



Artículo ACE. Revista de enología

Contenido de cobre en suelos de viñedo ecológicos en denominaciones de origen catalanas

Lluís Giralt Vidal¹, Elisabet Perna Armengol¹, Carme Masqué Tell¹, Jordi Carbonell Galimany¹, Josep Valiente Masdeu¹, Ester Calaf Vidales¹, Lorea Fernández de Larrinoa Arriola², Lluís Serra Antolí³, Xoan Elorduy Vidal¹.

¹ Institut Català de la Vinya i el Vi (INCAVI)

² Universitat Rovira Virgili

³ Enginyer tècnic agrícola

Introducción

El cobre (CU) es un elemento esencial para el desarrollo de las plantas que lo asimilan en pequeñas concentraciones, siendo catalogado como un microelemento en la fertilización. En la naturaleza el Cu se presenta en forma de azufre, óxidos y carbonatos. Se encuentra principalmente en minerales como Cuprita, Malaquita, Atzurita, Calcopirita y Bornita. La distribución entre los componentes del suelo puede verse considerablemente influenciada por la presencia de materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn. En la mayoría de suelos minerales, el Cu suele estar combinado en forma de complejos arcilla-metal-orgánico, ya que en este tipo de suelo la materia orgánica está íntimamente ligada a las arcillas. Diferentes proyectos han estudiado los valores de los niveles de base y referencia de oligoelementos en los suelos, entre ellos el Cu. Concretamente la agencia de residuos de Cataluña en muestras realizadas en suelos naturales (suelos dedicados a prados, pastos y tierras forestales), la concentración media de Cu es de 22 mg/kg, con un mínimo de 1 mg/kg y un máximo de 330 mg/kg (de Pablo J. et al. 2004). En Francia, las medidas llevadas a cabo muestran una concentración media de 20 mg/kg de Cu, también con una fuerte variabilidad (Kabata-Pendias et Pendias, 1992, Vulkan et al., 2000).

Además del origen mineral del Cu, varias fuentes antropogénicas pueden aumentar la concentración en el suelo pudiendo causar situaciones de riesgo contaminante, estas fuentes son principalmente de fertilizantes agrícolas, fungicidas y bactericidas, los lodos procedentes de los residuos municipales y las emisiones industriales de la industria metalúrgica y de la combustión de carbón (de Pablo J. et al. 2004). Diferentes trabajos demuestran la importancia de este problema en el viñedo causado por la aplicación periódica de sales de Cu, encontrando mayores concentraciones de Cu en contraste con otros cultivos (Ballabio C. et al. 2018, D. Fernandez Calviño 2018, Marin A. ET Al. 2000).

Desde el inicio de la llegada del mildiu de la vid (Plasmopara Viticola Berl. y Toni) a Europa a finales del siglo XIX, el control se ha llevado a cabo con compuestos de cobre debido a su capacidad fungicida. El uso de las sales de Cu comenzó con el caldo de bordelés (sulfato de cobre neutralizado con cal) y, con diferentes fórmulas, se han utilizado hasta hoy. Actualmente están autorizados en su aplicación contra el mildiu de la vid: hidróxido de Cu, oxiclورو de Cu, óxido cuproso y sulfato de cobre (Registro de fitosanitarios productos, MAPAMA).

El cobre aplicado al viñedo termina principalmente en el suelo y, una vez allí, se puede acumular asociándose a diferentes componentes del suelo, transfiriéndose a las aguas circundantes, transportándose asociado a sedimentos generados por fenómenos de erosión y/o afectando a los microorganismos del suelo. (Fernández Calviño D. et al. 2018). Las altas concentraciones de Cu sobre el terreno pueden causar problemas de fitotoxicidad o tener un impacto negativo en la



sostenibilidad del sistema agrario por efectos en las comunidades microbianas y otros organismos como las lombrices de tierra. Estos efectos están condicionados por las características del suelo, especialmente por el pH y la textura del suelo y la concentración de carbono orgánico (Fernández Calviño D. et al. 2018). Los valores de concentración de Cu en el suelo son 100 mg/kg como umbral por encima del cual se considera necesaria una evaluación de la zona, y las concentraciones superiores a 150 mg/kg indican un riesgo ecológico. Numerosos científicos indican concentraciones inferiores a 100 mg/kg como suelos no contaminados (Ballabio C. et al. 2018)

La normativa europea de viticultura ecológica permite el uso de compuestos de Cu (Reglamento CE 967/2008), su origen mineral permite que se incluyan en los criterios de viticultura orgánica, sin embargo, las regulaciones genéricas para el uso de productos fitosanitarios incluyen restricciones en las dosis de Cu a aplicar, motivadas por los efectos contaminantes de la Cu en el suelo y su poca solubilidad que lo convierten en un elemento muy móvil, así como los posibles efectos del Cu en la salud del aplicador.

La mayor restricción de la dosis anual de los tratamientos con Cu, en condiciones de fuerte presencia de mildiu, puede plantear un problema muy importante en su control, debido a la falta de alternativas efectivas en la agricultura ecológica. Ante esta situación INCAVI, en colaboración con otras empresas del sector y otros centros de investigación, ha iniciado diferentes trabajos con el objetivo de estudiar los factores de la reducción de la dosis y/o el número de tratamientos de Cu en el viñedo como el estudio de la permanencia del Cu en la vegetación después del tratamiento (Giralt, Ll. et al 2014), el estudio de la eficacia de los productos de origen biológico en el control de Mildiu (Proyecto Interreg Poctefa Palvip 2018-2020).

En consonancia con esta línea de trabajo se consideró muy oportuno conocer cuál es la situación real de concentración de Cu en los suelos vitivinícolas de Cataluña para poder evaluar su potencial contaminación tras un siglo de tratamientos y anticipar posibles efectos nocivos presentes y futuros.

La financiación de este proyecto ha sido a través de las subvenciones establecidas en el anuncio publicado por el Departament d'Agricultura Ramaderia Pesca i Alimentació de la Generalitat de Catalunya: subvenciones para fomentar la investigación aplicada en materia de producción Agricultura ecológica.

Objetivos

Se ha trabajado sobre el objetivo general de obtener información real del nivel de concentración de Cu de los suelos de vid debido a los tratamientos de los compuestos de Cu en el control del mildiu la vid. También se han recopilado datos sobre las condiciones agronómicas de las parcelas de muestra para poder analizar la importancia de los diferentes factores que pueden afectar a los niveles de Cu en el suelo. Para lograr este objetivo global, se especifican tres de ellos:

- Cuantificar la concentración de Cu en el suelo de parcelas vitícolas en cultivo ecológico, en todas las denominaciones de origen vitivinícolas catalanes.
- Relacionar las concentraciones de Cu en el suelo con la historia agronómica de cada parcela, especialmente con las aplicaciones de las sales de Cu.
- Relacionar las concentraciones de Cu en el suelo con las características edafoclimáticas de las parcelas, especialmente con factores que pueden afectarla, como los niveles de materia orgánica del suelo, la textura, el pH o el régimen hídrico como factores de solubilidad, lixiviación y lavado.



Acciones realizadas / metodología

– Elección de los puntos de muestreo

Las muestras se distribuyen en las diferentes denominaciones de origen vitivinícolas de Cataluña. Se ha trabajado en todas las DO vitivinícolas catalanas con el objetivo de poder dar un resultado representativo. El número de muestras por DO es mayor dependiendo de la superficie de viñedo y de las subzonas que incluyen (como es el caso de los Costers del Segre que tiene subzonas muy diferentes).

A principios de febrero comienza el muestreo del suelo. La elección de parcelas y el contacto con los viticultores se lleva a cabo en colaboración con diferentes agentes del sector: técnicos de las denominaciones de origen vitivinícolas, ADV, empresas vitivinícolas, etc.

Se priorizan las parcelas en cultivo ecológico, con el uso de las sales de Cu como elementos de protección prácticamente exclusivos contra el mildiu.

– Muestreo

Las muestras se obtienen en las mismas condiciones en busca de las zonas de concentración potencialmente más altas:

- Punto de recogida: en la hilera de las vides, entre cepa y cepa. Se considera que en esta área el suelo se laboreo menos y/o a menos profundidad, por lo tanto el Cu que podría ser aportado en la superficie por los tratamientos se distribuirá menos en el suelo o será menos incorporado en zonas más profundas.
- Profundidad de la muestra entre 0 y 20 cm. Varias obras muestran que la presencia de Cu se reduce a medida que el suelo se profundiza, por lo tanto, la tierra superficial se recoge buscando el área donde puede ocurrir la mayor concentración.
- Se recoge con una barrena manual y toma tierra de 10 a 20 cm., antes de recoger la muestra se retiran los restos de las plantas que puedan haber en superficie.
- Para cada parcela elegida se hacen 8 agujeros (4 en dos filas), separados por unos 5m.
- De cada uno de los agujeros se toman alrededor de 100 gramos de tierra. Todas las tierras recogidas se colocan en una bolsa debidamente identificada para ser transportada en el laboratorio.

Se ha creado una ficha para recopilar información de las parcelas con los apartados siguientes:

- Datos de la parcela (ubicación y datos agrícolas).
- En cas de viñedo joven (cultivo anterior y años entre arranque y plantación).
- Estrategia antimildiu aplicada.
- Gestión del suelo (labrado, cubierta vegetal...)
- Estado del suelo en la línea de las cepas en el momento del muestreo.
- Erosión (pendiente, fenómenos de erosión)
- Fertilización (química, orgánica o lodos de depuradora)
- Agua (riego o fertiirrigación).
- Especies vegetales presentes.

– Puesta a punto de metodología y análisis de muestras



En el laboratorio de suelos de INCAVI ubicado en la estación enológica de Reus se han puesto a punto las metodologías y la infraestructura necesaria para la realización de los análisis de la concentración de Cu:

- Extracción de Cu biodisponible con EDTA. Es el Cu que se acomplejan con la materia orgánica y la arcilla especialmente.

- Extracción de Cu total con agua regia. Determina el conjunto de cobre bioasimilable, biodisponible, y el que se encuentra enlazado a estructuras cristalinas de óxidos, carbonatos, etc.

También se han analizado los parámetros físico-químicos del suelo que pueden tener incidencia en la concentración de Cu y su evolución.

- Textura
- Materia orgánica
- pH
- Carbonatos totales
- Cal activa
- Capacidad de intercambio catiónico

Resultados

- Numero de muestras:

Durante la realización del proyecto (de febrero a octubre de 2019) se han recogido un total de 98 muestras distribuidas de la siguiente manera:

Denominación de origen	Núm. muestras
Penedès	14
Tarragona	12
Terra Alta	14
Montsant	6
Pla de Bages	8
Priorat	10
Conca de Barberà	8
Empordà	7
Costers del Segre	12
Alella	4

Tabla 1. Muestras recogidas por denominación de origen.

- Parámetros edáficos generales.

A fecha de hoy se han realizado los análisis de los parámetros que definen las principales características de los suelos vitícolas en un total de 95 muestras. Los resultados medios para DO exponen en la siguiente tabla:



DO	pH	materia orgànica %	Calç activa %	Textura		
				Arena %	Argila %	Llim %
Penedès	8,42	1,39	15,75	43	29	28
Tarragona	8,38	1,12	17,00	53	19	29
Terra Alta	8,59	0,90	16,36	37	31	33
Montsant	8,54	0,61	11,17	49	22	29
Pla de Bages	8,50	0,88	13,63	42	24	34
Priorat	7,23	0,58	5,94	64	15	21
Conca de Barberà	8,19	0,77	14,44	27,14	27,45	45,42
Empordà	6,48	1,24	23,21	56	14	30
Costers del Segre	8,41	1,54	5,92	25	31	44
Alella	8,08	2,36	19,90	62,31	21,61	22,39

Tabla 2. Resultados medios de los parámetros edáficos generales de las muestras por denominación de origen vitivinícola.

Estas medias nos dan una idea global de las características de las muestras que se han recogido. La variabilidad de los suelos en Cataluña y en el propio territorio de las DO es muy grande.

Entre los factores que, a priori, tienen más incidencia en la concentración y la dinámica del Cu en el suelo destaca el pH. En este caso observamos como hay dos DO en que los valores se diferencian del resto por ser menos básicos: Empordà (pH medio 6,48) y Priorat (pH medio 7,23), tal como se puede ver en el gráfico 1 .

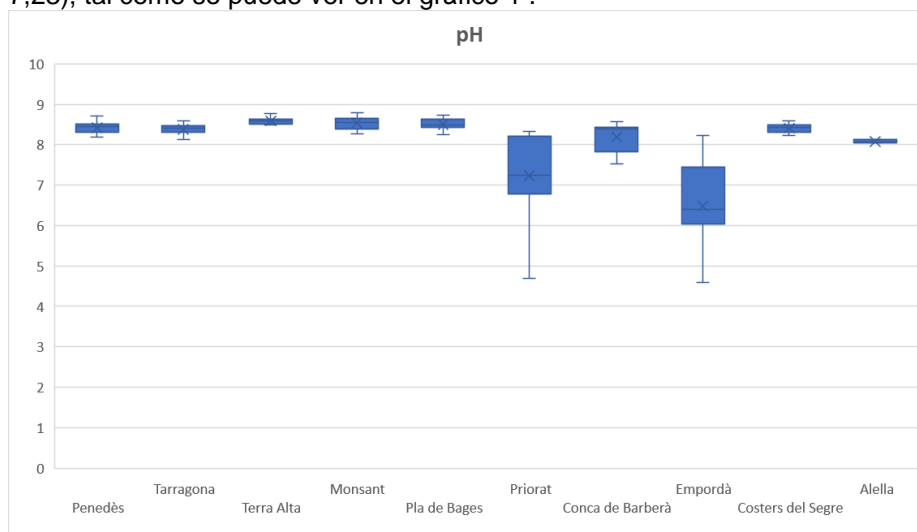


Gráfico 1. Distribución del pH de las muestras recogidas por denominación de origen vitivinícola.

A pesar de la diversidad de los suelos dentro de cada DO, estos datos permiten diferenciar estas dos como las zonas donde la situación puede ser más problemática, ya que en suelos ácidos es donde el Cu tiene mejores condiciones para ser bioasimilable por la planta, con riesgo de fitotoxicidad.



El otro parametro Importante es la presencia de arcilla en la composiciones del suelo. En el siguiente gráfico se puede ver que hay una gran variabilidad interna en las muestras recogidas en cada DO.

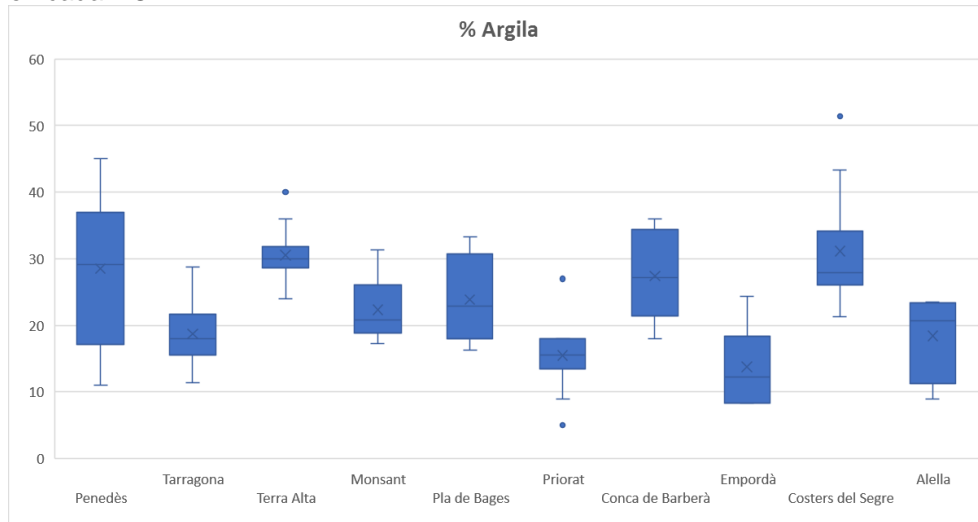


Gráfico 2. Distribución del % de arcilla de las muestras recogidas por denominación de origen vitivinícola.

Sin haber ninguna significancia estadística, se puede destacar Priorat, Empordà y Tarragona por menor concentración y Terra Alta para estar la mayoría de sus muestras en la parte alta en concentración de arcilla.

La concentración de materia orgánica también tiene mucha importancia en la concentración y dinámica del Cu en el suelo. Globalmente se confirman los bajos porcentajes de materia orgánica en los viñedos de Cataluña. El siguiente gráfico permite observar los niveles detectados:

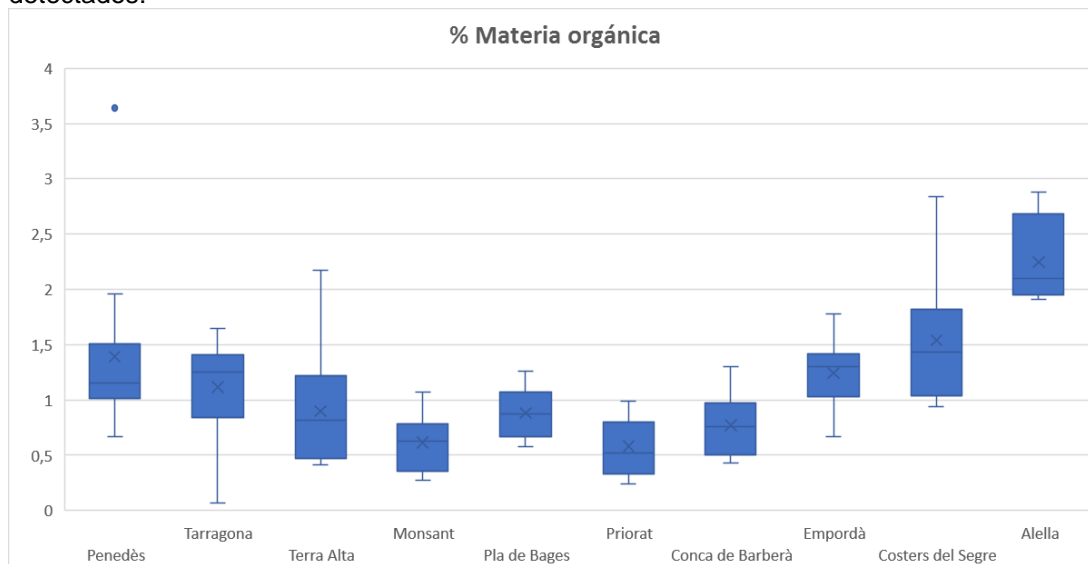


Gráfico 3. Distribución del % de materia orgánica de las muestras recogidas por denominación de origen vitivinícola.

Aunque se ven ciertas tendencias, se considera que los valores medios son similares.



– Concentració de Cu.

- Cu total

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en los análisis:

Cu total (mg/kg)	Penedès	Tarragona	Terra Alta	Montsant	Pla de Bages	Priorat	Conca de Barberà	Empordà	Costers del Segre	Alella
Mitjana	99,3	61,2	23,4	22,7	54,2	52,6	53,1	78,4	62,3	71,3
SD	27,8	27,8	19,7	24,8	27,6	20,5	43,7	68,4	42,0	61,2
màxim	146,3	108,3	48,1	51,4	107,8	77,6	136,6	191,2	112,9	114,6
mínim	61,8	26,8	4,4	8,4	31,8	17,9	13,0	12,8	11,9	28,0
M (% mostres > 100 mg/kg)	54,5	18,2	0	0	16,7	0	14,3	20	20,0	50,0
M (% mostres > 150 mg/kg)	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0
Nº mostres	11	9	7	3	6	9	7	5	5	2

Tabla 3. Cobre total (mg/kg) de las muestras de las diferentes denominaciones de origen vitivinícolas de Catalunya.

En la tabla 3 se exponen las medias de la concentración de Cu total del conjunto de muestras analizadas de cada DO. Se expone también la desviación estándar de cada media, que muestra una variabilidad de los resultados. Esta variabilidad es esperada ya que la presencia de Cu en el suelo depende de numerosos factores y muy variables: la presencia natural de Cu según su composición mineral, la diferente aportación realizada por el viticultor, la presencia de materia orgánica, el nivel de erosión superficial, etc. Para subrayar esta variabilidad se indican los valores máximos y mínimos en cada DO. A partir de una concentración superior a 150 mg/kg se considera que pueden iniciarse alteraciones en el equilibrio natural del suelo. Por este motivo se expone el porcentaje de muestras que superan este valor en cada DO. Así mismo, para poder valorar la situación de forma preventiva, se calcula el porcentaje de muestras que superan la concentración de 100 mg/kg de Cu.

Estos últimos datos permiten observar la incidencia de la problemática en el territorio estudiado. Por los resultados obtenidos podemos diferenciar tres grupos: en primer lugar el Penedès en que las muestras que superan los 100 mg/kg es del 54%, seguido de la DO Alella con un 50%, un tercer grupo las DO de Tarragona, Pla de Bages, Conca de Barberà, Empordà y Costers del Segre, donde el porcentaje de muestras superiores a 100mg/kg de Cu están entre 15 y 20%, y finalmente les DO de Terra Alta, Montsant i Priorat en las que no se detecta ningún suelo con concentración superior a 100 mg/kg.

Para resumir la intensidad de la presencia de Cu en el suelo de viña, se observa la media de Cu total que en las muestras del Penedès, con un nivel medio de 99 mg/kg, está por debajo de las referencias. En el otro extremo las medias de Montsant (22,7 mg/kg) y Terra Alta (23,4 mg/kg), tienen niveles muy bajos. El siguiente gráfico muestra la distribución de los resultados obtenidos en las diferentes DO:

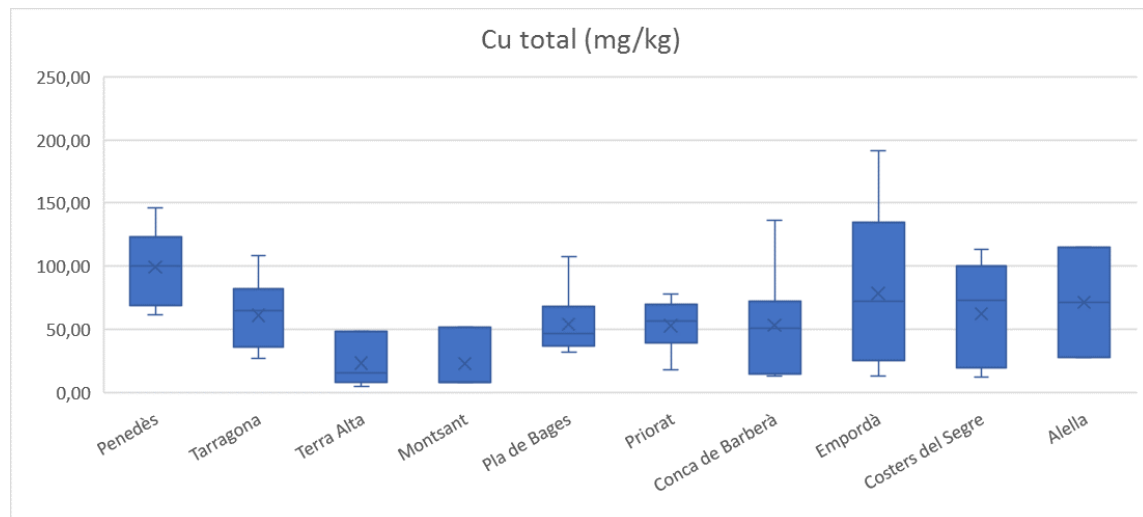


Gráfico 4. Distribución de los resultados de concentración de Cu total (mg/kg) de las muestras recogidas por denominación de origen vitivinícola

Se puede observar la alta variabilidad entre los resultados y también como el conjunto de datos del Penedès se encuentra en su conjunto en un nivel más alto que el resto de Denominaciones de origen.

Esta situación se puede explicar por la diferente aportación de Cu que, según la intensidad de las condiciones que favorecen el desarrollo del mildiu, son más o menos habituales e intensas.

- Cu biodisponible

Recordemos que se define como el Cu que se acompleja con la materia orgánica y la arcilla especialmente, y por tanto, está con más disposición de pasar a ser asimilable por la planta.

Los resultados de los análisis se muestran en el siguiente cuadro resumen:

Cu biodisponible (mg/kg)	Penedès	Tarragona	Terra Alta	Montsant	Pla de Bages	Priorat	Conca de Barberà	Empordà	Costers del Segre	Alella
Mitjana	28,0	17,8	6,1	8,1	18,5	16,6	11,6	32,8	14,5	25,9
SD	10,5	5,8	2,5	7,9	16,6	9,6	7,7	20,0	8,2	22,8
màxim	54,2	26,8	8,9	21,6	49,7	29,8	24,5	61,9	26,7	42,0
mínim	17,1	8,1	2,8	1,3	4,2	1,8	3,5	9,1	1,4	9,8
Nº mostres	11	9	6	5	6	9	7	6	9	2

Tabla 4. Cobre biodisponible (mg/kg) de las muestras de las diferentes denominaciones de origen vitivinícolas.

En este caso no se dispone de un nivel de referencia para valorar el riesgo de efectos negativos de los diferentes niveles de concentración. En todo caso los resultados muestran una relación positiva entre el nivel de Cu biodisponible y el Cu total.

En el gráfico 5 se hace una correlación entre las concentraciones de Cu total y de Cu biodisponible de las muestras analizadas.

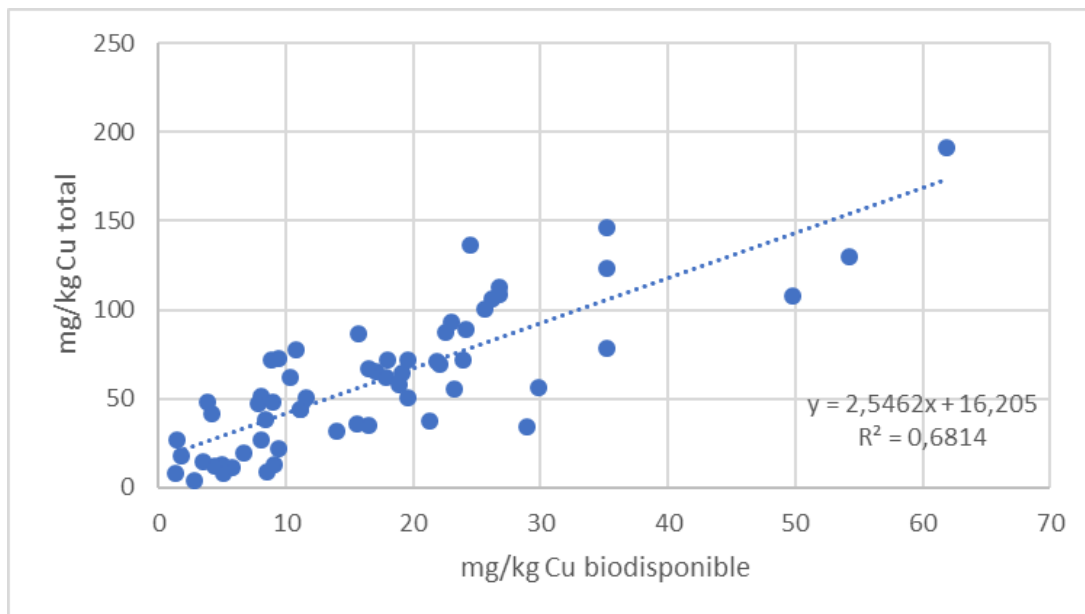
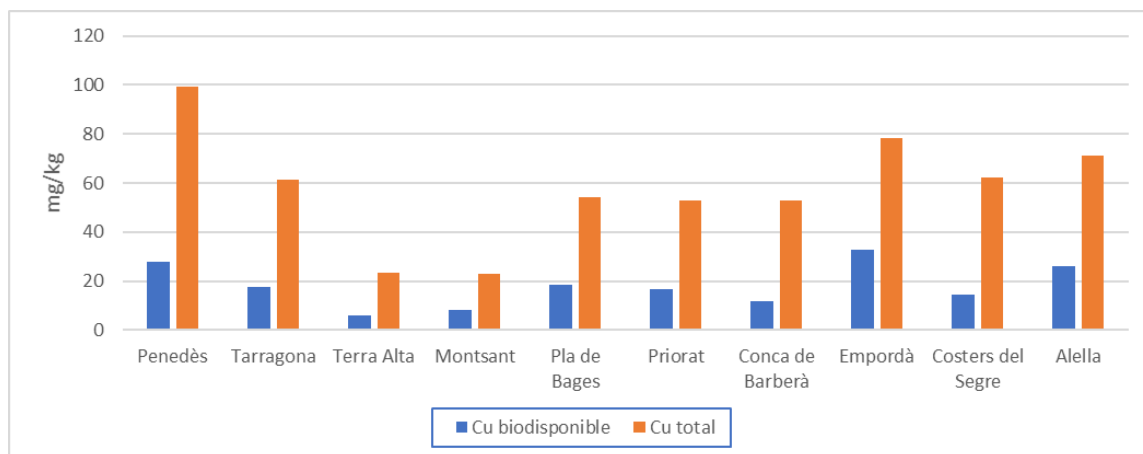


Gráfico 5. Correlación entre las concentraciones de Cu total y de Cu biodisponible de las muestras analizadas.

El nivel de correlación se discreto, pero se observa una tendencia positiva de forma global de la relación entre las dos concentraciones.

Por lo tanto, los niveles de Cu biodisponible van relacionados con el nivel de Cu total, tal como se ve en el gráfico 6:



vitivinícolas.

Los datos obtenidos en este trabajo muestran unas tendencias importantes, pero que si se considera de interés, será necesario ampliar los trabajos a fin de darles significancia estadística.

Conclusiones

- La concentración de Cu en los suelos en los viñedos estudiadas, está por debajo de los valores que se consideran de riesgo de contaminación. En la mayor parte de zonas, la concentración de Cu está muy por debajo de estos valores.
- Se puede considerar que las zonas vitícolas catalanas que tienen menos presión de ataques de mildiu tienen unas concentraciones inferiores de Cu en el suelo, que aquellas en las que el control debe ser más intenso.
- Gracias al proyecto que ha permitido la puesta a punto y la práctica de la metodología de trabajo, se dará continuidad a esta línea de investigación con el fin de ampliar y reforzar las conclusiones.

Bibliografía consultada:

- Anatole-Monnier L. Effets de la contamination cuprique des sols viticoles sur la sensibilité de la vigne à un cortège de bio-agresseurs. *Écologie, Environnement*. Université de Bordeaux, 2014.
- Baize D., Saby N., Le Cuivre Extrait a l'EDTA dans les sols de France. *Etude Gset. Des sols*. 2006, 13 (4), 259-268.
- Ballabio C., Panagos P., Lugato E., Huang J.H., Orgiazzi A., Jones A. Fernández-Ugalde O, Borrelli P., Montanarella L. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Science of the Total Environment* 636 (2018) 282–298
- Chen M., Q Ma L. Comparison of three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. 2001, 65, 491-499.
- Fernandez Calviño D., Novoa J.C., Arias M. El cobre en suelos de viñedo del noroeste de la Península Ibérica. 2018. *Servizo de Publicacións da Universidade de Vigo*.
- Fernández de Larrinoa Arriola L. Determinación de Cobre en tierras de viñedo ecológico de denominación de origen de Cataluña. Trabajo de fin de grado. *Universitat Rovira Virgili, Tarragona*. 2019.
- Giralt Ll., Reyes J., Subiròs X., Calaf E., Domingo C., Garcia J., Puig A., Minguez S., Nolla J.M. 2014. Estudio sobre la resistencia al lavado de diferentes formulaciones de cobre en aplicaciones en vid. *Enoviticultura* nº 27, pàg 34-45.
- De Pablo, J.; Martí, V.; Martínez, X. i Rovira, M., 2004. Determinació dels nivells de fons i de referència d'elements traça als sòls de Catalunya, CTM, Centre Tecnològic.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, 365p.
- Marín A., Alonso-Martirena J.L., Andrades M., Pizarro C. 2000. Contenido de metales pesados en suelos de viñedo de la D.O.Ca. Rioja. *Edafología*. Volumen 7-3. Septiembre. pág 351-357.
- Petit A., Copper in vineyards. *EcoSostenibleWine*. 2016 November 4th – Vilafranca del Penedès.
- Proyecto INTERREG POCTEFA, PALVIP 2018-2020. <https://palvip.univ-perp.fr/>



INCAVI

Institut Català de la Vinya i el Vi

Plaça Àgora, 2-3
08720 Vilafranca del Penedès
Tel. +34 93 890 02 11
Fax +34 93 817 59 79

Registro de productos fitosanitarios, MAPAMA.

<https://www.mapa.gob.es/es/agricultura/temas/sanidad-vegetal/productos-fitosanitarios/registro/menu.asp>

Reglamento (CE) No 967/2008 del consejo de 29 de septiembre de 2008 por el que se modifica el Reglamento (CE) no 834/2007 sobre producción y etiquetado de los productos ecológicos

Sastre J., Sahuquillo, A., Vidal M., Rauret G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in Environmental Samples: Microwave-Assisted Total Digestion versus Aqua Regia and Nitric Acid Extraction. Anal. Chim. Acta 2002, 462 (1), 59-72.

Vulkan R., Zhao F.J., Barbosa-Jefferson V., Preston S., Paton G.I., McGrath S.P., 2000. Copper speciation and impacts on bacterial biosensors in the pore water of coppercontaminated soils. Environmental Science and Technology, 34, 5115-5121