural e do Mar, en 2012 había 2.842 ha de viñedo inscritas en la denominación de origen, cultivadas por 6.054 agricultores y con 102 industrias cuya actividad estaba relacionada con la viticultura o la elaboración del vino, lo que en términos económicos se tradujo en un valor estimado de 20.902.295 euros.



(Años 2008-2009 sin datos -Fuente: Consellería do Medio Rural e do Mar- Xunta de Galicia)

**Figura 2: Evolución de la superficie cultivada con viñedo acogida a la D.O. Ribeiro.**

## 1.2. El viñedo en el Ribeiro

La comarca del Ribeiro está localizada en la parte NO de la provincia de Ourense (Figura 1), en las laderas de los ríos ("ribeiros") Avia, Miño, y Arnoia. La comarca geográfica de "O Ribeiro" no coincide exactamente con la zona de producción de vinos amparados por la denominación de origen, ya que los vinos de los municipios de Avión y Melón no pertenecen a la

D.O., a la que sin embargo pueden acogerse los que se producen en varias parroquias de los municipios de Carballiño, Boborás, Ourense, Toén y San Amaro.

El término "ribeiro" procede de la denominación local que se utilizaba para referirse a una unidad geomorfológica: las "bocarribeiras" o "ribeiros", es decir, los sectores de las laderas en pendiente que desde las superficies de aplanamiento enlazaban con las vegas del Miño y sus principales afluentes (Figura 3), que viene utilizándose desde hace muchos siglos en las provincias de Ourense y de Lugo, para referirse a este tipo de sectores ("Ribeiros de Avia", "Ribeiro de Ourense", "Ribeira Sacra"). Hay que añadir, sin embargo, que con el tiempo y dentro del mundo vitivinícola, esa denominación se fue reservando para el sector correspondiente al valle medio del Miño y los tramos finales de sus afluentes Avia y Arnoia, es decir, para el territorio que geográficamente se correspondía con el "Ribeiro del Avia" y por extensión, a los vinos producidos en esa zona.

Más tarde, la denominación se extendió a toda la comarca que se extiende en torno al cauce del Miño aguas debajo de Ourense, incluyendo tanto a sectores en los que abunda el viñedo, como a otros en los que prácticamente está ausente.



**Figura 3: Ejemplo de paisaje típico de la comarca con los Ribeiros cultivados con viñedos en primer plano.**

Si bien el viñedo es el cultivo que normalmente se asocia a esta comarca, en realidad los límites del cultivo de la vid en el Ribeiro son bastante más reducidos, ya que los "ribeiros" en sentido estricto (que son prácticamente el único sector en el que se cultiva el viñedo) pocas veces sobrepasan los 300 m de altitud. Efectivamente, por lo general hacia el tramo superior de las laderas -y muchas veces antes de alcanzar los rebordes de las superficies de aplanamiento- las viñas son sustituidas por los matorrales y los pinares de repoblación, que dan paso al mosaico de pinares, cereal y praderas que predominan en todo el sector de la "montaña", donde el clima resulta demasiado húmedo y frío como para que las viñas puedan madurar. Un ejemplo de esta situación puede verse en la Figura 4.

Los viñedos se extienden desde las vegas de los ríos o desde las orillas de los embalses hasta los 300 m de altitud, ocupando amplios sectores aunque con una distribución bastante irregular, ya que su presencia o ausencia depende en gran medida de la exposición. Muchos de esos sectores están organizados en terrazas, defendidas por muros de piedra que siguen las curvas de nivel aunque bastante más amplias que los "socalcos" de la "Ribeira Sacra" y Valdeorras, ya que aquí las pendientes son más suaves.



**Figura 4: Cultivo del viñedo en terrazas.**

### 1.3. El suelo

El suelo es un cuerpo natural y dinámico que desempeña muchos roles claves en los ecosistemas terrestres (Doran y Parkin, 1994) y se forma a partir del material de partida, el relieve, la biota, el clima y el tiempo, en una serie de procesos globales: ganancias, pérdidas, translocaciones y transformaciones, que determinan sus características (Malagón *et al.*, 1995).

La acción combinada de factores y procesos formadores conlleva el desarrollo de gran diversidad de suelos (Buol *et al.*, 1983), y gran variabilidad en sus propiedades, que se refleja a diferentes escalas. Igualmente el suelo es el intermediario entre el sistema físico-climático (física dinámica de la atmósfera) y el sistema biogeoquímico (en la biosfera), por lo que cualquier actividad sobre él influye en procesos de nivel global. De acuerdo con la Teoría de Sistemas, el "sistema suelo" puede entenderse como un punto relativamente estable en la superficie terrestre frente a procesos de transferencia y transformación y, desde esta perspectiva, es evidente la relación morfología-procesos. Aplicar la Teoría de Sistemas al suelo debería hacer posible modelar los flujos de energía y materia. Sin embargo, la falta de datos cuantitativos es crítica para establecer modelos matemáticos y, por consiguiente, para avanzar en el conocimiento de la génesis de estos sistemas (Malagón *et al.*, 1995).

Desde un punto de vista de utilidad, cabe destacar que el suelo es un elemento clave en el desarrollo de la vida sobre la Tierra y es el medio básico para el crecimiento de las plantas. Es, junto con el clima, uno de los condicionantes básicos para el crecimiento vegetal, y de su composición y propiedades dependerá, en gran medida, su aptitud para el crecimiento de ciertas especies vegetales y, en el caso de la agricultura, de los cultivos.

### 1.4. El suelo y el *terroir*

La influencia del suelo en la calidad de los vinos es objeto de gran debate debido a la escasez de estudios específicos. En general, se

considera que la disponibilidad de agua en el suelo influye en la composición de la uva (Peyrot des Gachons *et al.*, 2005). Estudios recientes indican una relación directa entre parámetros del suelo como composición de los cationes de cambio y nitrógeno disponible, y la composición química del vino (Mackenzie y Christy, 2005). Por ejemplo, un mayor contenido de agua disponible en el suelo puede aumentar la absorción de nitrógeno, lo que modifica el vigor de la planta y que, a su vez, puede determinar la exposición a los rayos UV y la maduración de la uva. En este sentido, el suelo entronca directamente con el concepto de *terroir*, tan de moda en la viticultura moderna. Este concepto, aunque muy usado en la actualidad, está a medio camino entre la filosofía, el mito y la realidad científica, ya que las referencias a estudios rigurosos empleando el método científico que prueban la validez del *terroir* no son muy numerosos.

La influencia del tipo de suelo en la composición del vino fue analizada por Imre *et al.* (2012), en parcelas cultivadas con Pinot noir, las cuales tenían la misma pendiente, orientación, altitud, horas de insolación y tipo de manejo. Estos autores observaron que suelos con diferentes propiedades físicas y químicas producían vinos con diferente contenido en taninos, polifenoles, color y aroma, que quedaban definidos en la uva antes de la cosecha y, por tanto, eran consecuencia directa de las diferencias entre los tipos de suelo.

Reynard *et al.* (2011) mostraron la influencia del suelo en la composición de la uva en un estudio realizado en 13 parcelas durante tres años. Las diferencias en el tipo de suelo se reflejaron en la composición del mosto, lo cual se atribuyó a la regulación de la disponibilidad de nitrógeno para la planta. Las diferencias en fertilidad del suelo y profundidad de enraizamiento se reflejaron en la nutrición nitrogenada de la planta y la cantidad de nitrógeno disponible para las levaduras, que finalmente determinó las características sensoriales del vino.

Mackenzie y Christy (2005) observaron que diferencias en la composición química de los suelos se reflejan en las propiedades del



mosto. En concreto, diversos parámetros del mosto (como la acidez) estaban correlacionados con el contenido en cationes del suelo como Ca, Pb, Sr, Ba, y Si, lo que demuestra la importancia de la composición del mismo en la calidad de la uva.

### **1.5. Variabilidad espacial de las propiedades del suelo**

El suelo puede considerarse como un sistema físico caracterizado por una composición heterogénea con diversos niveles de organización y estructura que son variados y complejos. Los componentes del suelo, por tanto, no se encuentran aislados entre sí, sino que presentan una organización espacial que no solamente genera complejidad, sino también es la base de las propiedades más características del mismo.

Como resultado de la acción de los factores de formación y procesos formadores, actualmente se admite que las propiedades del suelo pueden presentar una importante variabilidad espacial, incluso a pequeñas distancias (Trangmar *et al.*, 1985; Warrick *et al.*, 1986). Una serie de datos puntuales, por ejemplo, medidos a lo largo de un transecto o en una superficie determinada, suele presentar al mismo tiempo una componente aleatoria y otra estructural. Esta estructura espacial de los valores de las propiedades del suelo dependerá de diversos procesos físicos, químicos y biológicos que ejercen su influencia a distintas escalas espaciales.

Las propiedades generales del suelo, como muchos atributos de la corteza terrestre, presentan, por tanto, una variación continua en el espacio. De hecho, la definición de suelo efectuada por Dokuchaev en 1883 como "*cuerpo natural que se desarrolla bajo la influencia de los factores de formación*", lleva a reconocer implícitamente que las propiedades del suelo varían de tal modo que tienden a estar correlacionadas en el espacio tanto horizontal como verticalmente. Es decir, dos valores de una propiedad en dos muestras tomadas en horizontes o perfiles próximos tienden a ser más semejantes que los de dos muestras alejadas espacial o verticalmente.

Por otra parte, a partir de la obra de Jenny (1941), cuya influencia en el desarrollo actual de la Edafología reconocen muchos autores, se puso particular énfasis en la importancia de los factores de formación; de un modo más explícito se admitía que en aquellas condiciones donde los factores de formación eran idénticos, el perfil del suelo debería ser similar. Dicho de otro modo, del trabajo de Jenny se desprende un tipo de aproximación determinística a las propiedades del suelo. No obstante, el mismo Jenny reconocía que la variación en condiciones naturales era inabarcable y la consideraba como un error de magnitud importante, con lo que preservaba la naturaleza determinística del desarrollo y evolución del suelo.

Por estas razones, un análisis riguroso de las características del suelo que afectan a la calidad de los vinos debe sostenerse sobre un análisis de la variabilidad espacial de dichas propiedades.

## **1.6. Problemática de los suelos de viñedo**

Actualmente hay una preocupación creciente sobre la conservación de los suelos dedicados al cultivo de la vid, ya que éstos son algunos de los suelos agrícolas que sufren una mayor degradación. Son dos las principales causas de la degradación de los suelos asociados a la viticultura: la degradación física, que incluye la erosión del suelo y la compactación derivada del paso de maquinaria, y la contaminación química producida por la aplicación de fitosanitarios y abonos.

La mayor parte del laboreo realizado en viticultura implica la eliminación de cualquier tipo de cubierta de la superficie del suelo, lo que aumenta su exposición al impacto directo de las gotas de lluvia y la degradación de la estructura. Esto conlleva un aumento del riesgo de formación de escorrentía y pérdidas de suelo por erosión. En general, se considera que los viñedos son cultivos que poseen tasas de escorrentía y erosión elevadas, sobre todo en climas mediterráneos, en terrenos con fuertes pendientes, y con sistemas de cultivo que implican el mantenimiento de la superficie del suelo desprovista de otro tipo de

vegetación. Algunos ejemplos incluyen 47-70 Mg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> en el NW de Italia (Tropeano, 1983), 35 Mg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> en la región de Mid-Aisne (Francia) (Wicherek, 1991), 22 Mg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> en la región del Penedés -NE España- (Usón, 1998), o episodios extremos de 207 Mg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup> en eventos de precipitación extremos del Penedés (Martínez-Casasnovas *et al.*, 2002). Además de la pérdida de un recurso no renovable, la erosión del suelo implica la movilización de nutrientes, los cuales son transportados fuera de las parcelas de cultivo, contribuyendo a la pérdida de productividad de las plantaciones (Martínez-Casasnovas y Ramos, 2006).

Las prácticas vitícolas incluyen la aplicación de productos fitosanitarios, fundamentalmente fungicidas, para evitar la pérdida de productividad de las plantaciones debido a la aparición de plagas como el oídio o el mildiu. Los compuestos más utilizados son los fungicidas basados en el cobre, siendo el caldo bordelés [CuSO<sub>4</sub> + Ca(OH)<sub>2</sub>] el fungicida más utilizado en Europa, aunque también se utilizan otros como Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl; 3Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCl<sub>2</sub>; CuSO<sub>4</sub> ó Cu<sub>2</sub>O. Su aplicación está regulada, y las dosis no deben exceder los 8 kg Cu ha<sup>-1</sup> como dosis de establecimiento en nuevas plantaciones, que deben reducirse a 6 kg Cu ha<sup>-1</sup> cuando la plantación alcanza los cuatro años de edad (EC regulation 473/2002). El uso intensivo de fungicidas en los viñedos es actualmente objeto de preocupación, ya que sus residuos pueden aparecer en el agua o el vino destinado al consumo humano.

La aplicación más común de los fitosanitarios es mediante la pulverización de una solución acuosa sobre las hojas. La posterior acción de lavado por parte de la lluvia, y los vertidos durante su aplicación hacen que una parte se incorpore al suelo.

## 1.7. El Cobre en el suelo

Las concentraciones de metales pesados en suelos son variables, ya que dependen del material de partida, los procesos de formación y la composición y proporción de los componentes de la fase sólida. En el caso

del cobre, este nivel natural o "nivel de fondo" puede tener un valor medio de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  (Baize, 1997; Adriano, 2001).

El cobre es un elemento metálico de transición relativamente abundante en la litosfera. El contenido medio en la corteza varía entre  $24\text{-}55 \text{ mg kg}^{-1}$ , más elevado en rocas básicas, como basalto o gabro ( $30\text{-}160 \text{ mg kg}^{-1}$ ), con un valor medio de  $90 \text{ mg kg}^{-1}$ . Generalmente se presenta como sustitución isomórfica de Fe II en minerales ferromagnesianos, con concentraciones bajas en rocas ígneas ácidas ( $4\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y media de  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  (Alloway, 1990). En pizarras negras también es abundante ( $20\text{-}200 \text{ mg kg}^{-1}$ , media de  $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sobre todo en áreas mineralizadas, dado que es un elemento típicamente calcófilo, con fuerte afinidad con el sulfuro, apareciendo, bien como sulfuro simple ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), en mezcla con el Fe, como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) o asociado a Pb, Zn, o As en yacimientos de sulfuros metálicos de origen vulcano-sedimentario. En materiales sedimentarios y en los productos de alteración de los minerales anteriores puede presentarse como carbonato, malaquita,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  y/o azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

**Tabla 1: Síntesis de los principales parámetros estadísticos del contenido de Cu en horizontes superficiales de suelos de Galicia ( $\text{mg kg}^{-1}$ )**

| Cobre total | Granitos | Pizarras | Esquistos | Básicas | Sedimentos | Ultrabásicas | Calizas | Cuarcitas |
|-------------|----------|----------|-----------|---------|------------|--------------|---------|-----------|
| Media       | 9,8      | 24,9     | 23,9      | 49,9    | 14,7       | 205,1        | 36,6    | 16,8      |
| Mediana     | 7,0      | 22,0     | 23,8      | 41,4    | 12,0       | 71,5         | 35,1    | 13,5      |
| D. típica   | 7,9      | 14,6     | 11,8      | 31,8    | 11,0       | 227,0        | 17,2    | 14,3      |

En la Tabla 1 podemos observar los valores de referencia de Cu en los distintos suelos de Galicia. En el caso de la comarca del Ribeiro, el material de partida es fundamentalmente granítico, por lo que las concentraciones medias de Cu en suelos naturales serían cercanos a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Su movilidad es baja, de manera que a medida que progresa la alteración de los minerales primarios, si el medio es bien drenado, básico o calcáreo, el Cu liberado tiende a precipitar como hidróxido, óxido o carbonato [ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$  o  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ], y si el medio es reductor y rico

en azufre, tiende a formar sulfuros precipitados ( $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). En suelos bien drenados y ácidos, a valores de  $\text{pH} < 6,0$ , la forma más estable es la especie libre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), soluble.

El Cu es un elemento esencial para los seres vivos, tanto para las plantas como para los animales. Así, tiene un importante papel en el proceso de fotosíntesis y contribuye a la formación de los glóbulos rojos y el sistema inmunológico de los vertebrados. Para las plantas hay un rango en que su presencia es positiva, que oscila, según las especies, entre 5 y 30  $\text{mg kg}^{-1}$  y, para el hombre, la dosis normal que cubre las demandas es de 2 a 5  $\text{mg kg}^{-1}$ .

En cambio, dosis excesivas pueden causar importantes problemas de toxicidad. Así, en animales y el hombre una dosis superior a 250  $\text{mg kg}^{-1}$  es tóxica en adultos e ingerir por vía oral una cantidad de 30 g de sulfato de cobre es potencialmente letal en los humanos. La dosis de referencia para ingesta oral (TDI) que se establece en Holanda, para humanos, es 0,14  $\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$  y la concentración de referencia del aire, para inhalación (TCA) es 0,001  $\text{mg m}^{-3}$  (RIVM, 2001).

La concentración media en el conjunto de los suelos analizados en Galicia es 20,6  $\text{mg kg}^{-1}$  (desde 9,8  $\text{mg kg}^{-1}$  en suelos sobre materiales graníticos a 205  $\text{mg kg}^{-1}$  en suelos sobre rocas ultrabásicas). El percentil 90 para el conjunto de los materiales es 40  $\text{mg kg}^{-1}$  (de 22 a 543  $\text{mg kg}^{-1}$ , en granitos y ultrabásicas respectivamente) y el percentil 95, 47  $\text{mg kg}^{-1}$  (26-599  $\text{mg kg}^{-1}$ , en granitos y ultrabásicas respectivamente). El parámetro Media+2DT es 48  $\text{mg kg}^{-1}$  (25-659  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo de este trabajo es caracterizar la variabilidad y relaciones entre las propiedades generales y elementos extraíbles de un suelo de viñedo a lo largo de un transecto localizado en una plantación de Leiro, en la Denominación de Origen Ribeiro (Ourense).

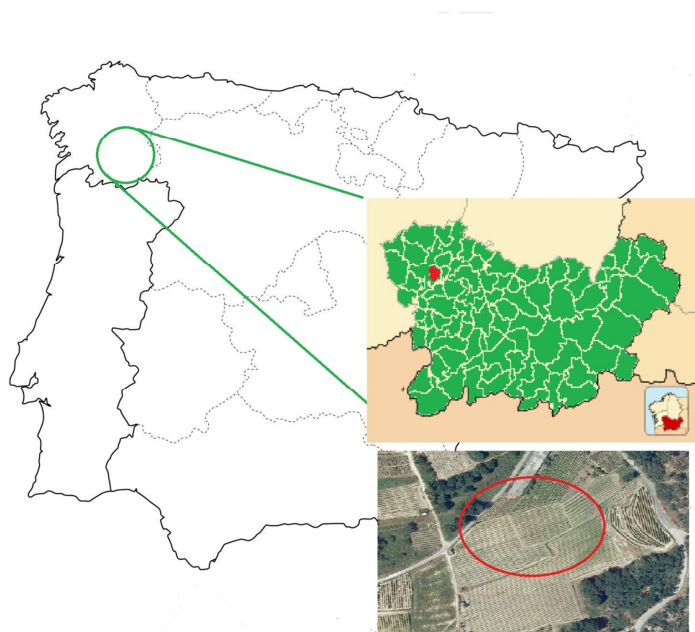
Además, se caracterizará el impacto que las labores asociadas al cultivo de la vid tienen sobre el suelo, en términos de fertilización y acumulación de metales por la aplicación de fungicidas.

### **3. MATERIAL Y MÉTODOS**



### 3.1. Área de estudio

El muestreo se llevó a cabo en la finca experimental anexa a la Estación de Viticultura y Enología de Galicia (EVEGA), que se ubica en el municipio de Leiro, provincia de Ourense y, por tanto, en plena comarca del Ribeiro (latitud: 42° 21,62' N, longitud: 8° 7,02' W, y 110 m de altitud sobre el nivel del mar).



**Figura 5: Localización del área de estudio.**

La Comarca del Ribeiro se encuentra entre las sierras de Faro y Suido, donde confluyen los valles del Miño, Avia, Arnoia y Barbantiño. Se define entre una serie de valles y superficies que contrastan con las altas tierras circundantes de alrededor de 312 km<sup>2</sup>, de los cuales dedica 3.000 hectáreas al viñedo.

Rodeado de relieves montañosos y resguardados de la influencia oceánica, el cultivo de la vid es la característica dominante del paisaje, ocupando casi la totalidad de las laderas y hondonadas en los terrenos de Ribadavia, Castrelo de Miño, Cenlle, Beade, Leiro y Carballeda, así como las pendientes mejor orientadas y soleadas de los municipios limítrofes.

En la Comunidad Autónoma de Galicia, de acuerdo con la Encuesta sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos de España (ESYRCE) del año 2013, aproximadamente 26.102 hectáreas están dedicadas a la

producción de vino. Por tanto, aunque la vid (*Vitis vinifera*) no es un cultivo dominante, las superficies dedicadas a viñedo son importantes en comarcas como Rías Baixas, O Ribeiro, Ribeira Sacra, Monterrei y Valdeorras, con predominio de variedades con buenas cualidades enológicas, destacando entre los cultivares tintos el Mencia y entre los blancos, Treixadura, Godello y Albariño.



**Figura 6:** Imagen de viñedos en Leiro, Ourense.

Entre los factores edáficos que condicionan la producción de uva se han citado la composición química, la profundidad, la granulometría y la disponibilidad de agua y nutrientes (Hunter y Archer, 2000; Corino y Caló, 2001; Kobus, 2002). Estas propiedades pueden presentar notable variabilidad espacial entre sucesivos puntos de muestreo.

### 3.2. Clima

El clima es templado-húmedo y de tipo Atlántico, si bien se observa un déficit hídrico durante los meses de verano, de junio a septiembre (Mirás-Avalos *et al.*, 2012), lo que proporciona cierto carácter de transición al mediterráneo. Es una tierra regada por una densa red fluvial, con un microclima seco y cálido, pero con una humedad durante el período invernal.

De acuerdo con estudios previos, la mayor parte de los suelos de viñedo en este área de la Denominación de Origen Ribeiro, localizada en el valle del río Avia, son de origen granítico y de textura gruesa (Córdoba *et al.*, 2013).

Los valores medios anuales de temperatura variaron ligeramente de año a año (de 12,7°C en 2007 a 15,1°C en 2010), siendo 13,5 ° C la media de los doce años (Tabla 2). Las temperaturas máximas y mínimas también han oscilado año tras año, con una cierta tendencia.

**Tabla 2: Valores medios anuales de los datos climáticos registrados en la estación meteorológica de Leiro.**

| <b>Año</b>   | <b>T max<br/>(°C)</b> | <b>T min<br/>(°C)</b> | <b>T media<br/>(°C)</b> | <b>Humedad<br/>media<br/>(%)</b> | <b>Precipitación<br/>(mm)</b> | <b>Radiación<br/>solar<br/>(Wm<sup>-2</sup>)</b> | <b>Velocidad<br/>viento<br/>(m<sup>-1</sup>)</b> |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|--|
| <b>2000</b>  | 20,03                 | 6,87                  | 13,42                   | 77,66                            | 1999,40                       | 82,90  | 0,09   |
| <b>2001</b>  | 20,32                 | 6,71                  | 13,52                   | 79,00                            | 1744,60                       | 109,02   | 0,29   |
| <b>2002</b>  | 20,40                 | 7,23                  | 13,82                   | 79,52                            | 1615,10                       | 127,89   | 0,64   |
| <b>2003</b>  | 20,87                 | 7,72                  | 13,59                   | 85,40                            | 1538,30                       | 136,58   | 0,19   |
| <b>2004</b>  | 21,03                 | 6,63                  | 13,15                   | 83,80                            | 974,00                        | 166,38   | 0,40   |
| <b>2005</b>  | 21,04                 | 6,34                  | 12,89                   | 82,51                            | 939,60                        | 147,09   | 0,49   |
| <b>2006</b>  | 21,28                 | 7,43                  | 13,59                   | 84,34                            | 1278,80                       | 112,48   | 0,47   |
| <b>2007</b>  | 20,78                 | 6,16                  | 12,89                   | 85,94                            | 680,40                        | 112,55   | 0,52   |
| <b>2008</b>  | 20,36                 | 6,81                  | 12,78                   | 88,45                            | 1079,20                       | 108,66   | 0,51   |
| <b>2009</b>  | 21,34                 | 7,11                  | 13,48                   | 86,46                            | 1357,80                       | 152,96   | 0,53   |
| <b>2010</b>  | 23,27                 | 8,50                  | 15,16                   | 77,13                            | 931,00                        | 202,95   | 0,58   |
| <b>2011</b>  | 21,98                 | 8,08                  | 14,24                   | 77,43                            | 835,60                        | 115,59   | 0,62   |
| <b>Media</b> | 21,06                 | 7,13                  | 13,52                   | 82,30                            | 1247,82                       | 131,25   | 0,44   |

Con respecto a la precipitación anual también su valor ha fluctuado de año en año, de 680,4 mm en 2007 a 1999,4 mm en 2000. Se puede apreciar un ciclo determinado de lluvia durante estos doce años de estudio, con años muy húmedos seguidos de años más secos. En los últimos años se ha observado un aumento en el tiempo de sequía y un

aumento de la radiación solar, que podría ser provocado por el cambio en el clima (Tabla 2).

**Tabla 3: Valores medios de los datos climáticos de la estación de crecimiento del viñedo registrados en la estación meteorológica Leiro.**

| <b>Año</b>   | <b>T max<br/>(°C)</b> | <b>T min<br/>(°C)</b> | <b>T media<br/>(°C)</b> | <b>Media<br/>Humedad<br/>(%)</b> | <b>Precipitación<br/>(mm)</b> | <b>Radiación<br/>solar<br/>(Wm<sup>-2</sup>)</b> | <b>Velocidad<br/>viento<br/>(m<sup>-1</sup>)</b> |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--|--|
| <b>2000</b>  | 24,78                 | 9,78                  | 17,22                   | 72,76                            | 622,60                        | 97,82  | 0,05   |
| <b>2001</b>  | 25,68                 | 9,37                  | 17,53                   | 72,68                            | 287,00                        | 161,11   | 0,17   |
| <b>2002</b>  | 24,81                 | 9,17                  | 16,99                   | 73,53                            | 251,60                        | 192,44   | 0,74   |
| <b>2003</b>  | 26,71                 | 10,79                 | 18,19                   | 78,29                            | 348,70                        | 203,23   | 0,23   |
| <b>2004</b>  | 26,13                 | 9,77                  | 17,46                   | 76,30                            | 252,60                        | 247,94   | 0,50   |
| <b>2005</b>  | 26,68                 | 10,40                 | 18,05                   | 75,94                            | 279,80                        | 201,25   | 0,61   |
| <b>2006</b>  | 27,33                 | 10,80                 | 18,46                   | 74,77                            | 232,60                        | 162,50   | 0,61   |
| <b>2007</b>  | 25,67                 | 9,51                  | 17,03                   | 80,67                            | 283,60                        | 160,31   | 0,61   |
| <b>2008</b>  | 24,87                 | 10,07                 | 16,89                   | 83,74                            | 441,60                        | 152,91   | 0,61   |
| <b>2009</b>  | 26,07                 | 9,67                  | 17,03                   | 80,97                            | 236,40                        | 227,54   | 0,63   |
| <b>2010</b>  | 27,52                 | 10,35                 | 18,30                   | 69,74                            | 265,80                        | 270,26   | 0,64   |
| <b>2011</b>  | 27,48                 | 11,03                 | 18,53                   | 68,26                            | 131,20                        | 162,48   | 0,73   |
| <b>Media</b> | 26,14                 | 10,06                 | 17,66                   | 75,64                            | 302,79                        | 186,65   | 0,51   |

Estos datos pueden tener implicaciones para el crecimiento de la vid ya que podrían alterar la distribución de áreas aptas para la viticultura. Sin embargo, según el índice Huglin, el área de estudio debe clasificarse en el grupo templado o cálido templado, ya que los valores de este índice varían desde 20,53 hasta 24,53 ° C, dependiendo del año (Mirás Avalos *et al.*, 2012).

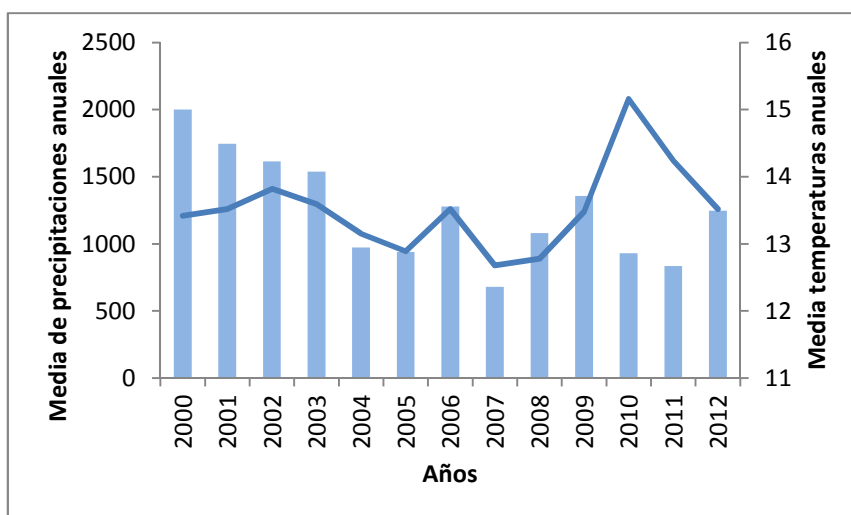


Figura 7: Valores medios anuales de precipitación y temperatura en Leiro.

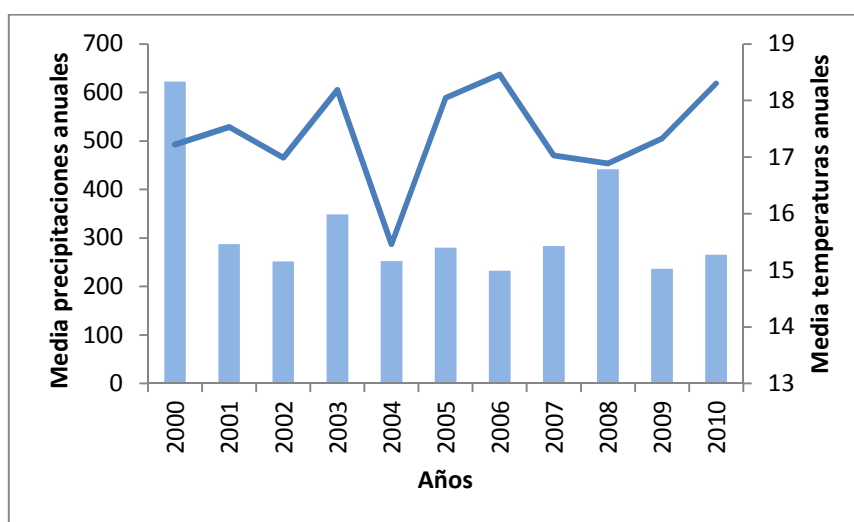


Figura 8: Valores medios anuales de precipitación y temperatura en época de crecimiento.

### 3.3 Tipo de suelo

El suelo de la zona muestreada es un Inceptisol de textura franco-arenosa: 69% arena, 14% de limo y 17% de arcilla, pH (H<sub>2</sub>O) 6,4 y con un 2,7% de materia orgánica (Mirás-Ávalos *et al.*, 2012). Este contenido en materia orgánica es moderado y los niveles de fósforo y potasio son altos y medios respectivamente.

### 3.4. Toma de muestras

El muestreo fue realizado en el año 2012 y las muestras fueron recogidas a lo largo de un transecto lineal de 52 metros, localizado en una finca en Leiro, en la Denominación de Origen Ribeiro.

En este transecto se tomaron 65 muestras espaciadas 0,8 m entre dos líneas localizadas en el centro de dos hileras sucesivas de la parcela experimental estudiada. La profundidad del muestreo fue de 0,0-0,2 m. En la Figura 9 se puede observar el aspecto del viñedo estudiado.



Figura 9: Aspecto de la hilera de viñedo en la que se muestreó el transecto.

### 3.5. Métodos analíticos y tratamiento de datos

#### 3.5.1. Análisis de las propiedades generales del suelo

##### Análisis granulométrico

La textura es consecuencia de la composición granulométrica, es decir, el porcentaje de materiales de distinto tamaño de partícula (Cobertera, 1993). De la distribución del tamaño de las partículas o textura van a depender propiedades del suelo tan importantes como la permeabilidad, la plasticidad o la capacidad de adsorción, entre otras (IHOBE, 1994; Porta *et al.*, 1994).

La granulometría es una de las características más estables del suelo, razón por la cual basta con medirla una sola vez, siendo innecesario repetir el análisis pasado el tiempo. Es importante conocer la granulometría porque permite inferir otras propiedades y características directamente relacionadas con el uso y comportamiento del suelo, como por ejemplo la capacidad de retención de agua y de laboreo, el riesgo tanto de formación de costras superficiales (por la deficiente velocidad de entrada de agua en el suelo) como de erosión hídrica y eólica y la capacidad de almacenamiento de nutrientes.

Para separar las diferentes fracciones granulométricas se deben tener en cuenta los límites entre cada una de ellas. Los criterios para establecer estos límites son un tanto arbitrarios, de manera que se han propuesto y se utilizan diversos valores. Los más comunes en Edafología son los adoptados por la International Society of Soil Science (ISSS) y los del "United States Department of Agriculture" (USDA). Los valores adoptados para establecer los límites son los indicados en la (Tabla 4).

**Tabla 4: Clasificación de la composición granulométrica de la tierra fina.**

| FRACCIÓN          | DIÁMETROS APARENTES (mm) |
|-------------------|--------------------------|
| Arena gruesa (AG) | 2-0,2                    |
| Arena fina (AF)   | 0,2-0,05                 |
| Limo grueso (LG)  | 0,05-0,02                |
| Limo fino (LF)    | 0,02-0,002               |
| Arcilla (A)       | <0,002                   |

De las diferentes fracciones, la más importante, por ser la más activa, es la fracción arcilla, ya que se asocia a los materiales orgánicos, asegura la cohesión de los agregados, fija cationes y aniones sobre los lugares de cambio, retiene agua, etc. De todos modos, es importante matizar que el contenido en arcilla no expresa ni explica todo lo que sucede en el suelo (Baize, 1988).

La separación de las muestras en fracciones granulométricas se realiza siguiendo el método internacional según se describe en Guitián y Carballas (1976) y Camargo *et al.* (1986), consistiendo básicamente en

que se parte de suelo seco al aire, sobre el que se realiza una oxidación de la materia orgánica con peróxido de hidrógeno, una eliminación de los ligandos con ácido clorhídrico y luego una dispersión con hexametáfosfato sódico, con la finalidad de individualizar las partículas de arcilla integradas en flóculos. Para la separación de las diferentes fracciones granulométricas se requiere primeramente un tamizado de las muestras, con el objetivo de separar la fracción arena, de las restantes, limo y arcilla. Estas últimas se separan por sedimentación, basada en la Ley de Stokes, que estudia la velocidad de sedimentación de una partícula en un líquido, teniendo en cuenta la densidad y tamaño de la partícula, así como la viscosidad y densidad del líquido, usando para ello una pipeta Robinson.

### 3.5.2. Análisis químicos

#### pH

Es un número que define la concentración de iones hidrógeno (logaritmo del inverso de la concentración de iones hidrógeno) y que permite clasificar la acidez o basicidad relativa de las soluciones en una escala que va de 0 a 14, siendo 7 las soluciones neutras. Las soluciones ácidas tienen un pH comprendido entre 0 y 7; y las básicas (o alcalinas) un pH comprendido entre 7 y 14.

En 1915, el concepto de pH fue introducido en la ciencia del suelo y desde entonces, ha sido internacionalmente empleado en todos los laboratorios de análisis de suelo. El pH de un suelo tiene una gran influencia en la naturaleza de la vegetación y en el desarrollo de los cultivos, así como en la asimilabilidad de los principales elementos fertilizantes y oligoelementos. Además, el pH puede determinar la movilidad de los distintos elementos presentes en el suelo. Juega un papel decisivo en la especiación de los metales que aparecen en el suelo, general o exclusivamente, en forma de aniones. En el caso de los metales pesados, cuyas especies en el suelo son únicamente catiónicas, el pH hace ver su influencia de una forma decisiva sobre procesos tan importantes como la formación de hidróxidos y carbonatos (IHOBE, 1994). La



determinación del pH del suelo se realiza en una solución suelo: líquido, siendo las relaciones más comunes 1:1 y 1:2,5.

El pH del suelo se puede medir tanto en agua como en solución de cloruro potásico. El medido en agua, denominado pH actual, expresa la cantidad de  $H^+$  en la solución del suelo, sin tener en cuenta los iones ácidos existentes, ya que no contabiliza los fijados sobre el complejo de cambio ( $H^+$  y  $Al^{3+}$ ). Éstos se miden en KCl, denominado pH potencial por medir la acidez potencial del suelo, donde  $K^+$  se intercambia en el complejo de cambio por los iones ácidos. Por este motivo existen diferencias entre el pH medido en agua y el medido en KCl (el medido en agua es de 0,5 a 1,5 unidades superior al medido en KCl).

Los valores de pH en agua de los sistemas naturales se hallan generalmente en el intervalo de 4,5 a 10. Dependiendo del valor pH, los suelos pueden ser evaluados de manera diferente (Porta *et al.*, 1994), tal y como se refleja en la Tabla 5.

**Tabla 5: Valores indicativos de pH y términos usuales para describir los intervalos de pH.**

| pH       | EVALUACIÓN            |
|----------|-----------------------|
| <4,5     | Extremadamente ácido  |
| 4,5-5,0  | Muy fuertemente ácido |
| 5,1-5,5  | Fuertemente ácido     |
| 5,6-6,0  | Medianamente ácido    |
| 6,1-6,5  | Ligeramente ácido     |
| 6,6-7,3  | Neutro                |
| 7,4-7,8  | Medianamente básico   |
| 7,9-8,4  | Básico                |
| 8,5-9,0  | Ligeramente alcalino  |
| 9,1-10,0 | Alcalino              |
| >10      | Fuertemente alcalino  |

Se determinó el pH del suelo en agua y en disolución de cloruro potásico en una relación suelo:disolución de 1:2,5 (Gutián y Carballas, 1976; Camargo *et al.*, 1986), midiendo la variación del potencial en un electrodo de vidrio con la variación de la actividad hidrogeniónica de la

disolución en que está embebido. Para ello, se transfieren 10 g de suelo tamizado a un vaso de precipitados, adicionando para la determinación de pH en agua, 25 mL de agua destilada, removiendo hasta obtener una pasta fluida y dejándolo reposar unos 10 minutos para que se estabilice.

#### Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un suelo se refiere al número de enlaces negativos del complejo coloidal. Mediante el conocimiento de los contenidos en arcillas y de la riqueza de materia orgánica de un suelo, se puede cualificar la composición del coloide y relacionarla con la CIC (Cobertera, 1993). La capacidad de intercambio catiónico de un suelo variará de horizonte a horizonte y en cada uno de ellos dependerá del contenido y tipo de minerales de arcilla y de componentes orgánicos (Porta *et al.*, 1994).

La CIC se ha determinado siguiendo el método de la resina. Este método fue descrito en Brasil por Raij *et al.* (1986), simplificado y automatizado en la etapa de separación de resina en suelo, para la extracción de P, Ca, Mg y K está hecha con mezcla de resina de cambio aniónica y catiónica saturada con bicarbonato de sodio. Esta técnica presenta una buena fundamentación teórica y sus principales ventajas son las siguientes, según Raij *et al.* (1984, 1986): extracción continua, dentro del tiempo de agitación empleado, ocurriendo una transferencia de P de la fase sólida del suelo a la resina, en medio acuoso, de forma similar a lo que ocurriría en el sistema suelo-planta; no se utiliza ningún agente químico que pueda disolver el fosfato no lavable, el pH de la suspensión del suelo-resina es un poco menos que 7, coincidiendo con la franja de mayor disponibilidad de fosfatos del suelo; la presencia de bicarbonato mantiene el tamponamiento en suspensión, favoreciendo la reproducibilidad de los resultados en torno a los influenciados por los intercambios en las relaciones entre cantidades de suelo, resina y agua (Sibbesen, 1981), la resina catiónica retira los cationes de mayor valencia

de la solución y reduce la fuerza iónica del medio, lo que favorece la disolución de fosfato lábil.

El método de la resina (Raij *et al.*, 1986) utiliza la resina en forma de esferas con poco más de 0,4 mm de diámetro y contempla las siguientes etapas: a) desagregación del suelo, en suspensión en agua, por agitación con bolitas de vidrio; b) agitación del suelo y resina saturada con bicarbonato de sodio, en suspensión acuosa, durante 16 horas; c) separación de la resina del suelo con el uso de tamices; d) extracción de P de la resina y determinación analítica.

Una de las alternativas más empleadas para simplificar el método es el uso de la resina en forma de membrana, lo que permite, eliminar la primera etapa y simplificar considerablemente la tercera (Schoenau y Huang, 1991; *et al.*, 1995).

La CIC de las muestras correspondientes al perfil de Leiro se determinó mediante el sumatorio de las bases de cambio y acidez potencial.

### 3.5.3. Análisis de los elementos disponibles en el suelo

#### Extracción con el agente quelante DTPA (0,005 mol L<sup>-1</sup>)

El método DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético) está entre los más eficaces para evaluar la disponibilidad de micronutrientes y metales pesados en muestras de suelos debido a que resulta un método económico, reproducible, fácilmente adaptable a las operaciones rutinarias del laboratorio y, además de ello, los procedimientos para la preparación y extracción de las muestras están estandarizados (Soltanpour *et al.*, 1976). El principio del método usando la solución de DTPA pH 7,3 desarrollado por Lindsay y Norwell (1978), es la complejación de los metales. El agente quelante reacciona con los iones libres de los metales en solución, formando complejos solubles, lo que resulta en una reducción de la actividad de los metales libres en solución. En respuesta, los iones son desorbidos de la superficie del suelo o se disuelven de la fase sólida para reabastecer a la solución del suelo. La cantidad de metal quelado que se

acumula en la solución durante la extracción es una función de la actividad de esos iones libres en la solución del suelo (factor intensidad), de la capacidad del suelo para reabastecer a la solución (factor capacidad), de la estabilidad del quelato y de la capacidad del quelante en competir con la materia orgánica por el ión (Raij *et al.*, 2001).

El DTPA, formulado como  $((\text{HOCOCH}_2)_2 \text{NCH}_2)_2$ , se preparó disolviendo 7,84 g de DTPA ( $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ) en agua destilada, agitando primero manualmente y luego con agitador para agilizar la disolución. Se adicionaron 60 ml de trietanolamina (TEA) y 5,88 g de  $\text{CaCl}_2$ . Se transfirió todo el contenido a un matraz de 4 L y se enrasó con agua. Posteriormente, se corrigió el pH de la disolución con, aproximadamente, 30 ml de HCl 6 N hasta alcanzar un valor de pH de 7,3. Para realizar la extracción se tomaron  $20 \text{ cm}^3$  de suelo seco en frascos de polietileno, se adicionaron 20 ml de la disolución extractora mediante dispensador, se taparon los frascos con parafilm o tapones de polietileno, se dispusieron en bandejas de aluminio con capacidad para 30 frascos y se agitaron durante dos horas con rotación a 240 rpm en agitador circular horizontal. Conviene tener en cuenta que factores como el tiempo de agitación, la velocidad de agitación y la forma de extracción influyen en la cantidad de metales extraídos. De ahí que estos factores deben ser estandarizados en cada laboratorio o los niveles críticos para cada micronutriente podrían verse afectados. Pasado el tiempo, se filtró la suspensión por gravedad, con papel de filtro Whatman nº 42 y en el filtrado se determinó el Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr y Cd mediante espectrómetro de emisión atómica, ICP-AES, modelo Jobin Yvon JY 50-P. Los resultados vienen expresados en  $\text{mg kg}^{-1}$  de suelo tanto para el caso de los micronutrientes (Fe, Cu, Mn y Zn) como para los metales pesados (Cd, Cr, Ni y Pb).

El empleo de los espectrómetros ICP-AES se ha incrementado mucho en los últimos años, ya que permite el análisis multielemental de las muestras líquidas basadas en la emisión atómica. La muestra es aspirada por un flujo de argón, sufriendo nebulización y siendo arrastrada hasta un plasma de argón, el cual es producido inductivamente por medio de una

fuente de radiación electromagnética de alta frecuencia. En el plasma, las especies químicas sufren procesos similares a los citados anteriormente, emitiendo sus espectros de radiación característicos, al lado de un espectro continuo de radiación. Debido a las altas temperaturas del plasma, se minimizan las interferencias matriciales.

#### Extracción con la solución ácida Mehlich-3

La extracción y determinación de los elementos por este procedimiento es aplicable en un amplio rango de pH, de ácido a básico (SPAC, 1992). Para preparar dicha solución (Mehlich, 1984) se emplearon como reactivos el nitrato amónico ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), el fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), el ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y el ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) y formulado como  $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ .

En el procedimiento Mehlich-3, el fósforo va a ser extraído por medio de una reacción que tiene lugar entre el ácido acético y componentes con flúor. Los cationes cambiabiles (calcio, magnesio, sodio, potasio) son extraídos debido a la acción de los nitratos de amonio y el ácido nítrico. Finalmente, los micronutrientes (hierro, cobre, manganeso, zinc) son extraídos por medio del  $\text{NH}_4$  y del agente quelante EDTA.

Para llevar a cabo este procedimiento, primeramente, se prepara la disolución de fluoruro de amonio/EDTA, adicionando en un matraz de 1 L, 600 ml de agua, 138,9 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 73,5 g de EDTA, mezclando y completando el volumen hasta un litro con agua destilada. A continuación, y utilizando un matraz de 5000 ml, se añaden 4000 ml de agua y 100 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y se disuelve. Se transfieren 20 ml de la disolución fluoruro de amonio/EDTA (preparada anteriormente) y, con la ayuda de un agitador, se facilita la disolución de los componentes añadidos. Se incorporan 57,5 ml de ácido acético y 4,1 ml de ácido nítrico concentrado. Se completa el volumen para 5000 ml con agua destilada y se determina el pH de la disolución hasta alcanzar un valor de 2,5 añadiendo NaOH. Para llevar a cabo la extracción se toman  $5 \text{ cm}^3$  de TFSA y 50 ml de la disolución

extractante llevándolos a frascos de polietileno, se tapan y se agitan 5 minutos en agitador circular horizontal a 240 rpm, tras los cuales se filtra el extracto en papel de filtro Whatman nº 42 y se leen las concentraciones de Mg, Ca, P, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr y Cd en ICP-AES modelo Jobin Yvon JY 50-P. Los resultados se expresan en  $\text{mgkg}^{-1}$ .

### **3.6. Análisis estadístico**

Se describió la magnitud de las series de datos estudiadas por medio de una medida de posición (media), y la variabilidad de las mismas por medio de las medidas de dispersión habituales (desviación típica y coeficiente de variación). Se utilizó el test de Kolmogorov-Smirnov ( $p < 0,05$ ) para evaluar la normalidad de las distribuciones de frecuencia, mediante el software SPSS 18.

Se calculó la matriz de correlación de las doce variables edáficas estudiadas utilizando también el software SPSS 18. Además, se realizó un análisis multivariado de componentes principales (CP). Los componentes principales con auto valores  $\geq 1$  fueron considerados como significativos, pudiendo tener una contribución significativa a la explicación de la variación total. Dentro de cada eje, se consideraron las contribuciones de aquellas variables que presentaban coeficientes de correlación mayores que 0,35 con el componente.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### 4.1. Propiedades generales

En la Tabla 6 se presentan los resultados del análisis estadístico de las propiedades generales del suelo estudiadas en este trabajo. Por lo que respecta a las fracciones texturales, se obtuvo una media de 523 g kg<sup>-1</sup> de arena, 324g kg<sup>-1</sup> de limo y 153 g kg<sup>-1</sup> de arcilla por lo que, por término medio, la textura de las 65 muestras estudiadas corresponde a la clase franca. Considerando las 65 muestras, el contenido de arena oscila entre 497 y 552 g kg<sup>-1</sup>, el limo oscila entre 297 y 345 g kg<sup>-1</sup> y la arcilla oscila entre 139 y 175 g kg<sup>-1</sup>. Del conjunto de muestras estudiadas, 38 presentaron textura franca y 27 franco-arenosa (Figura 10).

Los coeficientes de variación ascendieron a 2,5% para la arena 2,8% para limo y 5,7% para arcilla, por lo que la variabilidad estadística de las tres fracciones texturales es muy baja.

**Tabla 6: Estadística descriptiva de las propiedades generales de un suelo de viñedo.**

|  | Media | $\sigma^*$ | C.V.(%) | Dk   | Asimetría | Curtosis | Mínimo | Máximo |
|--|-------|------------|---------|------|-----------|----------|--------|--------|
| Arena (g kg <sup>-1</sup> )                | 523   | 13,0       | 2,5     | 0,08 | 0,22      | -0,73    | 497,00 | 552,00 |
| Arcilla (g kg <sup>-1</sup> )              | 153   | 8,7        | 5,7     | 0,06 | 0,32      | -0,67    | 139,00 | 175,00 |
| Limo (g kg <sup>-1</sup> )                 | 324   | 9,1        | 2,8     | 0,04 | -0,80     | 1,32     | 297,00 | 345,00 |
| pH   | 5,3   | 0,1        | 2,0     | 0,00 | -1,12     | 2,00     | 4,90   | 5,40   |
| MO (g kg <sup>-1</sup> )                   | 23,5  | 1,7        | 7,2     | 0,00 | -0,05     | -0,24    | 20,00  | 27,00  |
| Ca (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )   | 29,2  | 4,1        | 14,1    | 0,20 | -0,11     | 0,02     | 20,00  | 40,00  |
| K (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )    | 7,6   | 1,3        | 17,5    | 0,01 | -0,55     | -0,37    | 4,30   | 10,00  |
| Mg (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )   | 11,5  | 1,4        | 12,5    | 0,00 | 0,57      | -0,23    | 9,00   | 15,00  |
| S (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )    | 48,3  | 6,4        | 13,2    | 0,20 | -0,11     | -0,19    | 34,40  | 63,50  |
| H+Al (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ) | 27,3  | 3,0        | 10,9    | 0,00 | -0,16     | -0,70    | 22,00  | 34,00  |
| CIC(mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )   | 75,6  | 6,3        | 8,3     | 0,20 | -0,23     | -0,58    | 62,40  | 88,50  |
| V (%)                                      | 63,7  | 4,5        | 7,1     | 0,20 | 0,09      | -0,86    | 55,00  | 73,00  |

\*  $\sigma$ : desviación típica; C.V.: coeficiente de variación en porcentaje; Dk: valores test de normalidad Kolmogorov-Smirnov al 5%.

Como cabría esperar en un suelo desarrollado sobre un material de partida granítico, el pH tiene valores inferiores a la neutralidad, siendo el valor medio de 5,3 y oscilando entre 4,9 y 5,4. Solamente dos de las muestras estudiadas tienen un pH muy fuertemente ácido ( $\leq 5,0$ ) y las 63 muestras restantes son fuertemente ácidas. En viñedos de la Comunidad



Autónoma de Galicia, y para la misma profundidad de muestreo, Arias *et al.* (2004) obtuvieron valores de pH que estaban comprendidos entre 3,9 y 6,0. En la localidad de Arnoia, también en la denominación de origen Ribeiro, Fernández Calviño *et al.* (2008) estudiaron la variabilidad de un suelo de viñedo en una pequeña parcela de 3,74 x 3,74 m<sup>2</sup> en la que tomaron 34 muestras siguiendo una red regular con un espaciado de 50 x 85 cm, obteniendo un rango de valores de pH entre 5,6 y 6,2, con un valor medio de 5,9.

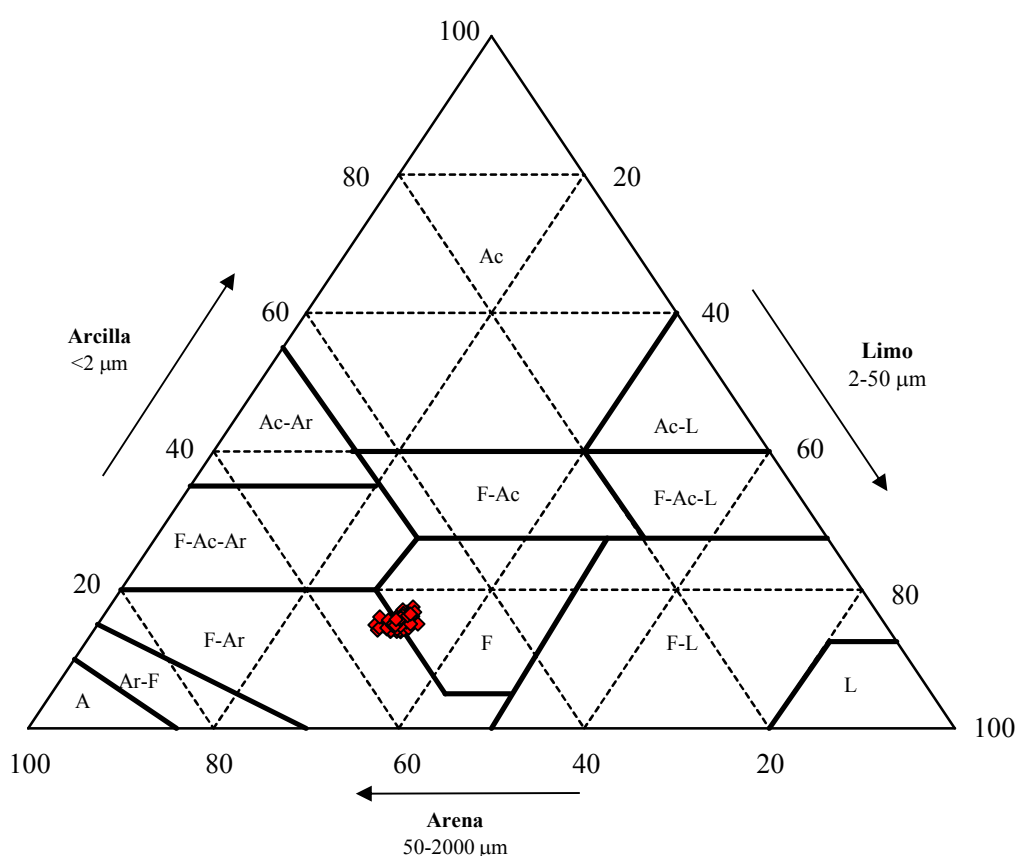


Figura 10: Triángulo textural con las muestras analizadas en el presente estudio.

El coeficiente de variación del pH se cifra en 2%, siendo el más bajo de todas las propiedades generales estudiadas. Esto concuerda con los resultados de otros trabajos sobre variabilidad espacial, en los que se puso de manifiesto el menor coeficiente de variación del pH, con respecto a otras propiedades.

El valor medio de materia orgánica (MO) asciende  $23,5 \text{ g kg}^{-1}$ , mientras que los valores mínimos y máximos son, respectivamente, de  $20,0$  y  $27,0 \text{ g kg}^{-1}$ . Arias *et al.* (2004) encontraron valores de materia orgánica en suelos de viñedo de Galicia comprendidos entre  $1$  y  $57 \text{ g kg}^{-1}$ , tomando las muestras a la misma profundidad (0-20 cm) que en este trabajo. En la pequeña parcela estudiada por Fernández Calviño *et al.* (2008) el contenido en MO presentó un valor medio de  $20,6 \text{ g kg}^{-1}$ , con valores mínimos y máximos de  $15,5$  y  $25,8$  respectivamente. Por tanto, si bien los valores de MO medidos en Leiro pueden considerarse bajos para el conjunto de los suelos de la Comunidad Autónoma de Galicia, son normales para los suelos de viñedo. Esta situación es esperable en un suelo agrícola en el que el aporte de materia orgánica se ve reducido por la eliminación de cualquier planta que no sea la propia del cultivo, como son los viñedos, en los que la superficie del suelo se mantiene desnuda durante la mayor parte del año. En todo caso, el contenido en materia orgánica se sitúa por encima del nivel considerado crítico ( $20 \text{ g kg}^{-1}$ ), por debajo del cual la calidad del suelo puede estar comprometida. El coeficiente de variación de la MO fue del  $7,2\%$ , por lo que si bien es muy superior al encontrado para pH, arena y limo, todavía se considera como muy bajo.

La capacidad de intercambio Catiónico (CIC) presenta un valor medio de  $75,6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , oscilando entre  $62,4$  y  $88,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Estos valores están de acuerdo con la importante cantidad de arena y los niveles relativamente bajos de materia orgánica de las muestras estudiadas. La suma de las tres bases de cambio analizadas (Ca+Mg+K) es mayor que la acidez de cambio (H+Al) en todas las muestras estudiadas; por ello, el porcentaje de saturación (V) es siempre superior al  $50\%$ , con un valor medio de  $63,7\%$  y un rango de oscilación entre valores mínimos y máximos de  $55,0$  y  $73,0 \%$ , respectivamente. Entre las bases de cambio, el Ca es siempre el catión más abundante, seguido de Mg y K. Los coeficientes de variación de C.I.C. ( $8,3\%$ ) y V ( $7,1\%$ ) presentaron valores próximos al CV de la MO, e inferiores a los de la acidez de cambio

(10,9%), suma de bases de cambio (13,2%), Mg (12,5%), Ca (14,1%) y K (17,5%). En consecuencia, los coeficientes de variación de CIC, V e (H+Al) son bajos, mientras que los de la suma de bases Ca, Mg y K de cambio son medios.

Las relaciones de dependencia entre las propiedades generales del suelo se evaluaron a partir del análisis de correlación y el análisis de componentes principales. La matriz de correlación entre fracciones texturales, pH, materia orgánica y los atributos del complejo de cambio estudiados se presentan en la Tabla 7.

**Tabla 7: Tabla de coeficientes de correlación lineal (r) entre algunos parámetros generales del suelo estudiados (n=65).**

|         | Arena   | Arcilla | Limo    | pH     | MO     | Ca     | K      | Mg     | S      | H+Al    | CIC    | V |
|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---|
| Arena   | 1       |         |         |        |        |        |        |        |        |         |        |   |
| Arcilla | -0,76** | 1       |         |        |        |        |        |        |        |         |        |   |
| Limo    | -0,76** | 0,18    | 1       |        |        |        |        |        |        |         |        |   |
| pH      | 0,34**  | -0,16   | -0,37** | 1      |        |        |        |        |        |         |        |   |
| MO      | 0,21    | -0,05   | -0,26** | 0,24   | 1      |        |        |        |        |         |        |   |
| Ca      | 0,35**  | -0,19   | -0,32** | 0,54** | 0,44** | 1      |        |        |        |         |        |   |
| K       | 0,22    | -0,06   | -0,27*  | 0,53** | 0,32** | 0,74** | 1      |        |        |         |        |   |
| Mg      | 0,33**  | -0,22   | -0,27*  | 0,46** | 0,45** | 0,81** | 0,60** | 1      |        |         |        |   |
| S       | 0,34**  | -0,19   | -0,33** | 0,56** | 0,45** | 0,98** | 0,82** | 0,87** | 1      |         |        |   |
| H+Al    | -0,57** | 0,59**  | 0,28*   | -0,10  | -0,09  | -0,22  | -0,13  | -0,46  | -0,27* | 1       |        |   |
| CIC     | 0,08    | 0,09    | -0,20   | 0,52** | 0,42** | 0,90** | 0,77** | 0,67** | 0,89** | 0,20    | 1      |   |
| V       | 0,55**  | -0,46** | -0,38** | 0,44** | 0,33** | 0,80** | 0,64** | 0,85** | 0,84** | -0,74** | 0,50** | 1 |

\*Significativo al 95% (r mínimo significativo=0,24);\*\*,significativo al 99% (r mínimo significativo=0,32); S.B.:suma de bases; CIC: capacidad de intercambio catiónico; V(%): saturación por bases; H+Al: acidez potencial.

No se encontró una correlación significativa entre la CIC y ninguna de las tres fracciones texturales. Sin embargo, se observaron correlaciones positivas del contenido en arena, con pH, suma de bases de cambio (S), porcentaje de saturación (V) y Ca y Mg de cambio y correlación negativa entre arena y acidez de cambio. Del mismo modo, se observaron correlaciones negativas del contenido en arcilla con pH, suma de bases de cambio (S), porcentaje de saturación (V) y Ca y Mg de cambio y correlación negativa entre arcilla y acidez de cambio. En cierto modo este

resultado es inesperado, puesto que se admite que a mayor contenido en arcilla de un suelo le corresponde mayor CIC y a mayor cantidad de arena le corresponde menor CIC.

La ausencia de correlación entre CIC, arena y arcilla podría ser consecuencia del pequeño rango de valores entre mínimos y máximos observados en este estudio. Por otro lado, el aumento de pH en función del contenido en arena puede explicar la correlación positiva de esta variable con la suma de bases (S), el porcentaje de saturación (V) y Ca y Mg de cambio, y la correlación negativa de este contenido en arena con la acidez de cambio (H+Al). Del mismo modo, la disminución del pH en función del contenido en arcilla puede explicar la correlación negativa de esta variable con los parámetros S y V, las bases de cambio (Ca, Mg, K) y la acidez de cambio (H+Al). El contenido en limo, por otro lado, presenta correlación positiva con la acidez de cambio (H+Al) y negativa con el porcentaje de saturación (V) y no está correlacionado con las restantes propiedades estudiadas.

Por otro lado, el pH presenta correlación positiva con todas las variables del complejo de cambio estudiadas (parámetros CIC, S y V y bases de cambio, Ca, Mg y K), excepto con la acidez de cambio (H+Al).

Si bien pH y MO no presentan una correlación significativa entre sí, en el suelo estudiado, un aumento del contenido en MO tiene los mismos efectos que un aumento de pH, ya que incrementó significativamente los parámetros CIC, S y V, así como el Ca, Mg y K de cambio, pero no tiene efectos significativos sobre la acidez de cambio. Por lo tanto, parece que en términos generales la variabilidad de las propiedades del complejo de cambio depende más de la materia orgánica y del pH que de la textura en nuestras condiciones experimentales.

Los cationes de cambio estudiados (Ca, Mg y K) presentaron correlaciones positivas entre sí, con elevados valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), pero ninguno de ellos se correlacionó con la acidez de cambio. Sin embargo, la suma de bases presentó una correlación negativa, aunque débil con la acidez de cambio.

Tabla 8: Análisis de componentes principales de las propiedades generales.

|                                    | CP1    | CP2    |
|------------------------------------|--------|--------|
| Autovalor                          | 5,206  | 1,563  |
| % Varianza                         | 57,846 | 17,368 |
| % Varianza Acumulada               | 57,846 | 75,214 |
| CP Composición mg kg <sup>-1</sup> |        |        |
| M.O.                               | 0,527  | -0,069 |
| pH                                 | 0,644  | -0,007 |
| P                                  | 0,605  | 0,634  |
| Ca                                 | 0,956  | -0,057 |
| K                                  | 0,833  | -0,010 |
| Mg                                 | 0,841  | -0,373 |
| SB                                 | 0,979  | -0,122 |
| H+Al                               | -0,156 | 0,945  |
| CIC                                | 0,922  | 0,325  |

Al efectuar el análisis de componentes principales incluyendo todas las propiedades generales estudiadas se observó que la arena, limo y arcilla conformaban el primer eje, mientras que las restantes propiedades no contribuían significativamente al mismo (estos resultados no se presentan). Por ello, en una segunda etapa, se efectuó el análisis de componentes principales considerando solamente pH, MO y variables del complejo de cambio y los resultados se presentan en la Tabla 8.

En primer lugar, se observa que las dos primeras componentes principales (CP1 y CP2), explican el 75,2% de la variabilidad de MO, pH, fósforo y propiedades del complejo de cambio. El primer componente da cuenta del 57,8 % de la variabilidad y todos los atributos analizados, excepto la acidez de cambio (H+Al), contribuyen al mismo de modo significativo. Las mayores contribuciones corresponden a la suma de bases (SB), calcio de cambio y CIC. Este resultado significa que un aumento o una disminución de una de las propiedades estudiadas supone un aumento o una disminución de las restantes propiedades, exceptuando (H+Al). En el aumento o disminución de las bases de cambio, en particular el calcio de cambio, influye por tanto más el aumento o disminución de la CIC de lo que lo hace la acidez de cambio; por otro lado

estos resultados confirman la relación entre las propiedades del complejo de cambio (excepto la acidez de cambio) con materia orgánica y pH.

En el segundo componente explica un 17,4% de la variabilidad total y permite apreciar la asociación entre la acidez de cambio (H+Al), el fósforo extraído con resina de intercambio aniónico y la CIC. Por tanto, como cabe esperar, al aumentar o disminuir la acidez de cambio aumenta o disminuye la CIC, pero la dependencia entre estas dos variables es inferior a la observada entre las bases de cambio y la CIC.

## **4.2. Macroelementos extraídos con resina de intercambio catiónico, y microelementos y metales pesados extraídos con DTPA**

En la Tabla 9 se presentan varios parámetros estadísticos de 12 elementos analizados, cuatro de los cuales cuatro son macronutrientes (P, K, Ca y Mg), otros cuatro son micronutrientes y al mismo tiempo pertenecen al grupo de los metales pesados (Fe, Mn, Cu y Zn), y los cuatro restantes son metales pesados sin función conocida como elementos nutritivos (Cd, Cr, Ni y Pb).

### **4.2.1. Macronutrientes: P, K, Ca y Mg**

Las concentraciones de K, Ca y Mg extraídos con resina de intercambio catiónico ya han sido consignadas en la Tabla 6 (expresadas en  $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de suelo), mientras que en la Tabla 9 esos mismos valores analíticos se expresan en  $\text{mg kg}^{-1}$  de suelo. En la Figura 11 se puede observar las distribuciones de frecuencia de P, K, Ca y Mg. Dichos histogramas presentan cierta asimetría positiva (P, Mg) o negativa (K, Ca), como se puede apreciar por los valores del coeficiente de asimetría de la Tabla 9. Las distribuciones de frecuencias, de acuerdo con el test de Kolmogorov-Smirnov con la corrección de Lilliefors, no se desvían significativamente de una distribución normal, aunque el grado de significación asintótica es bajo.

El fósforo extraído con resina de intercambio aniónico presenta un valor medio de 70,18 mg kg<sup>-1</sup>, oscilando el conjunto de las 65 muestras entre 47,00 y 101,00 mg kg<sup>-1</sup>. El coeficiente de variación de esta forma de P asciende a 19,03%, siendo más elevado que el correspondiente a K, Ca y Mg, pero continúa siendo catalogado como bajo. El nivel óptimo de fósforo depende de factores como la textura del suelo y el tipo de cultivo. Por otro lado el fósforo con frecuencia presenta una notable estratificación en profundidad (Schmit *et al.*, 2013).

**Tabla 9: Estadística descriptiva de macro- y microelementos extraídos con resina de intercambio iónico (P,K,Ca,Mg) y DTPA (Fe,Mn,Cu,Zn,Cd,Cr,Ni,Pb). Las concentraciones están expresadas en mg kg<sup>-1</sup>.**

| Elemento            | Media  | $\sigma$ | C.V.% | Dk     | Asimetría | Curtosis | Mínimo | Máximo |
|---------------------|--------|----------|-------|--------|-----------|----------|--------|--------|
| P                   | 70,18  | 13,30    | 19,03 | 0,005  | 0,49      | -0,70    | 47,00  | 101,00 |
| K                   | 298,77 | 52,56    | 17,53 | 0,008  | -0,549    | -0,371   | 168,12 | 390,98 |
| Ca                  | 585,61 | 82,96    | 14,16 | 0,200* | -0,11     | 0,024    | 400,68 | 801,36 |
| Mg                  | 139,10 | 17,45    | 12,5  | 0,000  | 0,568     | -0,235   | 109,37 | 182,29 |
| Fe                  | 57,29  | 5,90     | 10,42 | 0,200* | 0,27      | -0,15    | 44,00  | 72,00  |
| Mn                  | 9,68   | 1,60     | 17,45 | 0,200* | 0,75      | 2,21     | 5,40   | 15,70  |
| Cu                  | 25,69  | 2,10     | 8,25  | 0,200* | -0,06     | -0,78    | 21,50  | 29,60  |
| Zn                  | 1,42   | 0,20     | 11,97 | 0,005  | -0,23     | 0,20     | 0,90   | 1,80   |
| Cd                  | 0,02   | 0,005    | 7,04  | 0,000  | -0,52     | -0,75    | 0,01   | 0,03   |
| Cr <sup>&amp;</sup> | -      | -        | -     | -      | -         | -        | -      | -      |
| Ni                  | 0,06   | 0,02     | 35,71 | 0,000  | 1,01      | 1,47     | 0,02   | 0,12   |
| Pb                  | 0,96   | 0,20     | 20,83 | 0,005  | 1,78      | 4,38     | 0,71   | 1,68   |

\* $\sigma$ : desviación típica; C.V.: coeficiente de variación en porcentaje; Dk: valores test de normalidad por Kolmogorov-Smirnov al 5%.

<sup>&</sup> Las concentraciones de Cr están por debajo del límite de detección.

Una cantidad elevada de fósforo disponible puede ser ventajosa para el cultivo, pero supone un riesgo para el medio ambiente, dado que puede ser transferido desde la superficie del suelo hasta las aguas superficiales, provocando fenómenos de eutrofización. Se puede admitir, como primera aproximación, que el valor óptimo de fósforo fácilmente disponible, que es el medido mediante la extracción con resina de intercambio catiónico (P<sub>resina</sub>), estaría en el intervalo entre 40 y 60 mg kg<sup>-1</sup>. Por tanto, los valores observados en las muestras indican contenidos excesivos de P fácilmente disponible en el horizonte del suelo comprendido entre 0 y 20

cm de profundidad. Siendo este el valor en una muestra compuesta del horizonte entre 0 y 20 cm, cabe esperar que la concentración de fosfatos en los primeros centímetros superficiales sea todavía más elevada que este valor (la concentración de P suele disminuir en profundidad), lo que es una indicación clara de que existe una sobrefertilización del viñedo con fosfatos.

Tanto en términos de calidad del suelo como en referencia al crecimiento de la planta es difícil definir categorías o rangos óptimos de contenidos de K, Ca y Mg extraídos con resina de intercambio catiónico o con otros reactivos. En todo caso es necesario tener presente tanto las concentraciones extraídas de cada uno de los nutrientes como las proporciones entre los mismos. De acuerdo con los datos de la Tabla 9, no cabe esperar deficiencias en cuanto a K, Ca y Mg. Por otro lado, no se aprecian desequilibrios en la relación Ca/Mg. Con frecuencia se admite que la relación entre Ca de cambio y suma de bases ha de estar comprendida entre 65 y 85%. Debido al pH fuertemente ácido, la relación Ca/S en las muestras estudiadas oscila entre 59 y 64%, siendo estos valores inferiores al ideal. Este valor, unido a los de acidez de cambio, confirmarían la necesidad de elevar el pH mediante enmiendas calizas predominantemente cálcicas (Navarro, 2000). Por otro lado, también es necesario considerar que esta relación varía con el método de determinación de las bases de cambio y algunos estudios han puesto de manifiesto la obtención de resultados diferentes según se utilice el método de la resina o el método del acetato amónico a pH 7 para extraer los cationes de cambio.



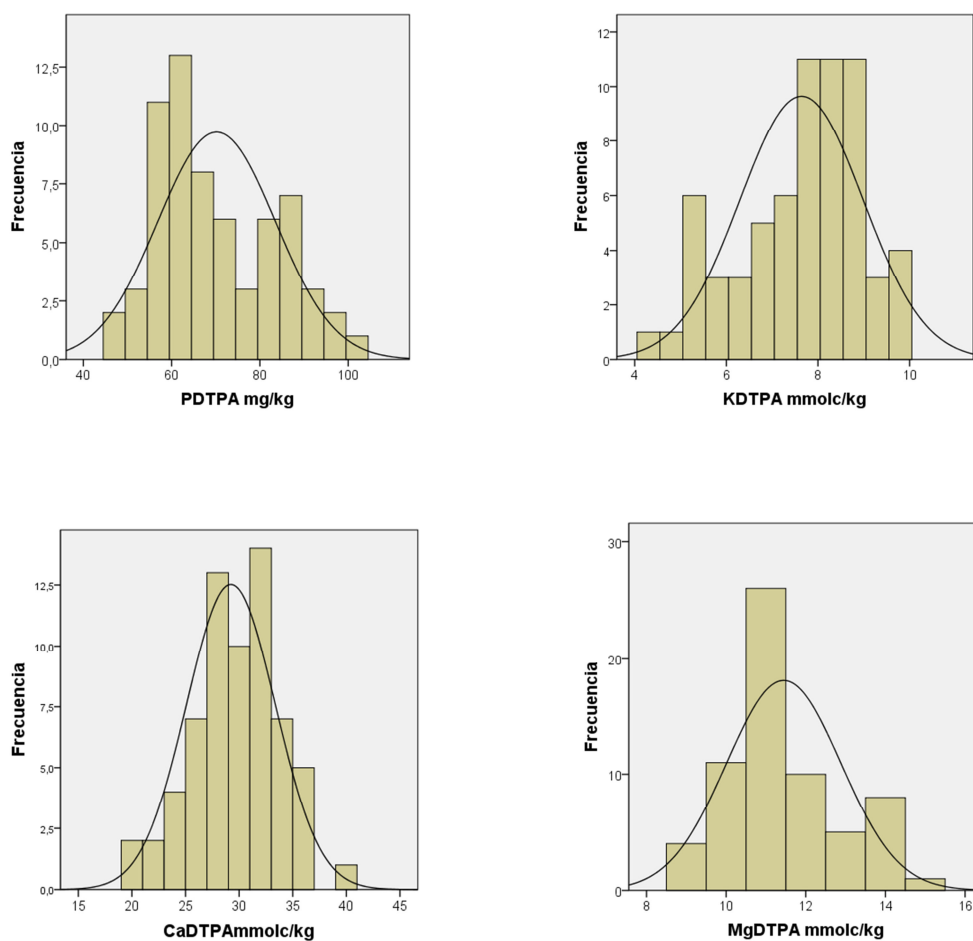


Figura 11: Distribución de frecuencias P,K,Ca y Mg extraídos con resina.

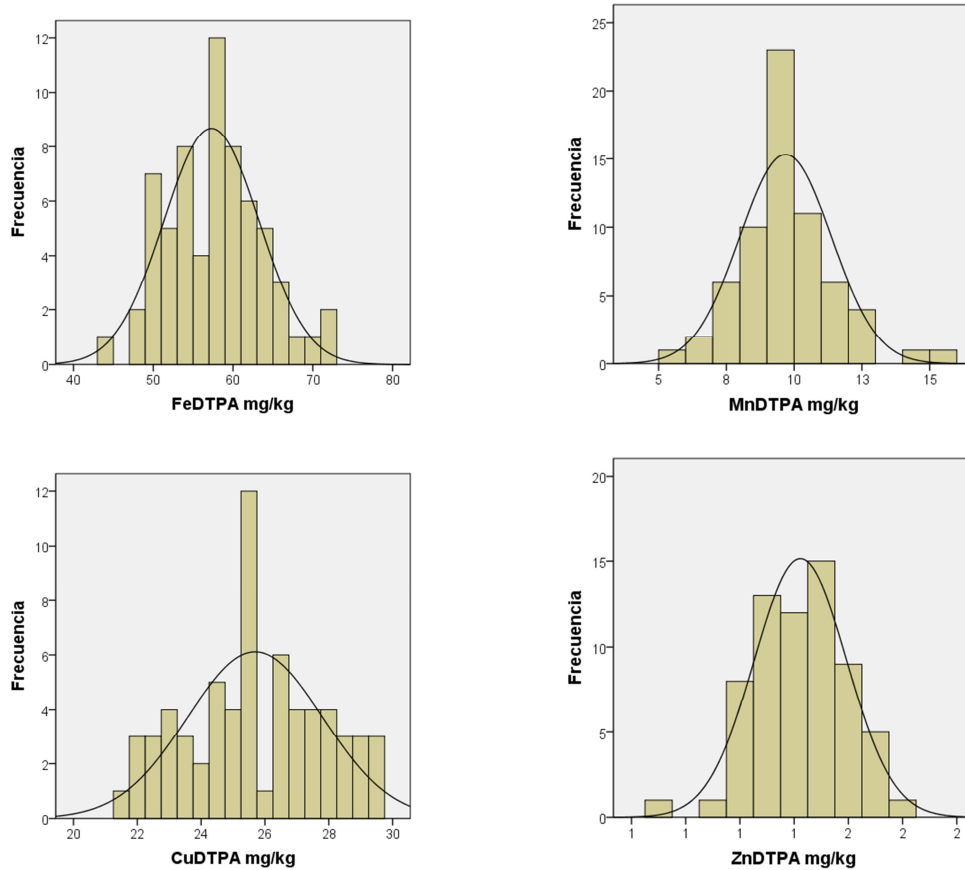
#### 4.2.2. Microelementos: Fe, Mn, Cu y Zn

Algunos parámetros estadísticos obtenidos para estos cuatro micronutrientes pueden observarse en la Tabla 9 y las distribuciones frecuencia de sus valores se presentan en la Figura 12.

Por lo que respecta a las distribuciones de frecuencia, la asimetría es positiva para Fe y Mn y negativa para Cu y Zn, con un menor coeficiente de asimetría en términos absolutos para Cu. De acuerdo con el con el test de Kolmogorov-Smirnov las distribuciones de frecuencia se ajustan a una normal.

Para interpretar los contenidos de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con DTPA, se tuvieron en cuenta diferentes categorías (bajo, medio, alto, muy alto) cuyos límites se presentan en la Tabla 10, de acuerdo con la propuesta de Rajj *et al.* (1997) modificada posteriormente por Abreu *et al.*

(2005). La concentración media de  $\text{Fe}_{\text{DTPA}}$  ascendió a  $57,29 \text{ mg kg}^{-1}$  oscilando entre un mínimo de  $44,00$  y un máximo de  $72,00 \text{ mg kg}^{-1}$ . Estos valores indican un contenido en Fe disponible muy alto, lo cual sería de esperar debido al carácter fuertemente ácido de los suelos, por lo que este elemento no debería ser limitante para el crecimiento de las plantas.



**Figura 12: Distribución de frecuencias de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con DTPA.**

La concentración media de  $\text{Mn}_{\text{DTPA}}$  ascendió a  $9,68 \text{ mg kg}^{-1}$  oscilando entre un mínimo de  $5,40$  y un máximo de  $15,70 \text{ mg kg}^{-1}$ , por lo que el valor máximo es aproximadamente tres veces mayor que el mínimo. Por lo tanto el contenido en Mn disponible es alto ( $5-10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) en la mayor parte de las muestras y muy alto ( $10-50 \text{ mg kg}^{-1}$ ) en algunas de ellas. De la misma manera que en el caso del Fe, el pH fuertemente ácido del suelo aumenta la disponibilidad del Mn. El  $\text{Mn}_{\text{DTPA}}$  extraído con DTPA es el

micronutriente que presenta un mayor coeficiente de variación, que se cifra en 17,45%, si bien este coeficiente es catalogado como medio.

El  $Cu_{DTPA}$  presentó una concentración media de 25,69  $mg\ kg^{-1}$ , siendo los valores mínimo y máximo 21,5 y 29,7  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente. El rango de concentraciones de Cu obtenidas tras la extracción con DTPA es poco amplio, por lo que le coeficiente de variación es de 8,25%. Como cabe esperar, todas las muestras registraron contenidos en  $Cu_{DTPA}$  superiores al límite de 16  $mg\ kg^{-1}$ , por lo que las cantidades disponibles de este elemento son excesivas. No obstante el  $Cu_{DTPA}$  no alcanza el límite de los 50  $mg\ kg^{-1}$ , considerado como tóxico para las plantas.

La concentración media de  $Zn_{DTPA}$  ascendió a 1,42  $mg\ kg^{-1}$ , oscilando entre un mínimo de 0,9 y un máximo de 1,8  $mg\ kg^{-1}$ , por lo que el valor máximo resultó ser dos veces superior al valor mínimo. Tras el Mn, el Zn es el microelementos que presentó un mayor coeficiente de variación (11,97%). En consecuencia la disponibilidad de Zn de las muestras analizadas resultó ser media a alta.

**Tabla 10: Límites de las concentraciones de micronutrientes en suelos extraídos mediante DTPA.**

| Concentración             | Fe    | Mn      | Cu      | Zn      |
|---------------------------|-------|---------|---------|---------|
| ----- $mg\ kg^{-1}$ ----- |       |         |         |         |
| <b>Bajo</b> (1)           | 0-4   | 0-1,2   | 0-0,2   | 0-0,5   |
| <b>Medio</b> (1)          | 5-12  | 1,3-5,0 | 0,3-0,8 | 0,6-1,2 |
| <b>Alto</b> (1)           | 12-25 | 5,0-10  | 0,8-1,6 | 1,2-2,4 |
| <b>Muy alto</b> (2)       | 25-60 | 10-50   | 1,6-16  | 2,4-15  |
| <b>Tóxico</b> (3)         | -     | -       | >50     | >130    |

(1): Raij *et al.* (1996); (2): Abreu *et al.* (2005); (3): Alloway (1995).

El contenido en Cu total de un suelo natural desarrollado sobre el granito que constituye el material de partida de los suelos del presente estudio ha sido estimado en 9,8  $mg\ kg^{-1}$ , pudiendo esta cifra ser considerada como el nivel de referencia o fondo edáfico. En el suelo de viñedo la concentración media de cobre extraído con DTPA ( $Cu_{DTPA}$ ) ascendió a cerca de tres veces el nivel de referencia en base al  $Cu_{total}$

(Tabla 9). En consecuencia, se comprueba que la adicción de fungicidas, en especial el caldo bordelés, a lo largo de la historia del viñedo ha llevado a una notable acumulación de Cu en el suelo.

Esta acumulación de Cu en suelos de viñedo ha sido puesta de manifiesto también en numerosos estudios anteriores. Hay que tener en cuenta que los valores de Cu varían con la profundidad de muestreo, independientemente del método de extracción empleado. Por esta razón, a continuación se presentan únicamente comparaciones de los valores obtenidos en el presente estudio con otros publicados para muestras tomadas entre 0 y 20 cm de profundidad. Por ejemplo, Arias *et al.* (2004), analizando suelos de viñedo de Galicia con al menos 100 años de antigüedad, encontraron concentraciones de Cu muy variables, tanto de  $Cu_{DTPA}$  (comprendidas entre 6,2 y 258  $g\ kg^{-1}$ ) como de  $Cu_{total}$  (entre 39,6 y 301,1  $mg\ kg^{-1}$ ). También aparecen estudios de otros autores efectuando medias de variabilidad espacial con redes de muestreo regulares. En el trabajo antes mencionado de Fernández Calviño *et al.* (2008), en el que se tomaron 34 muestras en una red de 50 x 85 cm en un viñedo del Ribeiro localizado en Arnoia y sobre material granítico, la concentración de  $Cu_{DTPA}$  osciló entre 25 y 50  $mg\ kg^{-1}$  con un valor medio de 34  $mg\ kg^{-1}$ ; en este trabajo se tomaron muestras entre las hileras y a lo largo de las hileras del viñedo, y no se encontraron diferencias significativas entre los valores de  $Cu_{DTPA}$  en función de la posición de muestreo. Sin embargo, la posición de las muestras entre hileras o a lo largo de las hileras sí influyó en los valores de Cu medidos empleando diferentes métodos de extracción.

Fernández Calviño *et al.* (2013) estudiaron también en O Ribeiro una parcela de 241,5  $m^2$  con más de 100 años de historia de cultivo de viñedo, en la que tomaron 404 muestras a pequeñas distancias; en este trabajo no se indica el material de partida, pero al igual que en Fernández Calviño *et al.* (2008) también se tomaron muestras entre hileras y a lo largo de las hileras del viñedo. Estos autores observaron valores muy elevados de  $Cu_{DTPA}$ , con un valor medio de 122  $mg\ kg^{-1}$  y valores mínimos y máximos,

respectivamente, de 70 y 285 mg kg<sup>-1</sup> y un coeficiente de variación del 27%. Por lo que respecta al contenido en Cu<sub>total</sub>, éste osciló entre 235 y 1438 mg kg<sup>-1</sup>, con un valor medio de 368 mg kg<sup>-1</sup>. En este trabajo se pone de manifiesto la gran variabilidad espacial de las concentraciones de Cu en suelos de viñedo, ya que en una pequeña parcela como la estudiada, los máximos de Cu<sub>DTPA</sub> pueden ser cuatro veces superiores a los mínimos, mientras que los máximos de Cu<sub>total</sub> pueden ser más de seis veces superiores a los mínimos. Por otro lado, el trabajo de Fernández Calviño *et al.* (2013) pudo poner de manifiesto la presencia de diferencias significativas entre las concentraciones de Cu<sub>DTPA</sub> de muestras tomadas entre las hileras con respecto a las tomadas a lo largo de las hileras.

Abreu *et al.* (2013) estudiaron la variabilidad en un viñedo de 2,85 ha con 16 años de antigüedad localizado en el estado de São Paulo, Brasil. El suelo estaba desarrollado sobre esquisto y el número de muestras fue de 67. El contenido medio de Cu<sub>DTPA</sub> ascendió a 6,79 mg kg<sup>-1</sup>, con un mínimo de 2,85 mg kg<sup>-1</sup> y un máximo de 15,50 mg kg<sup>-1</sup>. La concentración media de Cu<sub>total</sub> ascendió a 20,7 mg kg<sup>-1</sup> con valores mínimos y máximos de 10,0 y 40,5 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Los datos encontrados en la bibliografía ponen de manifiesto, por lo tanto, que la variabilidad espacial del Cu disponible, extraído con DTPA, depende de factores como la red de muestreo, incluyendo la distancia entre muestras vecinas, y la localización de las muestras. En el presente estudio, el muestreo se realizó a intervalos regulares a lo largo de un transecto situado entre dos hileras del viñedo, por lo que los datos obtenidos solamente son representativos para esa posición. Es probable que en el caso de que el muestreo se hubiera realizado en las hileras de cultivo, las concentraciones de Cu obtenidas fueran todavía mayores que las presentadas en este trabajo.

En la Tabla 11 se puede observar la correlación entre los micronutrientes extraídos con DTPA y las propiedades generales del suelo. En general, a pesar de que existen correlaciones significativas, los coeficientes de correlación son bajos, por lo que se puede afirmar que o

bien no existe relación de dependencia entre propiedades generales y microelementos extraídos con DTPA, o bien dicha dependencia es débil. Se comprueba que  $Fe_{DTPA}$ ,  $Cu_{DTPA}$  y  $Zn_{DTPA}$  están correlacionados positivamente con el contenido en arena y negativamente con el contenido en arcilla. Este resultado sugiere que a mayor contenido en arcilla menor es la disponibilidad de Fe, Cu y Mn. Es posible que esta correlación negativa entre contenido en arcilla y disponibilidad de Fe, Cu y Mn esté relacionada con un aumento del número de sitios de adsorción en la superficie de las arcillas al aumentar el contenido en arcilla, lo que permitiría aumentar la cantidad de estos metales que se encuentra adsorbido sobre la superficie de la arcilla, con una mayor energía de adsorción, y por tanto menos disponibles para su extracción con DTPA.

**Tabla 11: Correlación entre micronutrientes extraídos con DTPA ( $mg\ kg^{-1}$ ) y propiedades generales del suelo.**

|           | Arena   | Arcilla  | pH      | MO<br>$g\ kg^{-1}$ | CIC<br>$mmol_c\ kg^{-1}$ |
|-----------|---------|----------|---------|--------------------|--------------------------|
| <b>Fe</b> | 0,290*  | -0,445** | 0,432** | -0,108             | 0,102                    |
| <b>Mn</b> | -0,231  | -0,047   | -0,067  | 0,094              | 0,123                    |
| <b>Cu</b> | 0,516** | -0,378** | 0,457** | 0,322**            | -0,049                   |
| <b>Zn</b> | 0,253*  | -0,262*  | 0,176   | 0,410**            | 0,358**                  |

\*\*La correlación es significativa al nivel 0,01 (Bilateral). \*La correlación es significativa al nivel 0,05 (Bilateral).

Por otro lado,  $Cu_{DTPA}$  y  $Zn_{DTPA}$  presentan una correlación positiva con la materia orgánica, lo que es un resultado esperado, dado que estos elementos tienen una gran tendencia a complejarse con la materia orgánica, de forma que cuanto mayor sea el contenido en materia orgánica del suelo, mayor será la retención de estos metales cuando se incorporan al suelo tras la aplicación de fungicidas. El pH presenta una correlación positiva tanto con  $Fe_{DTPA}$  como con  $Cu_{DTPA}$  si bien el grado de dependencia es débil. Además se observa una correlación positiva entre  $Zn_{DTPA}$  y CIC, que no se pone de manifiesto para los tres microelementos restantes.

En comparación, Fernández Calviño *et al.* (2008), en el suelo sobre granito localizado en Arnoia, encontraron una correlación positiva y significativa entre  $Cu_{DTPA}$  y materia orgánica, mientras que entre  $Cu_{DTPA}$  y pH, arcilla, arena y CIC no observaron dependencia significativa alguna.

#### 4.2.3. Metales pesados extraídos con DTPA

La estadística descriptiva de Cd, Cr, Pb y Ni puede observarse en la Tabla 9, y las distribuciones frecuencia de Cd, Ni y Pb se presentan en la Figura 13. En todas las muestras, el Cr extraído con DTPA se encuentra en concentraciones situadas por debajo del límite de determinación del ICP, por lo que no se incluye en la discusión. Se aprecia que la asimetría es negativa para Cd y positiva para Ni y Pb. De acuerdo con el con el test de Kolmogorov-Smirnov (corregido según Lilliefors) las distribuciones de frecuencia se ajustan a una distribución normal.

La concentración media de  $Cd_{DTPA}$  ascendió a  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ , oscilando entre un mínimo de  $0,01$  y un máximo de  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ , por lo que el valor máximo es aproximadamente tres veces mayor que el mínimo. La concentración media de  $Ni_{DTPA}$  se cifra en  $0,05 \text{ g kg}^{-1}$ , variando entre  $0,02$  y  $0,12 \text{ g kg}^{-1}$ . Para  $Pb_{DTPA}$  se obtuvo una concentración media de  $0,96 \text{ mg kg}^{-1}$  con valores mínimos y máximos de  $0,71$  y  $1,68 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Las bajas concentraciones de estos tres metales pesados extraídas con DTPA son el reflejo de los bajos contenidos totales de dichos elementos del granito sobre el que se desarrolla el suelo estudiado, y de la ausencia en la zona de estudio de actividades que pudieran provocar una contaminación del suelo por estos metales.

Los coeficientes de variación para Cd, Ni y Pb determinados tras extracción con DTPA ascendieron a  $7,0\%$ ,  $35,7\%$  y  $20,8\%$ , respectivamente. Por lo tanto, la variabilidad estadística puede ser catalogada como baja para Cd, alta para Ni y media para Pb.

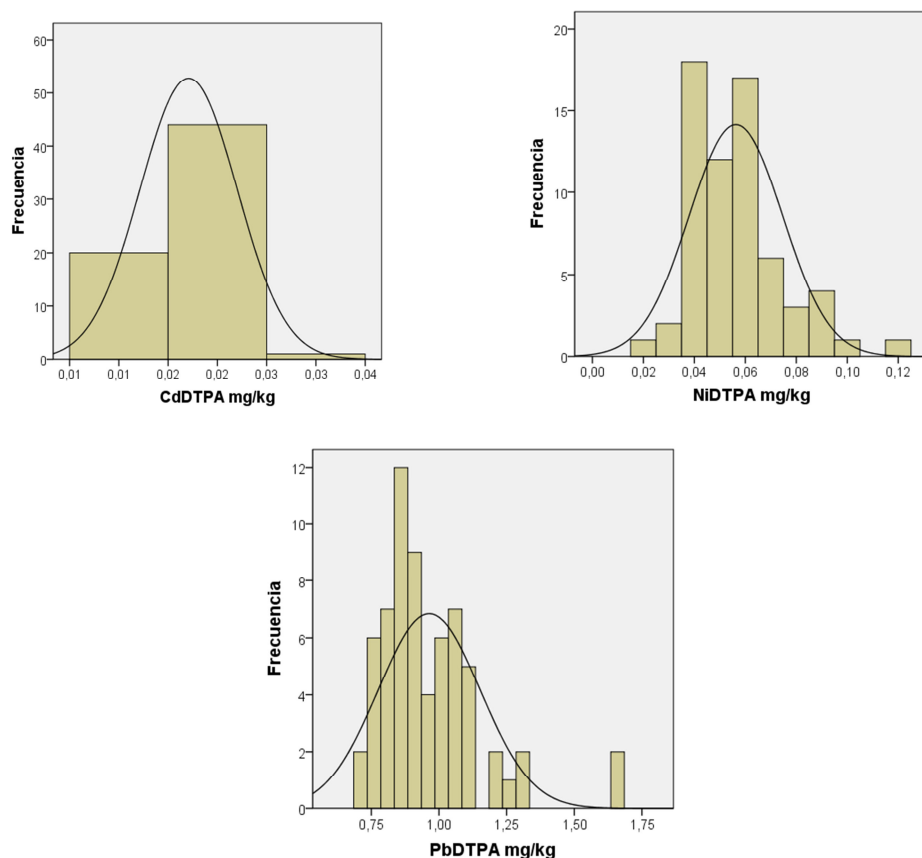


Figura 13: Distribuciones de frecuencias de Cd, Ni y Pb extraído con DTPA.

### 4.3. Macroelementos, microelementos y metales pesados extraídos con Mehlich-3

La estadística descriptiva de los elementos extraídos con Mehlich-3 se presenta en la Tabla 12. Al igual que en el apartado dedicado a la extracción empleando DTPA, se han separado los 12 elementos analizados en macronutrientes (P, K, Ca y Mg), micronutrientes que pertenecen al grupo de los metales pesados (Fe, Mn, Cu y Zn), y metales pesados sin función conocida como elementos nutritivos (Cd, Cr, Ni y Pb). Todos los elementos estudiados presentan mayores concentraciones cuando la extracción se efectúa con Mehlich-3, en relación con la extracción mediante resina o DTPA. Las relaciones entre ambos tipos de extracción son las siguientes:  $P_{\text{Mehlich-3}}/P_{\text{resina}} = 3,5$ ;  $K_{\text{Mehlich-3}}/K_{\text{resina}} = 1,7$ ;  $Ca_{\text{Mehlich-3}}/Ca_{\text{resina}} = 1,4$ ;  $Mg_{\text{Mehlich-3}}/Mg_{\text{DTPA}} = 2,1$ ;  $Fe_{\text{Mehlich-3}}/Fe_{\text{DTPA}} = 6,7$ ;



$Mn_{Mehlich-3}/Mn_{DTPA} = 13,4$ ;  $Cu_{Mehlich-3}/Cu_{DTPA} = 2,0$ ;  $Zn_{Mehlich-3}/Zn_{DTPA} = 2,8$ ;  
 $Cd_{Mehlich-3}/Cd_{DTPA} = 2,1$ ;  $Ni_{Mehlich-3}/Ni_{DTPA} = 4,9$  y  $Pb_{Mehlich-3}/Pb_{DTPA} = 5,4$ .

**Tabla 12: Estadística descriptiva de las propiedades químicas de un suelo de viñedo obtenidas por el método Mehlich-3. Las concentraciones están expresadas en  $mg\ kg^{-1}$**

| Elemento  | Media  | $\sigma$ | C.V.(%) | Dk    | Asimetría | Curtosis | Mínimo | Máximo |
|-----------|--------|----------|---------|-------|-----------|----------|--------|--------|
| <b>P</b>  | 246,93 | 41,99    | 17,00   | 0,030 | 0,571     | -0,193   | 182,62 | 357,27 |
| <b>K</b>  | 508,99 | 58,96    | 11,58   | 0,200 | -0,211    | -0,686   | 373,27 | 624,05 |
| <b>Ca</b> | 803,16 | 62,35    | 7,76    | 0,200 | 0,183     | 0,147    | 651,83 | 948,73 |
| <b>Mg</b> | 288,52 | 21,68    | 7,51    | 0,200 | 0,024     | -0,452   | 242,72 | 344,89 |
| <b>Fe</b> | 386,28 | 27,11    | 7,02    | 0,200 | 0,086     | -0,591   | 330,22 | 442,16 |
| <b>Mn</b> | 129,64 | 25,46    | 19,64   | 0,046 | 0,061     | -1,136   | 84,22  | 183,33 |
| <b>Cu</b> | 51,63  | 3,59     | 6,97    | 0,200 | 0,353     | -0,236   | 44,96  | 61,79  |
| <b>Zn</b> | 4,01   | 0,39     | 9,90    | 0,092 | -0,482    | -0,120   | 2,83   | 4,71   |
| <b>Cd</b> | 0,04   | 0,01     | 15,36   | 0,000 | 0,160     | -0,912   | 0,03   | 0,05   |
| <b>Cr</b> | 0,12   | 0,04     | 32,53   | 0,000 | 2,132     | -4,354   | 0,08   | 0,27   |
| <b>Ni</b> | 0,25   | 0,02     | 10,02   | 0,000 | 1,204     | 1,716    | 0,21   | 0,33   |
| <b>Pb</b> | 5,23   | 0,54     | 10,42   | 0,200 | 0,412     | 0,141    | 4,36   | 6,99   |

\*( $\sigma$ : desviación típica; C.V.: coeficiente de variación en porcentaje; Dk: valores test de normalidad Kolmogorov-Smirnov al 5%).

Las mayores concentraciones obtenidas con Mehlich-3 respecto al DTPA son esperables, dado que el reactivo Mehlich-3 es un extractante más agresivo que el DTPA, ya que contiene ácido nítrico y EDTA como agente quelante. Este reactivo es capaz de extraer no solo las formas más fácilmente solubles y disponibles de macro- y microelementos, como hace el DTPA, sino también formas que están retenidas con mayor energía en los coloides del suelo. En consecuencia, el reactivo Mehlich-3 extrae no solo elementos disponibles sino también otras fracciones asociadas a los componentes orgánicos y minerales del suelo mediante enlaces relativamente estables y que no están disponibles para la planta.

Para la mayor parte de los elementos estudiados, los coeficientes de variación tras la extracción con Mehlich-3 son inferiores a los obtenidos tras la extracción con DTPA; las excepciones son Mn y Cd. Los coeficientes de variación son bajos ( $< 10\%$ ) para Ca, Mg, Fe, Cu y Zn, próximos a  $10\%$  para Ni y Cu y medios ( $10\% < CV < 25\%$ ) para P, K, Mn, Cd y Cr.

#### 4.3.1. Macronutrientes: P, K, Ca y Mg

Las distribuciones de frecuencia de las concentraciones de P, K, Ca y Mg extraídos con Mehlich-3 se presentan en la Figura 14.

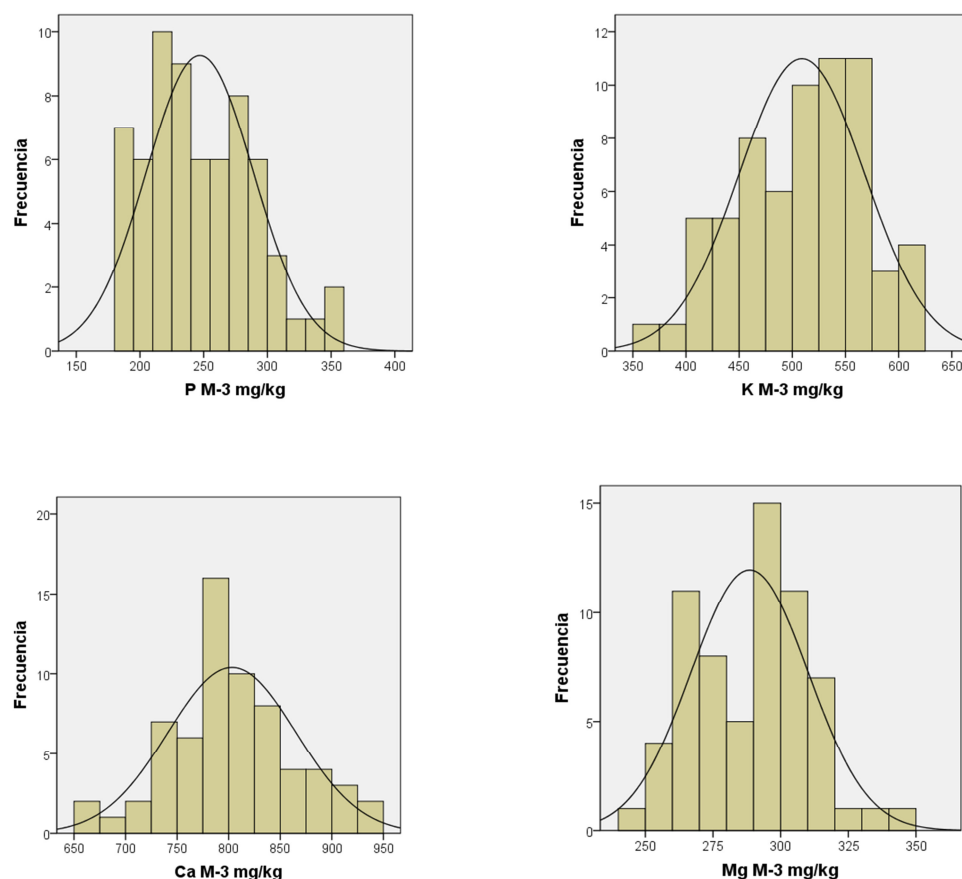


Figura 14: Distribución de frecuencias de P,K,Ca y Mg extraídos con resina.

La extracción con Mehlich-3 resultó en concentraciones medias de  $246,93 \text{ mg kg}^{-1}$  de fósforo, lo que supone un valor 3,5 veces superior al obtenido tras la extracción con resina de intercambio catiónico; siendo la regresión entre ambos valores muy buena (el coeficiente de determinación de la regresión de  $P_{\text{Mehlich-3}}$  frente a  $P_{\text{resina}}$  fue de 0,83). Se considera que cantidades de fósforo superiores a  $70 \text{ mg kg}^{-1}$  extraídas con este reactivo son indicadoras de fertilización excesiva. Por lo tanto, los resultados obtenidos con este método de extracción confirman los obtenidos con los otros métodos, e indican que las prácticas de manejo del viñedo no son adecuadas ni desde el punto de vista económico, ya que se está añadiendo más fertilizante del que el cultivo necesita para su ciclo vital, ni

desde el punto de vista productivo, ya que una sobrefertilización puede suponer un descenso del rendimiento del cultivo, ni desde el punto de vista ambiental. En el caso de producirse escorrentía y erosión, lo cual tratándose de un cultivo (el viñedo) que mantiene la superficie del suelo desprovista de vegetación durante gran parte del año es muy probable, se puede producir la transferencia de cantidades importantes de fósforo desde la superficie del suelo hasta los cuerpos de agua superficiales, con el consiguiente riesgo de eutrofización.

Actualmente, se admite que mediante la extracción de fósforo con el reactivo Mehlich-3 y su determinación por ICP-MS, se están extrayendo y midiendo, además de las formas fácilmente extraíbles con DTPA, formas de fósforo asociadas a la materia orgánica, y que en algunos suelos pueden incluir también fosfatos ligados a determinados componentes minerales (polifosfatos), que en el caso de suelos fuertemente ácidos incluyen complejos P-óxidos de Fe y Mn. Por otro lado, el fósforo extraído con resina y determinado por colorimetría, usando el molibdato amónico como reactivo, corresponde en esencia a ortofosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) directamente asimilable por la planta (Shwiekh *et al.*, 2013). En consecuencia, la diferencia entre  $P_{\text{Mehlich-3}}$  y  $P_{\text{resina}}$  es considerada en algunos laboratorios como una medida del fósforo no disponible inmediatamente (fósforo orgánico y, en su caso, polifosfatos), pero que puede ser solubilizado. Dicho de otro modo, esta fracción de fósforo puede ser considerada como una forma de reserva en el suelo. A medio plazo podría transformarse en fósforo disponible, por lo que puede contribuir potencialmente tanto a la nutrición del cultivo de vid como a la eutrofización si fuese transferida al sistema acuático.

Diversos autores han propuesto utilizar las concentraciones de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 como medida del K, Ca y Mg de cambio. Eckert y Watson (1996) pusieron de manifiesto que la solución Mehlich-3 extraía prácticamente las mismas cantidades de K, Ca y Mg que el acetato amónico a pH 7 (el método más extendido de extracción de cationes de cambio) en un suelo franco-arcilloso, mientras que en un suelo arcillo-

limoso los resultados eran variables. Tras el estudio de 162 muestras con un amplio rango de contenidos en K, Ca y Mg, Nathan y Sun (1997) encontraron que la solución Mehlich-3 y el acetato amónico a pH = 7 extraían cantidades no muy diferentes de estos elementos, como pone de manifiesto el hecho que la pendiente de la recta de regresión obtenida al comparar estos dos métodos oscilaba entre 0,9 para K y 1,1 para Ca y Mg. Monterroso *et al.* (1999), estudiando suelos desarrollados sobre materiales derivados de actividades mineras, encontraron correlaciones significativas entre las concentraciones de K, Ca y Mg de cambio, extraídos con NH<sub>4</sub>Cl y las extraídas con Mehlich-3; los valores de R<sup>2</sup> ascendieron a 0,76; 0,84 y 0,87 para K, Ca y Mg, respectivamente.

Las concentraciones medias de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 son muy superiores a las extraídas con resina de intercambio catiónico ( $K_{\text{Mehlich-3}}/K_{\text{resina}} = 1,7$ ;  $Ca_{\text{Mehlich-3}}/Ca_{\text{resina}} = 1,4$ ,  $Mg_{\text{Mehlich-3}}/Mg_{\text{DTPA}} = 2,1$ ). Por otro lado, las concentraciones de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 y resina presentaron correlacionadas significativas, siendo los valores de los coeficientes de determinación de 0,76, 0,38 y 0,30, respectivamente. En general, la resina de intercambio extrae menos K, Ca y Mg de cambio que el acetato amónico a pH 7. Por ello, los resultados obtenidos sugieren que en el suelo estudiado las cantidades de K, Ca y Mg extraídas con Mehlich-3 pueden ser próximas a las que se extraerían con acetato amónico a pH=7.

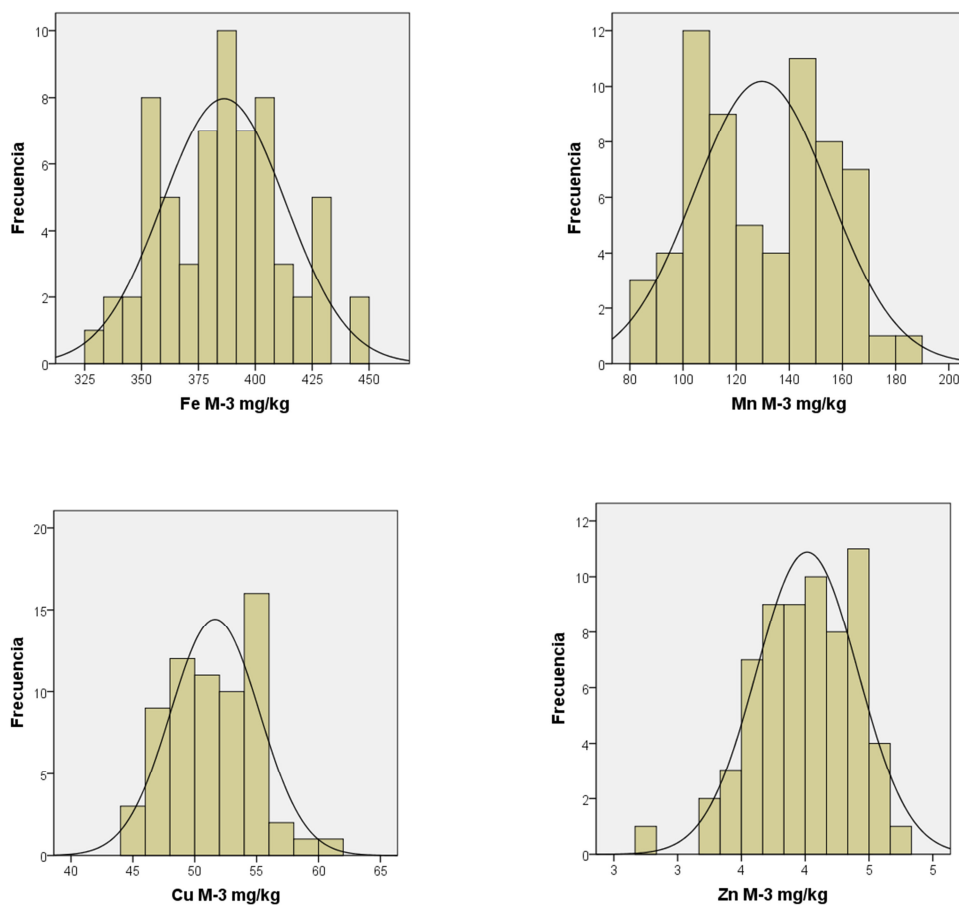
Al igual que en el caso del fósforo, se puede considerar que las formas de potasio, calcio y magnesio extraídas con resina están fácilmente disponibles para la vegetación, mientras que las cantidades adicionales extraídas con Mehlich-3 constituyen reservas que a medio plazo pueden también estar disponibles.

#### 4.3.2. Micronutrientes: Fe, Mn, Cu y Zn

Las distribuciones de frecuencia de las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con Mehlich-3 se presentan en la Figura 15. Las concentraciones medias de Fe, Mn, Cu y Zn ascendieron a 386,28 mg kg<sup>-1</sup>,

126,64 mg kg<sup>-1</sup>, 51,60 mg kg<sup>-1</sup> y 4,01 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. La concentración media de Fe extraída con Mehlich-3 es más de seis veces superior a la extraída con DTPA, mientras que el Mn extraído con Mehlich-3 es más de 12 veces superior al extraído con DTPA.

La concentración media de Cu (51,63 mg kg<sup>-1</sup>) es más de cinco veces superior al valor de referencia estimado para el Cu total (9,8 mg kg<sup>-1</sup>) y aproximadamente el doble que el extraído con DTPA.



**Figura 15: Distribución de frecuencias de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con Mehlich-3.**

Al igual que en el caso de los macronutrientes, se puede considerar que la diferencia entre la concentración de Fe, Mn, Cu y Zn corresponde a formas de reserva de estos microelementos, que a medio plazo, podrían transformarse en formas disponibles. De acuerdo con ello, hay que reseñar las elevadas cantidades de Mn potencialmente disponible, lo que es un resultado inesperado dado que el material de partida es una roca con pocos ferromagnesianos como el granito.

La ventaja de la extracción con Mehlich-3 frente a la extracción con DTPA consiste en la posibilidad de analizar 12 o más elementos en el mismo extracto. Por ello, diversos laboratorios han estudiado las correlaciones entre los micronutrientes extraídos por ambos métodos, con el objetivo de obtener niveles de interpretación para Mehlich-3.

En la Tabla 13 se comparan las rectas de regresión obtenidas entre las concentraciones obtenidas con Mehlich-3 y DTPA para Fe, Mn, Cu y Zn en este trabajo con las obtenidas por Nathan y Sun (1997). La principal diferencia entre ambas series de datos es que en este trabajo se estudian 65 muestras de un mismo suelo, mientras que en el trabajo de Nathan y Sun se estudiaron 162 suelos diferentes.

**Tabla 13: Ecuaciones de regresión y coeficientes de correlación entre las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn obtenidas con Mehlich-3 y DTPA. (Se comparan los datos de este trabajo con los de un trabajo de referencia).**

| Ecuaciones de regresión                                  | R <sup>2</sup> | n   |
|--|----------------|-----|
| <b>Trabajo actual</b>                                    |                |     |
| $Fe_{\text{Mehlich-3}} = 0,90 Fe_{\text{DTPA}} + 334,87$ | 0,039          | 65  |
| $Mn_{\text{Mehlich-3}} = 8,52 Mn_{\text{DTPA}} + 47,07$  | 0,321          |     |
| $Cu_{\text{Mehlich-3}} = 1,42 Cu_{\text{DTPA}} + 15,21$  | 0,698          |     |
| $Zn_{\text{Mehlich-3}} = 1,99 Zn_{\text{DTPA}} + 1,18$   | 0,738          |     |
| <b>Nathan y Sun (1997)</b>                               |                |     |
| $Fe_{\text{Mehlich-3}} = 2,3 Fe_{\text{DTPA}} + 97,2$    | 0,626          | 162 |
| $Mn_{\text{Mehlich-3}} = 3,5 Mn_{\text{DTPA}} + 21,58$   | 0,801          |     |
| $Cu_{\text{Mehlich-3}} = 0,88 Cu_{\text{DTPA}} + 0,45$   | 0,888          |     |
| $Zn_{\text{Mehlich-3}} = 1,5 Zn_{\text{DTPA}} + 0,7$     | 0,947          |     |

Se comprueba que en el caso de la parcela de Leiro la correlación entre  $Fe_{\text{Mehlich-3}}$  y  $Fe_{\text{DTPA}}$  no es significativa. Como cabe esperar, debido al rango relativamente pequeño de concentraciones estudiadas en el trabajo actual, para un microelemento determinado se obtienen coeficientes de correlación inferiores a los del trabajo de Nathan y Sun (1997). En las dos series de datos se observa que las concentraciones de Fe, Mn y Zn extraídos con Mehlich-3 son más elevadas que las extraídas con DTPA; en

el trabajo de Nathan y Sun (1997), sin embargo la concentración de Cu extraída con DTPA puede ser inferior a la obtenida con Mehlich-3.

#### 4.3.3. Metales pesados extraídos con Mehlich-3: Cd, Cr, Ni y Pb

Las distribuciones de frecuencia de las concentraciones de Cd, Cr, Ni y Pb extraídos con Mehlich-3 se presentan en la Figura 16.

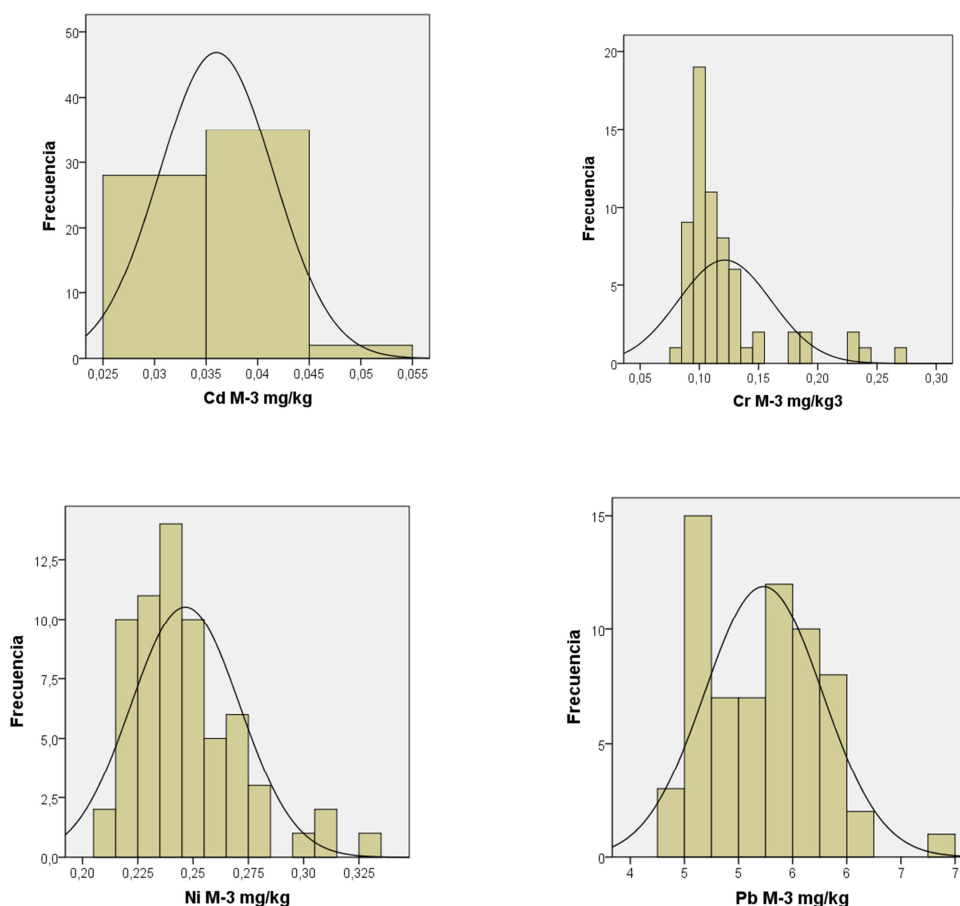


Figura 16: Distribución de frecuencias de Cd, Cr, Ni y Pb extraídos con Mehlich-3.

Las concentraciones de Cr y Ni extraídos con Mehlich-3 presentan distribuciones de frecuencia con los valores de asimetría y de curtosis que más se alejan de los que corresponden a una distribución normal, dentro del conjunto de elementos estudiados.

Mientras que las concentraciones de Cr extraídas con DTPA estaban por debajo del límite de detección, la solución Mehlich-3 extrae por término medio  $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$ . Por otro lado, las concentraciones de Cd, Ni

y Pb extraídos con Mehlich 3 son más de dos, cuatro y cinco veces superiores a las extraídas con DTPA.

Los coeficientes de correlación para  $Cd_{\text{Mehlich-3}}/Cd_{\text{DTPA}}$ ,  $Ni_{\text{Mehlich-3}}/Ni_{\text{DTPA}}$  y  $Pb_{\text{Mehlich-3}}/Pb_{\text{DTPA}}$  fueron de 0,25, 0,31 y 0,80, respectivamente. Los bajos coeficientes de correlación obtenidos para Cd y Ni pueden ser debidos a las bajas concentraciones de estos elementos, medidas tras la extracción con DTPA, que se encuentran relativamente próximas al límite de detección.

Al igual que en los elementos antes estudiados, las concentraciones de Cd, Cr, Ni y Pb fueron más elevadas al ser extraídos con Mehlich-3 que cuando usamos DTPA.

#### 4.4. Análisis de componentes principales

Se efectuó un análisis de componentes principales de los siete elementos traza, extraídos con DTPA, y en la Tabla 14 se pueden observar los resultados. Los tres primeros componentes explican el 30,2%, 21,6% y 17,0% de la variabilidad total de Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni y Pb extraídos con DTPA, lo que supone un 68,8 % en términos acumulativos. Contribuyen con mayor peso al primer componente, Fe, Cu y Pb. La contribución de Ni y Cd es menor, pero también significativa. Fe, Cu, Ni y Pb se encuentran asociados positivamente entre sí, de modo que al aumentar uno de estos elementos lo hacen los restantes, sin embargo la contribución del Ni a PC1 presenta un signo negativo, por lo que este elemento presenta una tendencia a comportarse de modo contrario a los anteriores.

El segundo componente (PC2) pone en evidencia la asociación entre Zn, Cd y Mn, mientras que el tercer componente (PC3) muestra una débil asociación del Ni, de signo positivo con Cu y Zn y de signo negativo con Fe y Mn.

La débil asociación entre Cu y Zn, detectada en el tercer eje (PC3) es uno de los resultados más destacables del análisis de componentes



principales y sugiere que las formas de Cu y Zn extraídos con DTPA pueden proceder de diferentes fuentes. Tradicionalmente, el fungicida más empleado era el caldo bordelés que contenía cantidades importantes de sulfato de cobre, estando el Zn ausente del mismo. Algunos fungicidas actuales contienen Cu y Zn de modo simultáneo.

**Tabla 14: Análisis de componentes principales para el método de extracción DTPA.**

|                             | CP1    | CP2    | CP3    |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| <b>Autovalor</b>            | 2,117  | 1,510  | 1,235  |
| <b>% Varianza</b>           | 30,249 | 21,565 | 17,637 |
| <b>% Varianza acumulada</b> | 30,249 | 51,811 | 69,449 |

**CP Composición mg kg<sup>-1</sup>**

|           |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|
| <b>Fe</b> | 0,734  | 0,212  | -0,411 |
| <b>Mn</b> | 0,214  | 0,588  | -0,527 |
| <b>Cu</b> | 0,751  | -0,078 | 0,339  |
| <b>Zn</b> | 0,115  | 0,796  | 0,384  |
| <b>Cd</b> | -0,485 | 0,678  | -0,026 |
| <b>Ni</b> | 0,427  | 0,127  | 0,689  |
| <b>Pb</b> | 0,734  | -0,055 | -0,226 |

También se efectuó un análisis de componentes principales de 8 elementos traza, extraídos con Mehlich-3, y en la Tabla 15 se pueden observar los resultados. Los tres primeros componentes explican el 34,2, 23,1 y 13,7% de la variabilidad total de Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni y Pb extraídos con Mehlich-3, lo que supone un 71,0% en términos acumulativos. Contribuyen con mayor peso al primer componente, Fe, Mn, Cu y Pb. En contraste con los resultados obtenidos tras la extracción con DTPA, Fe y Mn se encuentran asociados positivamente, sin embargo la contribución del Cu y Pb a PC1 presenta un signo negativo, por lo que dichos elementos demuestran tendencia a comportarse de modo contrario a los anteriores.

**Tabla 15: Análisis de componentes principales para el método Mehlich-3.**

|                             | CP1    | CP2    | CP3    |
|-----------------------------|--------|--------|--------|
| <b>Autovalor</b>            | 2,7334 | 1,847  | 1,096  |
| <b>% Varianza</b>           | 34,173 | 23,088 | 13,698 |
| <b>% Varianza acumulada</b> | 34,173 | 57,260 | 70,958 |

CP Composición mg kg<sup>-1</sup>

|           |        |        |        |
|-----------|--------|--------|--------|
| <b>Fe</b> | 0,848  | 0,052  | -0,227 |
| <b>Mn</b> | 0,931  | 0,028  | -0,085 |
| <b>Cu</b> | -0,621 | 0,777  | -0,316 |
| <b>Zn</b> | 0,278  | 0,757  | 0,200  |
| <b>Cd</b> | 0,068  | -0,206 | -0,058 |
| <b>Cr</b> | -0,070 | 0,673  | 0,896  |
| <b>Ni</b> | 0,102  | 0,673  | 0,295  |
| <b>Pb</b> | -0,816 | 0,296  | -0,680 |

El segundo componente (PC2) pone en evidencia la asociación entre Cu, Zn, Cr y Ni. Por tanto, la asociación entre Cu y Zn extraídos con Mehlich 3 es más importante que la obtenida para DTPA. En el tercer componente se pone de manifiesto una asociación negativa entre Cr y Pb.

## **5. CONCLUSIONES**

---

Se estudió la variabilidad de las propiedades generales del suelo, macronutrientes, micronutrientes y metales pesados no nutricionales a lo largo de un transecto muestreado entre las hileras de un suelo de viñedo en Leiro (D.O. Ribeiro).

1. Las muestras estudiadas presentaron textura franca o franca-arenosa y pH en su mayoría fuertemente ácido, un contenido medio de materia orgánica de  $23,5 \text{ g kg}^{-1}$  y una capacidad intercambio catiónico media de  $75,6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ .

2. Los coeficientes de variación de las propiedades generales y elementos extraídos con DTPA y Mehlich-3 son bajos o medios. El pH y las fracciones texturales arena, limo y arcilla son las propiedades estudiadas que presentan menos variación.

3. Las concentraciones de Fe y Mn disponibles fueron altas o muy altas. La concentración de Zn disponible osciló entre media y alta, y las concentraciones de Cu disponibles fueron excesivas; siendo concentración media de Cu extraído con DTPA de  $25,69 \text{ g kg}^{-1}$ . La concentración de Cu en la reserva del suelo fue también muy alta, con una concentración media de Cu extraído con Mehlich-3 de  $51,63 \text{ g kg}^{-1}$ .

4. Se puso de manifiesto que el suelo estaba sobrefertilizado con P, lo que puede suponer un riesgo para la eutrofización de los cursos de agua en el caso de que se produzcan escorrentía y erosión.

5. La concentración de Mn extraída con Mehlich-3 es muy elevada, tal vez debido a que el suelo se desarrolla sobre granito con alto contenido en biotita; por ello, las reservas de dicho elemento pueden encontrarse por encima de los niveles óptimos.

6. Las concentraciones de Cd, Ni, Cr y Pb extraídas tanto con DTPA y Mehlich-3 son muy bajas.

7. A pesar de que se estudiaron muestras de un único tipo de suelo se apreciaron correlaciones muy significativas entre elementos extraídos con DTPA y Mehlich-3 para Cu, Zn y Mn.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- Abreu, C. A. D., van Raij, B., Abreu, M. F. D., González, A. P. (2005). Routine soil testing to monitor heavy metals and Boron. *Scientia Agricola*. 62(6), 564-571.
- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer.
- Alloway, B.J. (1995). Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional. London. 368pp.
- Álvarez Olleros, C.(2001). Suelos de viñedo en dos municipios de la D.O. Ribeiro. Área de Edafología y Química Agrícola. (Castrelo de Miño y Toén). Universidad de Vigo.
- Arias, M., López, E., Fernández, D., Soto, B. (2004). Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. *Soil Sci.*, 169 (2004), pp. 796-805.
- Baize, D. (1997). Détection de contaminations modérées en éléments traces dans les sols agricoles: Dossier: Soil, a sponge for pollutants/Le sol, une éponge à polluants. *Analisis*, 25(9-10), M29-M35.
- Barber, S. A. (1984). Soil nutrient bioavailable. A mechanistic approach. J. Wiley and Sons. New York.
- Camargo, O. A.; Moniz,A.C.; Jorge,J A. Y Valadares ,J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronómico de Campinas. Boletim técnico 106. Instituto Agronómico.Campinas (SP).94 pp.1986
- Caridad Cancela, R. (2002). Contenido de macro-,micronutrientes, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de Sao Paulo (Brasil) y Galicia (España). Tesis Doctoral, Área de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias, Universidad de la Coruña.
- Carballeira, A., Devesa, C., Retuerto, R.; Santillan, E., Ucieda, F. (1983). Bioclimatología de Galicia. Fundación Pedro Barrié de la Maza. A Coruña.
- Cobertera, E. (1993). Edafologia aplicada: Ediciones Cátedra SA.
- Corino, L., & Caló, A. A. 2001. Sustainable Viticulture: Current Practices and Future Developments. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, 66, 3-11.
- Da Silva, F. C., Van Raij, B. (1999). Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. Agropec. Bras.* 34(2), 267-288.
- De Juana, J. (1993). O Ribeiro. A Terra que regou o viño. Ed. Indo Edicions.
- Des Gachons, C. P., Leeuwen, C. V., Tominaga, T., Soyer, J. P., Gaudillère, J. P., & Dubourdiou, D. (2005). Influence of water and nitrogen deficit on fruit ripening and aroma potential of *Vitis vinifera* L cv Sauvignon blanc in field conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(1), 73-85.
- Doran, J. W., & Parkin, T. B. (1996). Quantitative indicators of soil quality: a minimum data set. *SSSA Special Publication*, 49, 25-38.

- Dos Santos, G.C.G., Valladares, G.S., Abreu, C.A., De Camargo, O.A., Grego, C.R. (2013). Assessment of copper and zinc in soils of a Vineyard region in the state of Sao Paulo, Brazil. *Applied and Environmental Soil Science*, vol. 2013, Article ID 790795, 10 pages.
- Eckert, D.J., Watson, M. E. 1996. Integrating the Mehlich -3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 27 (5-8), 1237-1249.
- Córdoba, T. E., Fernández, O. I., Mirás-Avalos, J.M., (2013), Estación de viticultura e Enología de Galicia (EVEGA-INGACAL).
- Fernández-Calviño, D., López-Periago, E., Nóvoa-Muñoz, J.C., Arias-Estévez, M. (2008). Short scale distribution of copper fractions in a vineyard acid soil. *Land Degrad. Dev.* 19, 190–197.
- Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., López-Periago, E., Arias-Estévez, M. (2008). Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. *Land Degrad. Dev.* 19, 165–177.
- Fernández-Calviño, D., Garrido-Rodríguez, B., López-Periago, J. E., Paradelo, M., Arias-Estévez, M. (2011). Spatial distribution of copper fractions in a vineyard soil. *Land Degrad. Dev.*
- Gutián, F., Carballas, T. (1982). *Suelos naturales de la provincia de Orense*. CSIC, Madrid.
- Gutián, F., Carballas, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos*. 2ª edición. Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela.
- Hidalgo, L. (1999). *Tratado de viticultura general*. 2ª edición. Ed. Mundi-Prensa. Madrid.
- Huetz de Lempis, A. (1967). *Vignobles et vins du nord-ouest de l'Espagne*. Thèse doctoral. Institut de Géographie. Faculté de lettres. Bordeaux.
- Hunter, J. J., & Archer, E. (2002). Papel actual y perspectivas futuras de la gestión del follaje: Status of grapevine canopy management and future prospects. *ACE Revista de Enología*, 52.
- IHOBE. *Guía metodológica de investigación de la contaminación del suelo. Análisis químico. Propuesta del plan director para la protección del suelo*. Gobierno Vasco. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. Bilbao. 83 pp. 1994.
- Imre, S.P., Kilmartin, P.A., Rutan, T., Mauk, J.L., Nicolau, L. (2012). Influence of soil geochemistry on the chemical and aroma profiles of Pinot noir wines. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. 10(2), 280-288.
- Jenny, H., (1994). *Factors of Soil Formation: A system of quantitative pedology*, 6th ed, (Dover publications Inc, New York).
- Kobus, C. 2002. Soil type may influence wine style: Cabernet Sauvignon from Durbanville and Robertson. 7 p. In *Wineland Nov.* 2002.

- Komárek, M., Čadková, E., Chrástný, V., Bordas, F., Bollinger, J. C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects. *Environment international*. 36(1), 138-151.
- Lindsay, W., Norvell, W.A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42(3), 421-428.
- Macías-Vázquez, F. (1986). Materiais orixinais e solos de Galicia. Cuadernos do Seminario de Sargadelos, nº 47. Ed. Do Castro, Sada (A Coruña).
- Macías Vázquez, F., Calvo de Anta, R. (2009). Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia. Xunta de Galicia. Santiago de Compostela.
- Mackenzie, D.E., Christy, A.G. (2005). "The role of soil chemistry in wine grape quality and sustainable soil management in vineyards". *Water Science & Technology*, 51(1), 27-37.
- Malagón, D., C. Pulido, R. Llinas & C. Chamorro. (1995) Suelos de Colombia, origen, evolución, clasificación, distribución y uso. Canal Ramírez Antares Ltda, Santafé de Bogotá, Colombia.
- Mañas, J.L. (1996). La viticultura de la Galicia interior. Academia Galega de Ciencias. Caixa Ourense. Ourense.
- Martinez-Casasnovas, J. A., Ramos, M. C., & Ribes-Dasi, M. (2002). Soil erosion caused by extreme rainfall events: mapping and quantification in agricultural plots from very detailed digital elevation models. *Geoderma*, 105(1), 125-140.
- Martínez-Casasnovas, J.A., Ramos, M.C. (2006). The cost of soil erosion in vineyard fields in the Penedès–Anoia Region (NE Spain). *Catena*, 68(2), 194-199.
- Mehlich, A. (1984) Mehlich-3 soil test extractant. "A modification of Mehlich-2 extractant". *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 15: 1409-1416.
- Mirás-Avalos, J.M., Trigo-Córdoba, E., Orriols-Fernández, I.(2012). Climate characterization of an area within the Ribeiro. AOC (Galicia, NW Spain) from 2000 to 2011. IXe Congrès International des Terroirs vitivinicoles.
- Mirás-Avalos, J.M., Trigo-Córdoba, E., Gómez-Sanmartín, J.M., Bouzas-Cid, Y., Díaz-Losada, E., Orriols-Fernández, I. (2012). Effects of irrigation on the agronomic performance of Treixadura cultivar. Data from the first year of studies. IXe Congrès International des Terroirs vitivinicoles.
- Monterroso, C., Álvarez, E., Fernández Marcos, M. (1999). Evaluation of Mehlich-3 reagent as a multielement extractant in mine soils. *Land Degrad. Dev.* 10, 34-47.
- Nathan, M.V., Sun, Y. (1997). Comparison of Mehlich III Extractable Nutrients with Bray PI, Ammonium acetate Extractable Cations, and DTPA Extractable Nutrients in Missouri Soils. *International Soil and Plant Analysis Symposium in "The Promise of Precision – Past, Present and Future"*. Minneapolis, MN, USA.
- Navarro Blaya, S., Navarro García, G. (2003). Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Mundi-Prensa, España.



- Paz-Gonzalez, A., Vieira, S.R., Castro, M.T.T. (2000). The effect of cultivation on the spatial variability of selected properties of an umbric horizon. *Geoderma*. 97(3-4), 273-292.
- Pérez, A. (1974). O Ribeiro. En *Gran enciclopedia Gallega*, tomo XXVI, 245-249.
- Porta, J.;López-Acevedo, M.&Roquero,C.(1994).*Edafología: para la agricultura y el medio ambiente*.Ed. Mundi-prensa.Madrid 807 pp.
- Raij, B. van, Andrade, J.C., Cantarella, H., Quaggio, J.A. (2001). Análise química para avaliação da fertilidade de solo tropicais. Campinas: Instituto Agrônômico, 285 pp.
- Raij, B.van, Quaggio, J.A., Cantarella, H., Abreu, C.A. (1996). Interpretação dos resultados de análise de solo. *En: Raij, B. van; Cantarella, H.; Quaggio, J.A.; Furlani, A.C. (Ed.) Recomendações de adubação e calagem para o estado de Sao Paulo*. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônômico; Fundação IAC. p.8-13.
- Reynard, J. S., Zufferey, V., Nicol, G. C., & Murisier, F. (2011). Vine water status as a parameter of the "terroir" effect under the non-irrigated conditions of the Vaud viticultural area (Switzerland). *Journal international des sciences de la vigne et du vin= International journal of vine and wine sciences*, 45(3), 139-147.
- Romić, M., Romić, D., Dolanjski, D., Stričević, I. (2004). Heavy metals accumulation in topsoils from the wine-growing regions part 1. Factors which control retention. *Agriculturae Conspectus Scientificus (ACS)*. 69(1), 1-10.
- Schmitt, D.E., Comin, J.J., Gatiboni, L.C., Tiecher, T., Lorensini, F., Melo, G.W.B.D., Brunetto, G. (2013). Phosphorus fractions in sandy soils of vineyards in southern Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 37(2), 472-481.
- Schoenau, J. J., & Huang, W. Z. (1991). Anion-exchange membrane, water, and sodium bicarbonate extractions as soil tests for phosphorus. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 22(5-6), 465-492.
- Shwiekh, R., Kratz, S., Schick, J.,Kammerer, H., Ahmed, S.S., Schnug, E. (2013). Determination of inorganic and organic P dissolved in water and Olsen extracts by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) and colorimetry. *Landbauforschung Volkenrode*. 63 (4), 303-306.
- Sibbesen, E. (1981). Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 32(1), 67-74.
- Soltanpour, P. A.,Schwab, A. P. (1977). A new soil test for simultaneous extraction of macro-and micro-nutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*. 8(3), 195-207.
- Spac (Soil and Plant Analysis Council). (1992). *Handbook on reference methods for soil analysis*. USA. 202 pp.
- Trangmar, B. B., Yost, R. S., & Uehara, G. (1985). Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. *Advances in agronomy*, 38(1), 45-94.
- Tropeano, D. (1984). Rate of soil erosion processes on vineyards in central Piedmont (NW Italy). *Earth Surface Processes and Landforms*, 9(3), 253-266.

Usón, A. (1998). Medidas de control de la erosión en suelos de viña de las comarcas Anoia–Alt Penedès (Barcelona): Efectividad y viabilidad. Unpublished Ph D, Universidad de Lérida, Lérida.

Warrick, A.W., Nielsen, D.R. (1980). Spatial variability of soil physical properties in the field. *En*: Hillel D. Eds.). Applications of soil physics. Academic Press, New York, 319-344.

Wicherek, S. (1991). Viticulture and soil erosion in the north of Parisian basin. Example: The mid Aisne region. *Z. Geomorph. NF, Suppl.-Bd*, 83, 115-126.