

Estudo do comportamento do Cu em solos de vinha

Study on the behavior of Cu in vineyard soils

Maria R. Santos¹, Pedro Pato¹, Ruth Pereira^{2,3}, Carla Patinha¹ & Anabela Cachada^{4,5,*}

¹ Geobiotec & Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

² GreenUPorto – Centro de Investigação em Produção Agroalimentar Sustentável, Vairão, Portugal

³ Departamento de Biologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal

⁴ CIIMAR, Matosinhos, Portugal

⁵ Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal

(*E-mail: acachada@fc.up.pt)

<https://doi.org/10.19084/rca.38877>

Recebido/received: 2024.08.31

Aceite/accepted: 2024.10.25

RESUMO

A viticultura é uma atividade económica de grande relevância e um legado cultural em muitas regiões do mundo. Questões ambientais, interesses económicos, preocupações dos consumidores e segurança alimentar têm despertado o interesse dos viticultores em converter as vinhas para o modo de produção biológico (MPB). No entanto, as vantagens da agricultura biológica, tanto ambientais como económicas, ainda são alvo de debate, especialmente devido à elevada quantidade de cobre (Cu) utilizada. O uso de fungicidas à base de Cu ao longo dos séculos resultou na acumulação deste elemento nos solos. Na Região do Douro, além da existência de vinhas muito antigas, observa-se um número crescente em MPB, tornando a contaminação dos solos por Cu uma preocupação. Assim, este estudo tem como objetivo avaliar o destino e o comportamento do Cu em solos de vinha com diferentes propriedades físico-químicas e sob diferentes práticas de gestão. Os resultados permitiram concluir que, em todos os locais estudados, os níveis de Cu observados foram superiores aos dos solos florestais adjacentes, sendo que as vinhas em MPB apresentaram níveis mais elevados do que as restantes. Verificou-se que as fases suporte do Cu são semelhantes nas três vinhas estudadas, sendo a fração residual a mais representativa.

Palavras-chave: Região Demarcada do Douro, Extração Química Seletiva, Mobilidade, Modo de Produção Biológico.

ABSTRACT

Viticulture is an economically significant activity and a cultural legacy in many regions of the world. Environmental issues, economic interests, consumer concerns, and food safety have sparked the interest of winegrowers in converting vineyards to organic production (OP). However, the advantages of organic farming, both environmental and economic, remain a topic of debate, particularly due to the high amount of copper (Cu) used. The use of copper-based fungicides over centuries has resulted in the accumulation of this element in soils. In the Douro Region, in addition to the existence of very old vineyards, there is a growing number of vineyards in OP, making soil contamination by Cu a concern. Thus, this study aims to evaluate the fate and behavior of Cu in vineyard soils with different physicochemical properties and under different management practices. The results showed that, in all studied locations, the observed Cu levels were higher than those of the adjacent forest soils, and the vineyards in OP presented significantly higher levels than the others. It was found that the Cu retention phases are similar in the three studied vineyards, with the residual fraction being the most representative.

Keywords: Douro Demarcated Region, Selective Chemical Extraction, Mobility, Organic Production Mode.

INTRODUÇÃO

O solo é um recurso não renovável que fornece serviços fundamentais para a sustentação da vida na Terra. Por essa razão, a sua proteção é imperativa. A agricultura, embora essencial, é uma das atividades que mais contribuem para a degradação do solo, principalmente devido ao uso de fertilizantes, pesticidas e outras práticas intensivas. Os solos das vinhas podem ser particularmente afetados pela contaminação devido ao uso secular de produtos fitofarmacêuticos à base de Cu para prevenir doenças como o míldio. Embora muitas substâncias ativas sintéticas tenham sido descobertas nas últimas décadas, substâncias baseadas em cobre continuam a ser amplamente utilizadas devido às suas diversas vantagens e à falta de alternativas, especialmente na viticultura biológica. Isto torna a viticultura um dos usos do solo com maiores teores deste metal (Ballabio *et al.*, 2018). A sua acumulação no solo representa, portanto, um dos principais problemas do uso de fungicidas à base de Cu, o que pode ter efeitos adversos para o ambiente e a saúde humana

A acumulação de Cu nos solos, assim como os impactos negativos nos organismos e nos ecossistemas circundantes da vinha, embora esperados, não podem ser avaliados apenas com base nas aplicações de Cu. As propriedades do solo são fundamentais para modelar a toxicidade e a mobilidade do Cu (Komárek *et al.*, 2010). A contaminação dos solos por Cu é particularmente preocupante na região do Douro, devido ao uso prolongado de fungicidas à base de Cu e ao número crescente de vinhas em modo de produção biológica, podendo levar a um aumento da concentração total e, também, da sua fração móvel. Considerando a importância económica e ecológica das paisagens durienses, é crucial estudar o comportamento deste contaminante nesses solos. Assim, este estudo tem como objetivo avaliar o destino e o comportamento do Cu em solos de vinha com diferentes propriedades e sob distintas práticas de gestão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

O estudo foi conduzido em três quintas localizadas na Região Demarcada do Douro (Figura 1a),

estando duas delas em modo de produção integrada (MPI) – a Quinta dos Aciprestes e a Quinta do Casal da Granja – e a outra sob modo de produção biológica (MPB), a Quinta do Síbio. Em cada quinta, foi selecionado um talhão com vinhas de aproximadamente 15 anos e, dependendo do seu tamanho, foram recolhidas entre 12 e 16 amostras de superfície (0-15 cm) (Figura 1b). Na quinta em MPB, foram também recolhidas 12 amostras numa área de vinha abandonada há algumas décadas (QS18-QS29; Figura 1b). Além disso, amostras de solos florestais, sem influência da viticultura, foram recolhidas nas proximidades das quintas, com a finalidade de avaliar o fundo geológico. Assim, com base na carta geológica, foram definidas duas áreas de amostragem: uma onde foram recolhidos solos de referência para a Quinta dos Aciprestes e Granja (Ref. G-A) e outra para a Quinta do Síbio (Ref. Síbio).

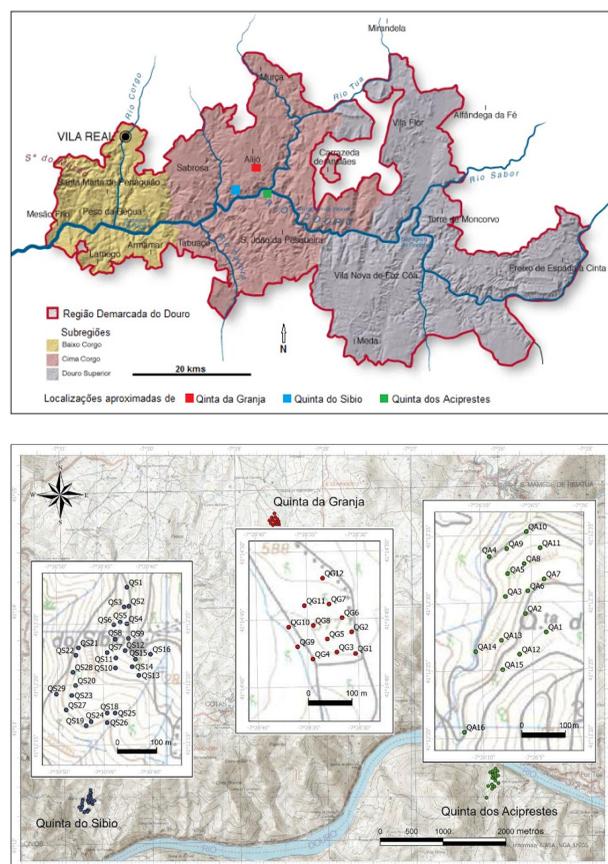


Figura 1 - a) Delimitação da Região Demarcada do Douro e localização das três quintas; **b)** Adaptação da carta militar de Portugal Continental- 10-D Alijó, com a localização geográfica dos pontos de amostragem da Quinta do Síbio (pontos azuis), Granja (pontos vermelhos) e Aciprestes (pontos verdes).

Caracterização físico-química dos solos das vinhas

Após secagem e peneiramento das amostras a 2 mm, foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos: pH em suspensão solo-líquido (H₂O e KCl) na proporção de 1:5 (v/v), conforme o protocolo ISO 10390:2005; condutividade elétrica na suspensão solo-água utilizada para do pH do solo em H₂O, após 24 horas de repouso; e teor de matéria orgânica (MO) por calcinação a 430°C durante 16 horas, de acordo com Schumacher (2002).

Os teores pseudo-totais de 24 metais e metaloides foram determinados por Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) após digestão em bloco de aquecimento com uma mistura de HNO₃: HCl (3:1), seguindo o método 3051A da USEPA.

Extração Química sequencial (EQS) o Cu nos solos das vinhas

Para a determinação dos metais presentes nas diferentes frações dos solos, foi utilizado o método de extração química sequencial proposto pelo Community Bureau of Reference (BCR) da União Europeia (Rauret *et al.*, 1999). Este método consiste em três etapas sequenciais de extração: 1) extração de espécies solúveis ou trocáveis (ácido acético 0,11 M); 2) extração de espécies associadas a oxihidróxidos de ferro e manganês (cloridrato de hidroxilamina 0,5 M, pH 1,5); 3) extração de espécies associadas à matéria orgânica e sulfuretos (H₂O₂ 8,8 M/acetato de amônio 1M, pH 2). A fração residual (espécies silicatadas) foi determinada pela diferença entre o teor pseudo-total e a soma das três fases descritas. Foram analisadas três amostras diferentes em cada quinta (só na área com vinha plantada) e uma amostra de cada área de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química dos solos das vinhas

Os resultados da caracterização físico-química dos solos das três quintas, assim como dos respectivos solos de referência, estão apresentados no

Quadro 1. No caso da Quinta do Síbio, os resultados são apresentados separadamente para os solos com vinha plantada (Síbio-V) e sem vinha (Síbio-SV). Em relação ao pH, a Quinta dos Aciprestes apresenta os valores mais elevados, enquanto a Quinta do Síbio exibe os valores mais baixos. Em todos os casos, os valores de pH nas vinhas são superiores aos dos respectivos solos de referência. Relativamente aos teores de matéria orgânica (MO), estes foram superiores nos solos das vinhas em MPI (Quinta dos Aciprestes e Granja); no entanto, esse incremento parece estar mais relacionado com a natureza dos solos, uma vez que reflete a diferença em relação aos respectivos solos de referência. Em todos os casos, porém, os solos das vinhas apresentam valores de MO mais baixos do que os solos de referência.

No que diz respeito às concentrações pseudo-totais de Cu, verificou-se que, em todas as áreas, os solos das vinhas apresentaram valores superiores aos valores de fundo (Figura 2), sendo estes semelhantes nas duas áreas: 20,1±4,4 mg/kg para os solos de referência da Quinta dos Aciprestes e Granja, e 24,0±4,6 mg/kg para o Síbio. Esses resultados demonstram a contribuição da atividade vitícola para a acumulação de Cu nos solos, independentemente do seu modo de produção. No entanto, nos solos da área com vinha plantada na Quinta do Síbio, os valores de Cu são estatisticamente superiores aos dos restantes locais (Figura 2). Esses valores são considerados elevados, estando acima do recomendado pela legislação portuguesa (Decreto-Lei nº 118/2006, de 21 de junho). Como as vinhas têm aproximadamente a mesma idade e o valor de fundo de Cu é semelhante nas duas áreas, é possível concluir que o incremento observado resulta da aplicação de Cu como fungicida nesta vinha, em quantidade superior às outras, uma vez que este é, juntamente com o enxofre, o principal fungicida permitido na agricultura biológica. No entanto, podemos também concluir que os teores de Cu nos solos de vinha em MPB não resultam apenas dos 15 anos em que a vinha está sob esse modo de produção, já que, na área da Quinta do Síbio sem vinha plantada, os valores são semelhantes aos observados nas quintas em modo de produção integrada, embora com uma amplitude de resultados consideravelmente maior. Como não há vinha nesta área há algumas décadas, esses resultados refletem aplicações feitas no passado, evidenciando a baixa mobilidade do Cu nos solos.

Quadro 1 - Estatística descritiva dos parâmetros químicos (pH; condutividade elétrica - CE, matéria orgânica - MO) que foram medidos nos solos das três quintas, também está incluído o Desvio de Padrão (DP), coeficiente de variação (CV%) e os valores relativos aos solos de referência (ref). As amostras da quinta do Síbio estão divididas em dois grupos: com vinha (Síbio-V) e sem vinha (Síbio-SV)

Parâmetro	Local	Ref.	Média	DP	Mínimo	Máximo	CV (%)
pH H ₂ O	Síbio-V	5,56	6,54	0,26	6,13	6,93	3,9
	Síbio-SV		6,17	0,40	5,66	6,82	6,6
	Granja	5,36	6,24	0,24	5,77	6,51	3,9
	Aciprestes		6,80	0,10	6,60	7,02	1,5
pH KCl	Síbio-V	4,14	5,18	0,53	3,89	5,77	10,2
	Síbio-SV		4,66	0,45	3,97	5,46	9,6
	Granja	4,54	5,50	0,37	4,57	5,79	6,8
	Aciprestes		6,45	0,19	6,15	6,78	2,9
CE (µS/cm)	Síbio-V	35,9	71,8	25,9	21,4	113,5	36,1
	Síbio-SV		58,4	37,2	29,5	158,4	64,0
	Granja	52,6	114,7	36,4	55,2	172,0	31,7
	Aciprestes		110,5	47,4	49,8	205,0	42,9
MO (%)	Síbio-S	3,62	3,38	0,57	2,62	4,40	16,9
	Síbio-SV		2,96	1,07	1,89	5,39	36,1
	Granja	7,79	5,99	1,32	3,80	7,57	22,1
	Aciprestes		5,11	2,18	2,93	9,66	42,7

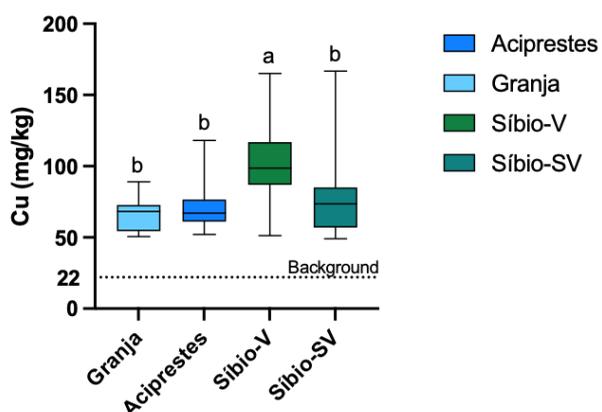


Figura 2 - Caixa de bigodes, apresentando a mediana e amplitude das concentrações pseudo-totais de Cu nas três quintas, incluindo a área sem vinha da Qta do Síbio (Síbio-SV). As letras representam diferenças estatisticamente significativas entre locais. A linha a tracejado representa o valor médio para os solos de referência.

Extração Química seletiva (EQS) do Cu nos solos das vinhas

Na Figura 3 é possível observar as percentagens de extração de Cu nas diferentes fases mineralógicas das amostras selecionadas. De um modo geral

estes resultados indicam que o Cu apresenta moderada mobilidade, uma vez que considerado as três primeiras fases da EQS de todas as amostras analisadas a percentagem não é superior a 50%. O Cu no solo de referência da Quinta dos Aciprestes e Granja aparenta ter um comportamento ligeiramente diferente de todos os outros solos, com a fração residual representando 96% do total, reforçando a hipótese de que nestes solos a sua origem é geogénica. Para as restantes áreas, os resultados mostram que não há grandes diferenças na distribuição do Cu pelas diferentes fases de suporte. Verifica-se que o Cu está principalmente ligado ao resíduo (entre 52-70%), seguido das fases redutíveis (entre 17-26%). Apenas 8-16% do Cu está associado à fase oxidável, ou seja, associado à matéria orgânica dos solos. Estes resultados são ligeiramente diferentes do esperado de acordo com a literatura (Fernández-Calviño *et al.*, 2008; Komárek *et al.*, 2010), uma vez que a percentagem de Cu associado à fração redutível é superior ao associado à fração oxidável. Ou seja, de acordo com a literatura, seria de esperar que o Cu apresentasse uma afinidade maior com os ligando orgânicos.

É importante salientar que a percentagem de Cu associado à fração solúvel, e, portanto, mais

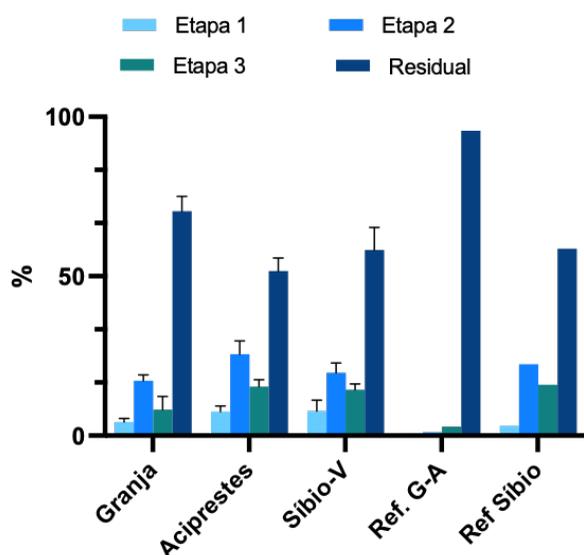


Figura 3 - Percentagem de extração de Cu nos solos das três quintas e nos respetivos solos de referência, extraído nas diferentes fases suporte: catiões de troca e carbonatos, óxidos e hidróxido de Fe e Mn, matéria orgânica e resíduo. As barras de erro mostram o desvio padrão.

móvel, nos solos das vinhas, especialmente na vinha biológica, apesar de ser baixa (~8%), é significativamente superior à dos solos de referência (máximo de 3%). Considerando os níveis totais encontrados nestes solos, isso pode já representar algum risco de transferência desse elemento para a solução do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ballabio, C.; Panagos, P.; Lugato, E.; Huang, J.H.; Orgiazzi, A.; Jones, A.; Fernández-Ugalde, O.; Borrelli, P. & Montanarella, L. (2018) - Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Science of the Total Environment*, vol. 636, p. 282–298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
- Fernández-Calviño, D.; Rodríguez-Suárez, J.A.; López-Periago, E.; Arias-Estévez, M. & Simal-Gándara, J. (2008) - Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. *Geoderma*, vol. 145, n. 1-2, p. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.02.011>
- Komárek, M.; Eva, Č.; Chrastrný, V.; Bordas, F. & Bollinger, J. (2010) - Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*, vol. 36, n. 1, p. 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>
- Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Davidson, C.; Ure, A. & Quevauviller, Ph. (1999) - Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 1, n. 1, p. 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>
- Schumacher, B.A. (2002) - *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. http://bcodata.whoi.edu/LaurentianGreatLakes_Chemistry/bs116.pdf

CONCLUSÕES

Este estudo permitiu identificar que as diferenças nas propriedades físico-químicas e nos teores de Cu nos solos das vinhas analisadas, são resultantes não apenas do modo de produção (integrado vs. biológico), mas também da natureza dos solos. Os teores pseudo-totais de Cu foram úteis para distinguir solos com atividade vitícola, atual ou passada, de solos florestais que refletem o fundo geológico. Observou-se que a viticultura biológica pode contribuir para o aumento do teor de Cu nos solos; contudo, os níveis observados são consequência de muitas décadas de acumulação desse elemento, ressaltando a importância de conhecer o histórico das vinhas. Os dados obtidos não permitem concluir que as fases suporte do Cu são distintas considerando o modo de produção.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho teve o apoio da Real Companhia Velha e da FCT- Fundação para a Ciência e a Tecnologia- no âmbito do financiamento estratégico UIDB/04423/2020 e UIDP/04423/2020 (CIIMAR), UID/GEO/04035/2020 (GEOBIOTEC), e através de financiamento individual a A. Cachada (CEECIND/00058/2017, <https://doi.org/10.54499/CEECIND/00058/2017/CP1420/CT0001>).