



Facultade de Ciencias
Departamento de Ciencias da Navegación e da Tierra
Área de Edafoloxía e Química Agrícola

Grao en Bioloxía

Memoria do Traballo de Fin de Grao

**Efecto da adición de emendas na mobilización de Cu nun solo
de viñado (D.O. Ribeiro)**

**Efecto de la adición de enmiendas en la movilización de Cu en un suelo
de viñado (D.O. Ribeiro)**

**Effects of amendment addition on Cu mobilization in a vineyard soil
(D.O. Ribeiro)**

Aitor Cacheiro Barros
Xullo 2016

*Titores Académicos: Marcos Lado Liñares
Eva Vidal Vázquez*

RESUMO

A viticultura é unha actividade agrícola en expansión en moitas partes do mundo, xa que é un cultivo economicamente rentable. Nembargantes, o cultivo da vide xenera unha serie de problemas ambientais, dos que algúns dos principais están relacionadas coa degradación de solos. Unha das causas máis importantes desta degradación é a acumulación de cobre no solo procedente da aplicación de fungicidas. Aínda que o Cu é pouco móbil en solos, pode mobilizarse baixo determinadas condicións. Neste estudo, analizouse o efecto da adición dunha emenda correctora do pH na mobilización de cobre nun solo de viñado do Ribeiro no que o nivel deste metal excede os niveis naturais. Mostras deste solo empacquetáronse en columnas que foron lixiviadas en condicións de saturación con carga hidráulica constante. Os tratamentos considerados incluíron a aplicación de CaO en catro doses: 0 (control), 3.3 (recomendada para subir o pH do solo a 6.5), 14.3, e 46.6 g/kg de solo. A concentración de cobre, ademais da condutividade eléctrica, o pH e o volume dos lixiviados, mediuse a distintos tempos de saída. A condutividade eléctrica dos lixiviados aumentou ao aumentar a dose de cal, debido á liberación de electrólitos á solución do solo pola rápida disolución de cal. Así mesmo, a aplicación de cal aumentou o pH do solo de forma significativa, pero foi especialmente elevada con aplicacións de CaO por riba de 14g/kg, cando o pH sobrepasou valores de 12. Estes valores de pH poden resultar nun perxuício para os organismos do solo e para a dispoñibilidade de nutrientes. O aumento do pH debeuse á rápida disociación do CaO que liberou gran cantidade de O^{2-} libres para formar OH^- . A mobilidade do cobre aumentou lixeiramente cunha aplicación de CaO de 3.3g/kg, e de forma moito máis acusada con aplicacións por riba de 14g/kg. Este comportamento é similar ó do pH, o que suxire que están directamente relacionados. Á vista destes resultados, coa dose de cal recomendada para corrixir o pH deste solo a 6.5, non parece existir risco de mobilización de Cu. Nembargantes, con aplicacións superiores a esta, produciríase un aumento de pH moi acusado que conlevaría a mobilización de certas formas de Cu acumulado tras as aplicacións de fitosanitarios. Por isto, un forte encalado cunha dose de 14.3g/kg en condicións controladas de recollida de lixiviados pode ser considerado como un posible método para eliminar altas concentracións de este metal no solo.

Palabras clave: Cu en solos, pluviolavado, mobilidade de metais, encalado.

SUMMARY

Viticulture is one of the agricultural activities in expansion in many parts of the World, since grapevines are a profitable crop. Nevertheless, vine cultivation results in a series of environmental problems, some of which are related to soil degradation. One of the most important causes of this degradation is Copper accumulation in the soil, as a side effect of the application of fungicides. Although Cu is poorly mobile in soils, it can be mobilized under certain conditions. In the present work, the effect of adding a pH amendment to the soil on Cu mobility was analysed in a vineyard soil from the Ribeiro region. This soil showed a Cu concentration that exceeded the natural values that could be expected in the soils under granitic parent materials. Soil samples were packed in columns and leached under saturated conditions with a constant hydraulic head. The treatments included CaO additions to the soil at four rates: 0 (control), 3.3 (lime required to increase the pH of this soil to 6.5), 14.3, and 46.6 g/kg soil. Copper concentration, in addition to electrical conductivity, pH and leachate volume, was measured at different times during each leaching run. Leachate electrical conductivity increased with increasing lime application rate, due to the release of electrolytes to the soil solution when lime is dissolved. Also, lime application significantly increased pH of the leachate, but the increase was especially acute with lime applications above 14g/kg, when pH reached values of 12. These pH values can be harmful for soil organisms and for nutrient availability. The increase of pH with the addition of lime was a result of the rapid dissociation of CaO, which released a high amount of O^{2-} available to form OH^- . Copper mobility increased slightly with a lime application rate of 3.3 g/kg, and much more acutely with application rates above 14 g/kg. Copper behaviour was similar to the one of pH, which suggests a direct relation between both. In light of these results, adding the lime required to rise the pH of this soil to 6.5 does not result in a risk of Cu mobilization. However, higher application rates can result in an acute pH rise and the consequent mobilization of some forms of Cu that accumulated in the soil after the application of fungicides. Thus, liming with an application rate of 14.3 g/kg under controlled conditions in which the leachate can be collected can be considered as a viable method to remove high concentrations of Cu from the soil.

Keywords: Soil Cu, leaching, metal mobility, liming

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Obxectivos	5
3. Material e métodos	6
4. Resultados e Discusión	12
5. a) Conclusións / b) Conclusions	18
6. Bibliografía	20

1. Introducción

A comarca do Ribeiro está localizada na parte NO da provincia de Ourense, sendo unha das cinco zonas vitícolas de Galicia, xunto con Rías Baixas, Ribeira Sacra, Valdeorras e Monterrei cuxa produción se encontra regulada por unha denominación de orixe. O viñado representa a actividade económica máis importante da comarca, e debido á boa posición dos seus viños, a superficie cultivada con viñado experimentou un aumento nos últimos anos. Segundo datos da Consellería do Medio Rural e do Mar, en 2012 había 2842 hectáreas de viñado inscritas na denominación de orixe, cultivadas por 6054 agricultores e con 102 industrias o que, economicamente, se traduce nun valor estimado de aproximadamente 21 millóns de euros (Varela Vila, 2014).

Dende o punto de vista ambiental, a principal problemática asociada aos viñedos deriva da gran degradación que sofren estes solos. Podemos diferenciar dous tipos de degradación, a física e a química. En canto á degradación física, o emprego de maquinaria para os labores agrícolas produce a compactación e perda do espazo poroso do solo; ademais, o establecemento de novas plantacións en zonas de elevada pendente aumentan o risco de que se produzan fenómenos erosivos que conlevan a perda dun recurso non renovable como é o solo. Por outra banda, a adición de fertilizantes e fitosanitarios pode carrexar a acumulación de compostos químicos no solo e a contaminación de solos e augas.

Cómpre destacar que os fitosanitarios máis empregados hoxe en día na viticultura son aqueles baseados en formulacións con contidos de cobre. De entre todos eles destaca o caldo bordelés $[Ca(OH)_2 + CuSO_4]$, que é o máis habitualmente empregado para combater as infeccións de fungos como o *Mildiu* ou a *Botrite*. A acumulación destes fitosanitarios debería producirse, cunha correcta aplicación, maioritariamente nas follas das plantas. Sen embargo, estes chegan posteriormente ao solo por efecto dunha mala aplicación e do pluviolavado, é dicir, pola precipitación que chega ao solo baixo a cuberta vexetal despois do goteo polas follas e o fluxo a través de ramas e tronco. Así, temos varias vías para a entrada de cobre no solo: unha entrada directa debida a unha aplicación ineficiente, outra entrada a través das follas que caen ao solo, e a entrada a través do pluviolavado. Tamén se pode producir, despois dunha intensa choiva que satura o solo de auga, un escurrido da precipitación sobrante pola superficie do solo que chega a desembocar en cursos fluviales (Pérez Rodríguez, 2015). Como resultado destes fenómenos, prodúcese unha acumulación de Cu no solo, levándoo á súa degradación e posible contaminación (Fernández-Calviño *et al.*, 2008a).

O cobre é un elemento esencial para a vida de animais e plantas, xa que ten un importante papel no proceso da fotosíntese, contribúe á formación dos glóbulos vermellos e intervén no sistema inmunolóxico dos vertebrados. Nembargantes, as necesidades de Cu varían nos distintos organismos; por exemplo, nas plantas a presenza de cobre é positiva nun rango de valores que oscila entre 5 e 30 mg/kg, namentres que nos humanos a dose normal que cobre as demandas metabólicas é de 2 a 5 mg/kg. En exceso pode repercutir de forma tóxica nos organismos producindo

alteracións na división celular das plantas (Eleftheriou e Karataglis, 1989; Arduini *et al.*, 1994) ou afectando á actividade e diversidade dos organismos do solo. En animais, por exemplo en humanos, unha dose superior a 250 mg/kg é tóxica en adultos, e inxerir por vía oral unha cantidade de 30 g de sulfato de cobre é potencialmente letal. A dose de referencia para a inxesta oral que se establece en Holanda é de 0,14 mg/kg/día segundo o Instituto Nacional Holandés para a Saúde Pública e o Medio Ambiente.

O cobre é un elemento relativamente abundante na litosfera, presentando un contido medio na codia terrestre de 24-55 mg/kg. Este contido é máis alto en rochas básicas, como o basalto e o gabro (30-160 mg/kg) e máis baixo en rochas acedas, como son as rochas ígneas (4-30 mg/kg). Esta variabilidade do contido en Cu nas distintas rochas vaise ver reflectido nos solos que se forman sobre elas, de forma que non se pode falar dun só nivel de Cu medio no solo ou dun límite para definir a concentración a partir da cal un solo pode considerarse contaminado (Rodríguez Martín *et al.*, 2007). No seu lugar, tense que falar de niveis naturais do metal no solo e os límites da contaminación que van depender do tipo de solo. Fálase así de edafofondo, ou fondo edáfico, como as concentracións naturais que se poden atopar nun solo en función da rocha sobor da que se forma (Varela Vila, 2014).

No caso de Galicia, os contidos de cobre que podemos atopar nas distintas zonas dependen da súa xeoloxía. Por exemplo, os niveis naturais medios de Cu en solos desenvolvidos sobre rochas ultrabásicas en Galicia poden andar ao redor dos 205.1 mg/kg, namentres que solos sobre esquistos ou pizarras poden ter concentracións de cobre da orde de 25 mg/kg. No caso da comarca do Ribeiro, no que o material de partida é fundamentalmente granítico, as concentracións medias de Cu nos solos encontraríanse preto dos 10 mg/kg.

A pesar da variabilidade natural do Cu nos solos, en xeral os solos de viñado de todo o mundo soen verse afectados por este exceso de Cu (Rodríguez Martín *et al.*, 2007; Komárek *et al.*, 2010). Moitas áreas de cultivo de viñado chegaron a presentar, ao longo dos anos, contidos de cobre entre 200 e 500 mg/kg (Drouineau e Mazoyer, 1962; Geoffrion, 1975; Deluisa *et al.*, 1996; Brun *et al.*, 1998) o cal, segundo o comentado anteriormente, representa uns niveis de gran toxicidade para a fauna. Nembargantes, a toxicidade do Cu depende ademais da súa cantidade, da súa mobilidade. A maioría do cobre engadido ao solo permanece nas capas superficiais do mesmo. Sen embargo, en determinadas condicións, pode diseminarse polo terreo debido á escorrentía (Merry *et al.*, 1983; Deluisa *et al.*, 1996; Flores-Vélez *et al.*, 1996; Brun *et al.*, 1998) producindo risco de contaminación dos acuíferos.

A pesar de que a denominación dun solo como “contaminado por cobre” se realiza medindo o contido total deste elemento, en realidade o seu comportamento, biodisponibilidade e toxicidade depende máis ben da cantidade de cobre asociada a cada compartimento do solo, xa que a asociación a un ou outro compoñente confírelle maior ou menor mobilidade e, polo tanto, maior ou menor risco de contaminación real. De acordo a diferentes sistemas de extracción, o Cu pode aparecer en cinco fraccións distintas do solo, que son as seguintes:

- i) ións solubles e complexos orgánicos e inorgánicos da disolución do solo, comunmente denominada fracción soluble;
- ii) fracción intercambiabile; complexos estables orgánicos no humus ou fracción asociada á materia orgánica do solo;
- iii) fracción asociada aos óxidos e hidróxidos de Mn, Fe e Al;
- iv) fracción asociada ao complexo arxila-humus e
- v) fracción asociada á rede cristalina dos minerais do solo

O cobre asociado ás fraccións soluble e intercambiabile é o máis móbil, mentres que o cobre asociado á rede cristalina dos minerais do solo é a fracción menos móbil (Pérez Rodríguez, 2015). Cando o Cu das fraccións máis móbiles pasa á solución do solo, éste faise biodispoñible e pode producirse a súa absorción por parte das plantas, as cales chegan a presentar grandes concentracións de Cu nas súas raíces (Brun *et al.*, 2001) o que leva a alteracións como as mencionadas anteriormente. A proporción entre as cantidades de Cu presentes nos distintos compartimentos varía nos distintos solos en función da litoloxía da que provén, pero tamén está relacionada co impacto das actividades antrópicas. O cobre de orixe parental soe ser menos móbil, debido a que normalmente está asociado aos compoñentes estruturais dos minerais do solo; mentres que o de orixe antropoxénica asóciase ás fraccións orgánica e cambiabile do solo, que o fan máis móbil (Pérez Rodríguez, 2015).

Cando o Cu está disolto no solo éste pode estar biodispoñible para a súa absorción por parte das plantas, podendo éstas chegar a presentar grandes concentracións de Cu nas súas raíces (Brun *et al.*, 2001) levando a alteracións como as mencionadas anteriormente. Un xeito de evitar este fenómeno sería establecer un manexo do solo que permita que o Cu pase a estar inmovilizado, evitando a súa captación por parte dos seres vivos e o seu movemento cara os acuíferos. A forma máis factible de alterar a dispoñibilidade de Cu é a de actuar sobre algúns dos responsables desta inmovilización como son as arxilas e a materia orgánica, sendo esta última a que maior cantidade de Cu retén (Besnard *et al.*, 2001). Unha práctica de control do Cu do solo implicaría a adición de enmendas tanto orgánicas como inorgánicas que produzan a inmovilización de cantidades importantes de cobre, sendo as orgánicas as que dan un mellor resultado (Shaheen *et al.*, 2015). As enmendas orgánicas modifican fortemente a retención e distribución de Cu nos solos e tamén limitan a erosión e a dispersión do cobre no medio ambiente, sobre todo cara as augas superficiais (Besnard *et al.*, 2001).

Ademais do aumento do Cu no solo pola adición de fungicidas, existen outras actividades de manexo do cultivo da vide que poden impactar na súa biodispoñibilidade. De entre todas elas, a máis obvia é a modificación do pH do solo que se realiza mediante actividades de encalado do cultivo. Como na maioría dos metais, o pH é un factor clave na mobilidade do cobre. En solos con pH fortemente ácidos ($\text{pH} < 5.5$) atópanse as maiores concentracións de compostos de Cu; a pHs neutros e lixeiramente básicos, comprendidos entre 7 e 8, a maioría dos compostos e formas de Cu disoltos comezan a diminuír e precipitar en forma de hidróxidos insolubles e carbonatos, e a pH fortemente básicos ($\text{pH} > 9$) prodúcese a solubilización da materia orgánica e polo tanto do cobre asociado a ela (Pérez Rodríguez, 2015).

A pesar dos estudos realizados anteriormente sobre o efecto do pH na dispoñibilidade de Cu nos solos, poucos traballos abordaron esta problemática asociada ás labores de encalado dos cultivos, e á dinámica da mobilización en condicións de non-equilibrio en columnas. Neste traballo ímonos centrar no estudo da adición de cal a solos de viñado do Ribeiro, nos que a adición de enmendas cálcicas sóese realizar para paliar o pH ácido do solo. En xeral, o encalado faise para evitar a presenza de aluminio intercambiable, pero a nosa hipótese é que repercute noutras cualidades do solo, entre elas a mobilidade do cobre (Fernández Calviño *et al.*, 2008b; Fernández Calviño, 2013).

2. Obxectivos

O obxectivo xeral deste traballo é analizar o efecto das labores comunmente empregadas para modificar o pH do solo na mobilidade do Cu en solos de viñado da Denominación de Orixe Ribeiro.

Os obxectivos específicos son os seguintes:

- Comprobar os niveis de Cu nun solo de viñado da comarca do Ribeiro no que se utilizan fungicidas baseados neste metal.
- Comprobar a dinámica de mobilización do Cu en experimentos en columnas de solo.
- Analizar o efecto da dose de encalado na mobilidade do Cu no solo.

3. Material e métodos

3.1. Área de estudio

A recollida das mostras realizouse na finca experimental anexa á Estación de Viticultura e Enoloxía de Galicia - EVEGA (Figura 1). Ésta sitúase no municipio de Leiro, na provincia de Ourense e máis especificamente na comarca do Ribeiro (latITUDE: 42° 21,62' N, lonxitude: 8° 7,02' W, e 110 m de altitude sobre o nivel do mar). Esta zona está rodeada de relevos montañosos e resgardada da influencia oceánica e o cultivo da vide ocupa unha gran extensión nestes terreos, chegando ás 3000 hectáreas, e ocupando case a totalidade das ladeiras e hondonadas do terreo.

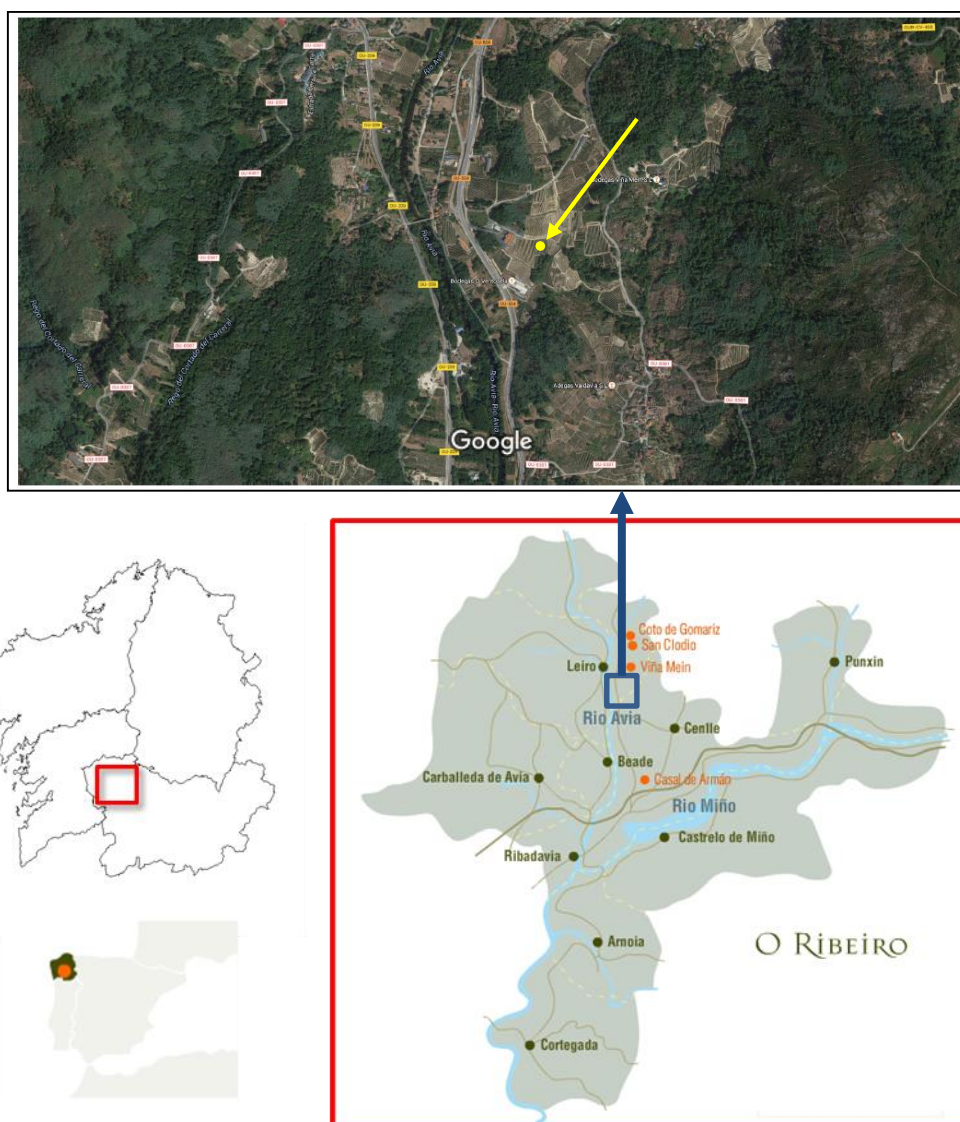


Figura 1: Localización do Ribeiro e do punto de mostraxe. Fonte: Google Maps e elaboración propia.

O clima desta zona é templado-húmido, de tipo Atlántico. A temperatura media, segundo os datos recollidos na estación meteorolóxica da Estación de Viticultura e

Enoloxía de Galicia, varía dende os 12.7C° en 2007 ata os 15.1C° en 2010 (Mirás-Avalos *et al.*, 2012), obtendo de media unha temperatura de 13.5C° entre o 2000 e o 2011 (Figura 2).

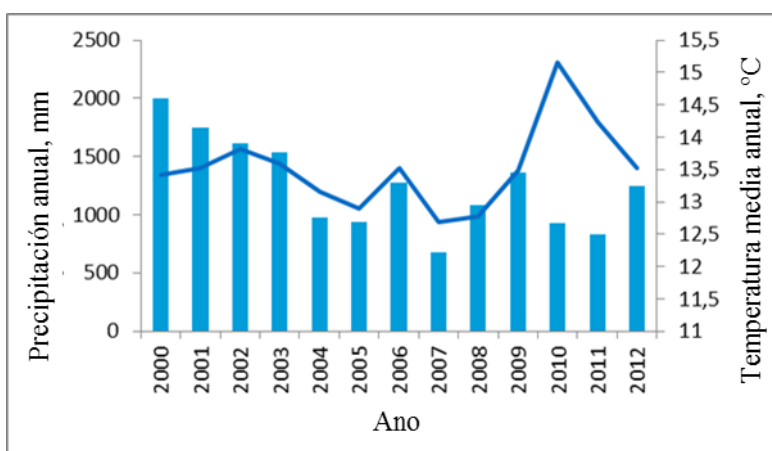


Figura 2: Valores medios anuais de precipitación e temperatura en Leiro.

As precipitacións medias anuais tamén presentan unha variación, dende os 680.4 mm en 2007 ata os 1999.4 mm no 2000, observándose intervalos de anos con máis precipitación seguidos de outros con menos choivas.

Táboa 1: Propiedades xerais do solo mostreado (Varela Vila, 2014).

	Media	Desviación típica
Area (g/kg)	523	13.0
Limo (g/kg)	324	9.1
Arxila (g/kg)	153	8.7
Materia orgánica (g/kg)	23.5	1.7
Ca (mmol_c/kg)	29.2	4.1
Cu (mg/kg)	25.69	2.1
K (mmol_c/kg)	7.6	1.3
Mg (mmol_c/kg)	11.5	1.4
S (mmol_c/kg)	48.3	6.4
H+Al (mmol_c/kg)	27.3	3.0
CIC(mmol_c/kg)	75.6	6.3
V (%)	63.7	4.5

Os solos típicos da zona, incluíndo o solo mostreado neste traballo, son de tipo Inceptisol. Na táboa 1 preséntanse algunhas das propiedades xerais do solo mostreado, o cal foi estudado nun traballo previo (Varela Vila, 2014). A textura é franco-areosa, e o

contido en materia orgánica alcanza un 2.7%. O cobre alcanza 25.69 mg/kg, o cal e máis do dobre da cantidade que esperaríamos nesta zona, posiblemente debido a adicións antrópicas. Hai unha proporción importante de catións ácidos (H^+ Al) no complexo de cambio, o que fai recomendable realizar labores correctoras de encalado.

3.2. Toma de mostras

A mostraxe realizouse en febreiro de 2016. Na parcela tomouse unha mostra composta de cinco submostras espalladas por puntos diferentes da parcela, sempre na ringleira do cultivo xa que é onde se produce a máxima acumulación de Cu no perfil. A profundidade de mostraxe foi de 0 a 20 cm. Tras ser recollidas, as mostras foron transportadas ao laboratorio, secadas na estufa a 40°C ata peso constante, e peneiradas por unha peneira de 2mm para separar a terra fina.

3.3. Medición do pH e cálculo das necesidades de cal

O pH do solo pódese medir en auga, en cuio caso denomínase pH actual, e expresa a cantidade de H^+ na solución do solo sen ter en conta os ións unidos o complexo de cambio (H^+ e Al^{3+}). Para medir estes utilízase KCl, medíndose o denominado pH potencial (mide a acidez potencial do solo, onde o K^+ se intercambia no complexo de cambio polos ións acedos).

- Medida da acidez real (pH_{H_2O}): Mediuse nunha suspensión auga:solo en proporción 2.5:1. Para iso pesáronse 10 g de solo seco e peneirado a 2 mm e engadíronse 25 mL de auga destilada nun vaso de precipitados de 100 mL. A continuación axitouse a suspensión suavemente e deixouse en repouso uns 10-20 minutos tras os cales se medíu o pH cun pHímetro con electrodo de vidro, previamente calibrado.
- Medida da acidez potencial (pH_{KCl}): Preparouse unha suspensión de solución de KCl e solo en proporción 2.5:1. Para iso pesáronse 10 g de solo seco e peneirado a 2 mm nun vaso de precipitados de 100 mL e engadíronse 25 mL dunha solución de KCl 1N. A continuación axitouse suavemente varias veces e deixouse en repouso unha hora antes de medir o pH cun pHímetro de electrodo de vidro, previamente calibrado.

Para a determinación das necesidades de cal empregouse o método da solución tamponada (Guitián e Carballas, 1976). Este método consiste en medir o pH do solo nunha solución amortiguadora de 4-nitrofenol máis acetato cálcico, que enmascara o poder tampón natural que presenta o solo. O procedemento é o seguinte:

- Medida do pH en solución amortiguadora: Preparouse a solución amortiguadora con 4 g de 4-nitrofenol e 18 g de acetato cálcico anhidro disoltos en auga destilada. Transferiuse a solución a un matraz aforado e enrasouse a 1 L. Posteriormente axustouse o pH a 7 engadindo unha solución de CaO concentrado e deixouse

repousar ata o día seguinte. Para a medición pesáronse 10 g de solo seco e peneirado a 2 mm nun vaso de precipitados de 100 mL e engadíronselle 2 g de KCl e 25 mL de solución amortiguadora. Axitouose suavemente varias veces e deixouse en repouso ata o día seguinte. A continuación mediuse o pH con electrodo de vidro, previamente calibrado.

Unha vez feitas todas estas medicións, a cantidade de cal necesaria para levar o solo a certo pH calculouse mediante a seguinte fórmula, que expresa o valor (en quintales métricos -Qm-) de CaO por hectárea (Guitián e Carballas, 1976):

$$\text{Cantidade de cal} = 84 * ((\text{pH}_d - \text{pH}_i) / (7.0 - \text{pH}_i)) * (7.0 - \text{pH}_s)$$

pH_d = pH desexado (6.0-6.5)

pH_i = pH do solo medido en KCl (acidez potencial)

pH_s = pH do solo medido en solución amortiguadora

3.4. Ensaio de lixiviación en columnas

A liberación de cobre durante o lixiviado do mesmo e o efecto do encalado neste proceso analizáronse en experimentos en columnas baixo condicións de saturación. O procedemento descríbese a continuación:

Pesáronse 10 g de area lavada (con ácido clorhídrico e auga destilada) e empacétouse na parte inferior dunha columna de plexiglás de 5.3 cm de diámetro. O obxecto desta capa de area é o de favorecer un fluxo uniforme preto do tubo de saída da columna. A continuación, colocouse na columna unha capa de 150 g de solo, en tres fraccións de 40 g cada unha e unha final de 30 g. Tras a adición de cada unha das fraccións, presiónouse suavemente a superficie do solo para favorecer o seu empacquetamento.

Unha vez preparadas as columnas, procedeuse a saturalas con auga destilada dende a parte inferior da columna, permitindo a saída do aire pola parte superior da mesma. Despois de saturado o solo, revertiuse o fluxo e pasouse a suministrar auga destilada pola parte superior da columna mediante unha botella de Mariotte, que permite manter a presión ou carga hidráulica constante, que neste caso foi, para todas as columnas, de 4 cm. A auga que sae das columnas foi recollida nun colector de fraccións. Cada tratamento fíxose con tres repeticións que se mediron simultaneamente tras adaptar o colector de fraccións para esta labor.

Das distintas fraccións recollidas, elixíronse unhas fraccións para a medida do volume lixiviado, o pH, a conductividade eléctrica e a concentración de Cu. Seleccíonouse un tubo de cada tres, comenzando polo segundo para evitar os datos erráticos que adoita ter o primeiro tubo (e dicir, colléronse os tubos 2, 5, 8, e así

sucesivamente). Para a realización da recta patrón utilizáronse matraces de 25 mL nos que se realizaron disolucións dun patrón comercial con auga destilada, resultando en distintas concentracións en ppm. Tras medir estes patróns no aparato de absorción atómica obtemos uns valores de absorbancia que utilizamos para realizar a recta patrón (Figura 3).

A medida do volume lixiviado fíxose en función do seu peso, o pH mediante un pHímetro de electrodo de vidro e a conductividade eléctrica mediante un conductímetro previamente calibrado.

A conductividade hidráulica saturada foi calculada empregando a lei de Darcy:

$$q = K_s \frac{\Delta h}{L}$$

onde q é o fluxo a través da columna, K_s é a conductividade hidráulica saturada, Δh é a carga hidráulica, e L é o espesor da columna de solo.

3.5. Determinación da concentración de Cu

Unha vez pesadas as mostras, procedeuse á medida da concentración de cobre mediante espectrometría de absorción atómica. Este método baséase na atomización da mostra e excitación ó seu estado fundamental mediante unha chama de oxiacetileno e a medición da radiación electromagnética absorbida polos átomos. Ao introducir unha mostra, os electróns dos átomos de cobre son promovidos a orbitais de maior enerxía, absorbendo unha cantidade de enerxía que provén da luz emitida por unha lámpada que emite luz a unha determinada lonxitude de onda. A cantidade de enerxía absorbida mídese nun receptor e é transformada en concentración de Cu mediante unha recta patrón (Figura 3).

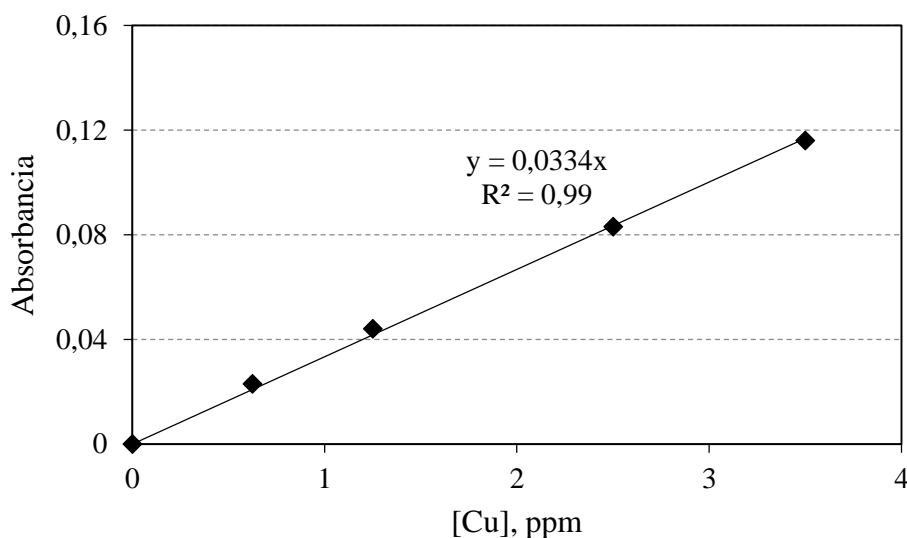


Figura 3: Recta de calibrado da determinación das concentracións de Cu no aparello de absorción atómica.

3.6. Análise estadística

As experiencias en columnas foron realizadas por triplicado. As diferenzas entre medias foron analizadas empregando una análise de varianza dun factor, en no caso de que as diferenzas foran significativas, a comparación entre tratamentos fíxose coa análise post-hoc da diferenza honestamente significativa de Tukey. En tódolos casos, o valor de significación foi $p < 0.05$. O software empregado para análise estadística foi o IBM SPSS statistics v. 22 (IBM Corporation Released, 2013).

4. Resultados e Discusión

Os valores de pH en auga e KCl móstranse na Táboa 2. O pH en auga é superior aos valores típicos dos solos da zona, xa que está próximo á normalidade, o que fai sospeitar que este solo foi encalado antes da mostraxe. De todas maneiras, estableceuse como un valor óptimo de pH neste solo o de 6.5, polo que se procedeu a calcular as necesidades de cal cos valores do pH en KCl e na solución amortiguadora.

Táboa 2: Valores de pH e necesidades de cal do solo.

	Media	Desviación estandar
pH H₂O	6.14	0.046
pH KCl	5.38	0.005
pH solución amortiguadora	5.83	0.015
Necesidades de cal en QmCaO/Ha	67.7	0.886
Necesidades de CaO en g/kg solo	3.1	0.040
Corrección de pureza 92%	3.3	0.043

A cantidade de cal necesaria, para elevar o pH ata 6.5, foi de 67.7 QmCaO/Ha. As unidades da fórmula, masa de CaO por hectárea, teñen un sentido práctico para a aplicación da enmenda caliza no campo. Sen embargo, neste caso foi necesario converter os resultados a masa de Ca por kg de solo, para realizar as mesturas no laboratorio. Esta conversión fíxose considerando unha profundidade de actuación do CaO de 20 cm, que é a profundidade do horizonte de laboreo, e unha densidade aparente do solo de 1.1 g/cm³, que é común neste tipo de solos de cultivo. A cantidade resultante de cal foi de 3.1 g/kg de solo. Finalmente recalculáronse as cantidades tendo en conta que o CaO comercial utilizado certifica unha pureza do 92%, obtendo unha cantidade de 3.3 g de cal a engadir por cada kg de solo.

En vista destes valores, e dos resultados dos ensaios en columna, decidiuse realizar o estudo de outras dúas concentracións de cal superiores á calculada: unha concentración de 14.3 g/kg de solo, e outra de 46.6 g/kg de solo, coas que se pretendeu aportar unha visión moito mais ampla do comportamento do solo ante as enmendas cálcicas.

4.1 Condutividade hidráulica

Na figura 4 amósanse os valores da condutividade hidráulica saturada ao longo do experimento e para os catro tratamentos de cal. Podemos observar que os valores de condutividade hidráulica apenas varían ó longo do experimento, e non se atopan variacións debidas aos tratamentos, o que indica que a estrutura deste solo é bastante estable fronte aos cambios nas condicións químicas do solo que poida producir a adición de cal. Somente na mostra na que se engadiron 46.6 g de CaO obsérvanse uns valores de condutividade hidráulica menores que nos outros tratamentos. As causas deste comportamento non están claras, pero poderían estar relacionadas con cambios na estrutura producidos por grandes doses de cal, por mobilización de compostos orgánicos que a estabilizan.

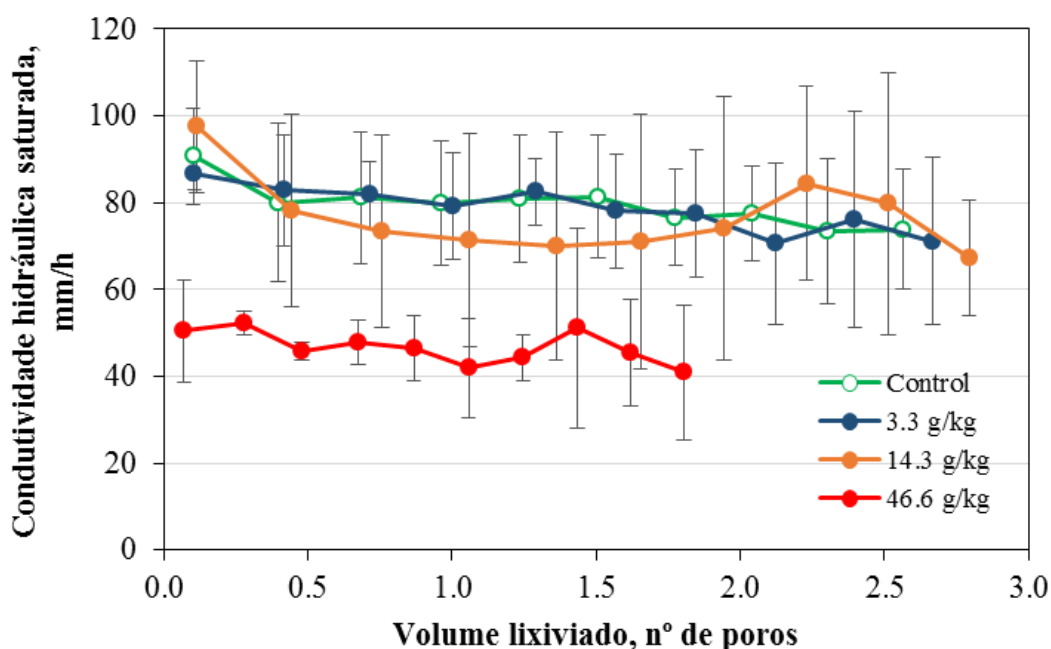


Figura 4: Condutividade hidráulica saturada nas columnas ao longo do experimento e para os distintos tratamentos de cal.

4.2. Condutividade eléctrica

A figura 5 amosa os valores de condutividade eléctrica medida nos lixiviados dos distintos tratamentos. A figura 5A reflexa os datos de condutividade das columnas de control e o tratamento de CaO de 3.3 g/kg solo. Pódese observar que nestes tratamentos, a condutividade experimenta unha subida ó principio do experimento seguida dunha baixada tras lavar o solo con 1 volumen de poros de auga destilada. O aumento inicial é debido a que ao facer a saturación das columnas pola parte inferior, prodúcese a disolución de electrolitos no solo, que suben co fluxo ascendente. Ao revertir o fluxo, lavando a columna de arriba a abaixo, a condutividade nos primeiros lixiviados é baixa e aumenta a medida que baixa a parte da solución na que se concentraron os electrolitos (pódese observar que o máximo de condutividade se da xusto cando pasou pola

columna 1 volume de poros, e dicir, cando se lavaron todos os poros da columna). Logo dese lavado, a condutividade vai descendendo porque a cantidade de electrolitos que queda na columna é menor que ó principio. En xeral, a condutividade eléctrica é maior tras o tratamento de cal que no control, debido ao aumento na concentración de electrolitos que produce a disolución do CaO. As diferenzas existen ata o final do experimento, polo que se deduce que aínda que a cantidade de cal na columna vai diminuindo, non se dissolveu todo ao final do experimento.

A figura 5B representa as concentracións de cal de 14.3 e 46.6 g/kg de solo. Nestes tratamentos, non se produce o descenso da condutividade co tempo, polo que se pode dicir que a gran cantidade de cal misturada co solo non se dissolveu completamente no experimento e a cantidade de electrolitos liberada á solución é moi grande, polo que o lavado non é suficiente para producir un descenso.

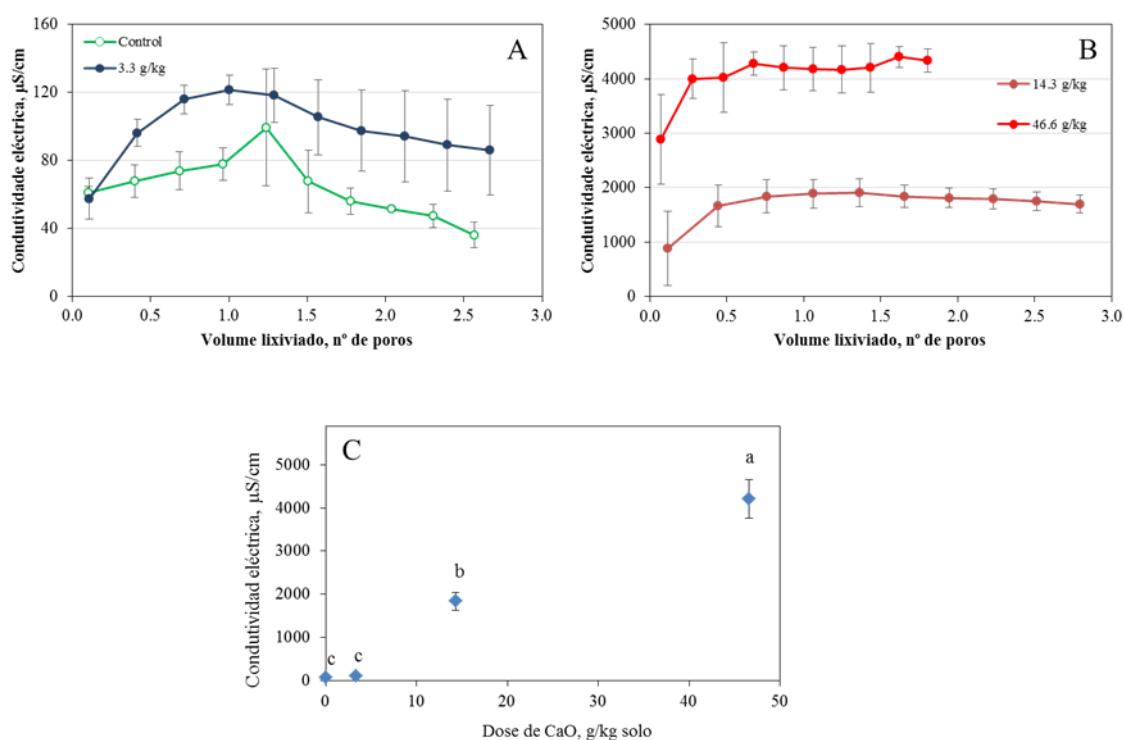


Figura 5: Condutividade eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) do lixiviado en: A) tratamento de control e CaO cunha dose de 3.3 g/kg solo; B) resto de tratamentos con cal; C) valores obtidos tras o lavado do solo con 1.5 volúmenes de poros de auga destilada.

A figura 5C amosa a condutividade eléctrica nos distintos tratamentos despois de que se lavaran as columnas co mesmo volume de auga destilada (1.5 volúmenes de poros). Pódese observar que non hai diferenzas significativas entre o control e a concentración de cal máis baixa, pero a partir de aí hai un aumento significativo da condutividade eléctrica ao aumentar a dose de cal empregada. A condutividade dispárase a partir de doses de cal de 3.3 g/kg, a partires do que a condutividade segue aumentando de forma case lineal coa dose de cal. As grandes concentracións de cal xunto coa súa rápida disolución poden facer que nas columnas con concentracións mais altas se libere unha grande cantidade de electrolitos, resultando nesas condutividades tan elevadas.

4.3 pH

Na figura 6 móstranse os valores de pH medidos nos lixiviados dos distintos tratamentos. Como se pode observar na figura 6A para o control, o pH sofre un lixeiro aumento ao longo do experimento. Isto pode ser debido a que durante o lavado, os H^+ resultantes da disociación da molécula de auga intercámbianse con Ca^+ do complexo de cambio, aumentando o pH da solución ao eliminar H^+ . Na figura 6B pódense ver os valores de pH de todos os tratamentos, incluíndo aqueles con cal. Obsérvase un aumento do pH comparado co control, o que pode ser debido á alta solubilidade do CaO , que produce un aumento moi acusado do pH que, a diferenza do tratamento de control, non descende ao lavar o solo.

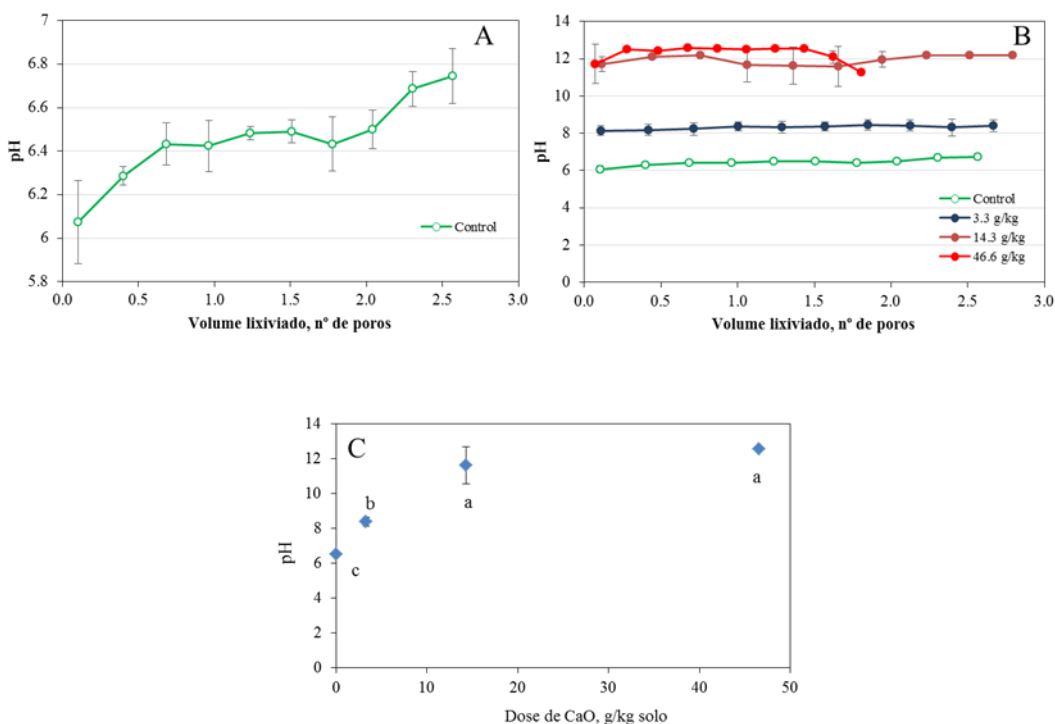


Figura 6: Valores de pH do lixiviado en: A) tratamento de control; B) todos os tratamentos; C) valores obtidos tras o lavado do solo con 1.5 volúmenes de poros de auga destilada.

Na Figura 6C amósanse os datos de pH tras lavar o solo cun volume igual en todos os tratamentos (1.5 volúmenes de poros) para facer unha comparación entre os mesmos. Pódese observar na figura que hai diferenzas significativas entre os pHs das concentracións de cal: unha adición de de 3.3 g/kg aumenta o pH lixeiramente dun valor cercano a 6 a outro lixeiramente por riba de 8, mentres que nas adicións de 14.3 g e 46.6 g o aumento de pH é moito mais acusado chegando a pH 12, un nivel de pH moi alto e perigoso para os organismos do solo. Esta subida de pH pódese explicar coa disociación do CaO en auga e a unión do O^- desprendido cos H^+ da auga, formando aniões OH^- que elevan o pH de forma drástica. A partir de doses de cal por riba dos 14.3 g/kg, o pH non aumenta significativamente, encontrándose o punto de máxima subida de pH entre concentracións de cal de 3.3 e 14.3 g/kg.

Con estes resultados, pódese dicir que, debido á rápida disolución do CaO , as doses superiores á recomendada de aplicación de cal (de 3.3g/kg, para subir o pH do

solo a 6.5) poden resultar nun pH da solución do solo moi elevado e perigoso para os organismos do solo, aínda que este comportamento probablemente se vaia reducindo ao longo dos lavados das precipitacións, axustándose máis os valores de pH requeridos no solo.

4.4 Cobre

Na figura 7 representáanse as concentracións de cobre nos lixivados dos distintos tratamentos. Na Figura 7A pódese observar que a mobilización de cobre con aplicacións de cal baixas aumenta lixeiramente ó longo do experimento, aínda que as diferenzas coas concentracións medidas no control non son significativas, como se amosa na figura 7B. Polo contrario, con aplicacións elevadas de cal, a concentración de Cu é moito máis elevada, aumenta inicialmente e despois sofre un lixeiro descenso. Este aumento está relacionado coa cinética de liberación do Cu, que necesita un tempo para pasar á solución do solo. O descenso posterior débese ao esgotamento do Cu que está en condicións de ser mobilizado cos tratamentos con cal.

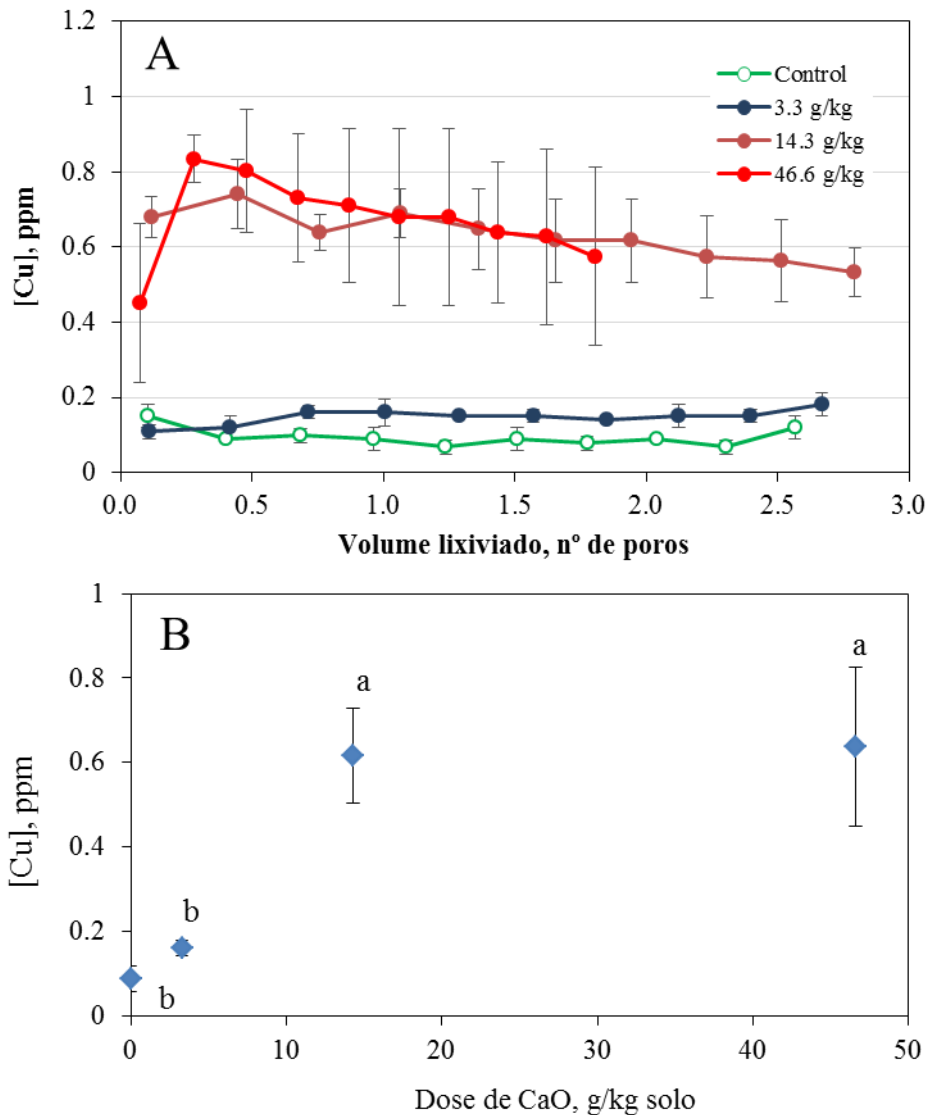


Figura 7: Concentracións de Cu (ppm) do lixiviado en: A) todos os tratamentos; B) valores obtidos tras o lavado do solo con 1.5 volúmenes de poros de auga destilada.

Na figura 7B, observamos que non existen diferenzas significativas entre a mobilización de cobre cunha concentración de cal de 3.3 g/kg e o control. Tampouco hai diferenzas significativas entre os tratamentos de 14.3 e 46.6 g/kg. Sí se aprecia unha gran diferenza significativa entre as concentracións altas e as baixas. Novamente, o punto de maior diferenciación prodúcese entre as concentracións de cal de 3.3 e 14.3 g/kg.

O comportamento da mobilización de Cu parece estar relacionado cos cambios no pH producidos pola disolución de CaO. A aplicación de 3.3 g/kg produce un lixeiro aumento de pH, e tamén das concentracións de Cu, aínda que neste caso as diferenzas non chegan a ser significativas. Nembargantes, o aumento de pH a 12 cando se engaden 14.3 g de CaO por kg de solo produce un aumento da mobilización de Cu. Un aumento posterior da dose de cal a 46.6 g/kg non aumenta máis o pH e tampouco a concentración de Cu mobilizado.

Os mecanismos da mobilización de Cu coa aplicación de cal poden ser dous:

- Un reemplazo no complexo de cambio do Cu por Ca resultante da disolución do CaO, permitindo a liberación do primeiro. Este mecanismo actuaría en todas as aplicacións de cal.
- A disolución de materia orgánica a pH superiores a 9, o que liberaría o Cu asociado á mesma (Pérez Rodríguez, 2015). Este segundo mecanismo produciríase unicamente nas aplicacións de cal máis altas.

5A. Conclusións

Neste estudo, analizouse o efecto da adición dunha emenda correctora do pH na mobilización de cobre nun solo de viñado do Ribeiro con niveis altos de Cu. Para iso fixéronse ensaios en columnas nos que se mediron condutividade hidráulica, pH, condutividade eléctrica e concentración de cobre nos lixiviados de columnas con distintas aplicacións de cal.

As conclusións que se extraen deste traballo son:

- En xeral a condutividade hidráulica saturada non presentou grandes diferencias entre os distintos tratamentos, o que indica unha alta estabilidade estrutural deste solo.
- A condutividade eléctrica dos lixiviados aumentou ao aumentar a dose de cal, debido ó aumento de electrólitos pola rápida disolución de cal. As diferencias entre os tratamentos mantivéronse ata o final do experimento, indicando que non se esgotou toda a emenda cálcica engadida o solo.
- A aplicación de cal aumenta o pH do solo de forma significativa. Este aumento é moi acusado con aplicacións de CaO por riba de 14g/kg, onde o pH pode chegar a valores de 12. Isto débese á rápida disolución do CaO, e pode producir un perxuício para os organismos do solo e diminuír a dispoñibilidade de nutrientes.
- A mobilización do cobre parece estar moi relacionada cos cambios no pH da solución do solo. Namentres que unha aplicación de 3.3g/kg aumenta lixeiramente o pH e tamén a mobilización de cobre, unha aplicación máis elevada, de 14.3g/kg, produce un gran aumento do pH e da mesma maneira unha gran mobilización de cobre. Sen embargo, con aplicacións por riba dos 14g/kg a mobilización de cobre ó igual que o pH non sofren cambios.

Hai que destacar que a dose recomendada de cal neste solo para elevar o pH a 6.5 é de 3.3 g/kg. Con esta aplicación non parece existir risco de mobilización de Cu. Con aplicacións superiores a esta, prodúcese un aumento de pH moi forte que conlevaría a mobilización de certas formas de Cu acumulado tras as aplicacións de fitosanitarios. Tendo isto en conta, un forte encalado cunha dose de 14.3g/kg en condicións controladas de recollida de lixiviados pode ser considerado como un posible método para eliminar altas concentracións de este metal no solo.

5B. Conclusions

In this work, the effect of a soil pH amendment on Cu mobilization in a vineyard soil from the Ribeiro was analyzed. For this purpose, column experiments were performed, in which hydraulic conductivity, pH, electrical conductivity and copper concentration were measured in the leachates collected from the columns after different lime applications.

The conclusions derived from this work are:

In general, saturated hydraulic conductivity did not show differences between treatments, a fact that indicates a high structural stability in this soil.

- The electrical conductivity of the leachates increased as lime application increased, due to the release of electrolytes when lime dissolved. Differences between treatments were maintained until the end of the leaching runs, probably due to the presence of undissolved lime at the end of the experiments.
- Lime applications significantly increased soil pH. The increase was very steep with lime application rates higher than 14g/kg, when pH reached values of 12. This phenomenon is related to the rapid dissolution of CaO, and can result in harmful conditions for soil organisms and a decrease in nutrient availability.
- Copper mobilization seems to be related to changes in soil solution pH. While an application rate of 3.3g/kg increased pH and Cu concentrations slightly, a higher application rate of 14.3g/kg increased pH and Cu concentration dramatically. Nevertheless, a further increase in lime application rates did not increase neither pH nor Cu release.

It must be noted that lime requirements to increase the pH of this soil to 6.5 is 3.3 g/kg. Under these conditions, the risk of Cu mobilization seems to be low. With higher doses, pH of the soil solution can increase strongly, and some forms of Cu accumulated in the soil after fungicide applications can be mobilized. Taking this fact into account, a strong liming operation with an application rate of 14.3g/kg under controlled conditions in which the leachates were collected could be considered as an appropriate method to remove high Cu concentrations from the soil.

6. Bibliografía

- Arduini I.; Godbold D.L.; Onnis A. (1994). Cadmium and copper change root growth and morphology of *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* seedlings. *Physiologia Plantarum* 92: 675-680.
- Besnard, E.; Chenu, C.; Robert, M. (2001). Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in Champagne vineyard soils. *Environmental Pollution* 112: 329-337.
- Brun, L.A.; Maillet, J.; Hinsinger, P.; Pépin, M. (2001). Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution* 111: 293-302.
- Brun, L.A.; Maillet, J.; Richarte, J.; Herrmann, P.; Remy, J.C. (1998). Relationship between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environmental Pollution* 102: 151-161.
- Deluisa, A.; Giandon, P.; Aichner, M.; Bortolami, P.; Bruna, L.; Lupetti, A.; Nardelli, F.; Stringari, G. (1996). Copper pollution in Italian vineyard soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 27: 1537-1548.
- Drouineau, G.; Mazoyer, R. (1962). Contribution á l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols. *Annales agronomiques* 13: 31-53.
- Eleftheriou, E.P.; Karataglis, S. (1989). Ultrastructural and morphological characteristics of cultivated wheat growing on copper-polluted fields. *Botanica Acta* 102: 134-140.
- Fernández Calviño, D.; Garrido-Rodríguez, B., López-Periago, J.E.; Paradelo, M.; Arias-Estévez, M. (2013). Spatial distribution of copper fractions in a vineyard soil. *Land Degradation & Development* 24: 556-563.
- Fernández Calviño, D.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; López-Periago, J.E.; Arias-Estévez, M. (2008a). Copper adsorption in vineyard soils: effect of liming. *Fresenius Environmental Bulletin*, 17: 1621-1626.
- Fernández Calviño, D.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; López-Periago, E.; Arias-Estévez, M. (2008b). Changes in copper content and distribution in young, old and abandoned vineyard acid soils due to land use changes. *Land Degradation & Development* 19: 165-177.
- Flores-Vélez, L.M.; Ducaroir, J.; Jaunet, A.M.; Robert, M. (1996). Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47: 523-532.
- Geoffrion, R. (1975). L'altération des terres à vigne par une longue répétition des traitements à base de cuivre et de soufre. *Phytoma-Défense des végétaux* 267: 14-16.

- Guitián, F.; Carballas, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos*. Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela. 288 pp.
- IBM Corporation Released, 2013. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0. Armonk, NY: IBM Corp.
- Komárek, M.; Cadková, E.; Chrastný, V.; Bordas, F.; Bollinger, J.C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* 36: 138-151.
- Merry, R.H.; Tiller, K.G.; Alston, A.M. (1983). Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils. *Australian Journal of Soil Research* 21: 549-561.
- 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*, pp. 42-45.
- Pérez Rodríguez, P. (2015). *Pluviolavado de cobre tras aplicaciones foliares de formulaciones de uso agrícola*. Tese de Doutoramento. Facultade de Ciencias, Universidade de Vigo, 242 pp.
- Rodríguez Martín, J.A.; Vázquez de la Cueva, A.; Grau Corbí, J.M., López Arias, M. (2007). Factors controlling the spatial variability of copper in topsoils of the Northeastern region of the Iberian Peninsula, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 186: 311-321.
- Shaheen, S.M.; Tsadilas, C.D.; Rinklebe, J. (2015). Immobilization of soil copper using organic and inorganic amendments. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 178: 112-117.
- Varela Vila, I. (2014). *Variabilidad de las propiedades generales y elementos extraíbles de un suelo de viñedo en la Denominación de Origen Ribeiro*. Trabajo de Fin de Mestrado. Facultade de Ciencias, Universidade da Coruña, 66 pp.