



Frações de cobre e zinco em solos de vinhedos no Meio Oeste de Santa Catarina

Gustavo Brunetto¹, Djalma E. Schmitt², Jucinei J. Comin³, Alcione Miotto⁴, Marcel P. de Moraes⁵ & Janaina Heinzen⁶

¹ UFSM. Santa Maria, RS. E-mail: brunetto.gustavo@gmail.com

² UDESC. Lages, SC. E-mail: djalma.schmitt@gmail.com (Autor correspondente)

³ UFSC. Florianópolis, SC. E-mail: jcomin@cca.ufsc.br

⁴ IFSC. São Miguel do Oeste, SC. E-mail: alcionemiotto@gmail.com

⁵ UFSC. Florianópolis, SC. E-mail: marcelpmoraes@cca.ufsc.br

⁶ UFSM. Santa Maria, RS. E-mail: heinzen6@gmail.com

Palavras-chave:

toxidez
contaminação ambiental
Vitis vinifera

RESUMO

Este trabalho objetivou avaliar a migração e a modificação de frações de Cu e Zn em solos de vinhedos. Em outubro de 2010 foram selecionados, em Água Doce (SC) três vinhedos com idades crescentes e uma área de campo natural com o objetivo de determinar o teor natural dos elementos no solo. Amostras de solo dos vinhedos e campo natural foram coletadas em camadas estratificadas e analisadas. Nas amostras foram realizados o fracionamento químico e a extração de Cu e Zn por EDTA e pelo método 3050B da USEPA. O Cu e o Zn foram acumulados nas camadas mais superficiais dos solos dos vinhedos e maiores concentrações foram observadas no vinhedo com maior idade. A maior parte do Cu e do Zn nos solos dos vinhedos foi distribuída na fração residual que possui baixa mobilidade geoquímica porém nas camadas mais superficiais do solo do vinhedo com maior idade constatou-se aumento do teor de Cu ligado à matéria orgânica do solo e nas camadas mais profundas, ligado aos minerais. A maior parte do Zn no solo dos vinhedos foi distribuída na fração residual e ligada aos minerais; a fração residual possui baixa mobilidade no solo mas pode ser disponível para as plantas e causar toxidez.

Key words:

toxicity
environmental contamination
Vitis vinifera

Copper and zinc fractions in vineyard soils in the Middle Western of Santa Catarina

ABSTRACT

The aim of this study was to assess the migration and modification of Cu and Zn fractions in vineyard soils. In October 2010 in Água Doce, SC, Brazil, three vineyards of different age and a natural field area were selected. Stratified soil samples were collected, which were dried, ground up and subjected to analysis of chemical attributes, and chemical fractionation of Cu and Zn was done by the EDTA and 3050B method of the USEPA. The Cu and Zn were accumulated in the uppermost surface layers of the vineyard soils, in greatest quantity in the oldest vineyard. The majority of the Cu and the Zn in the vineyard soils was distributed in the residual fraction, which has low geochemical mobility, but, in the uppermost soil layers of the oldest vineyard, there was an increase of the Cu content bound to soil organic matter and, in the deepest soil layers, of Cu bound to minerals. Most of the Zn in the vineyard soil was distributed in the residual fraction and bound to the minerals, which have low mobility and toxicity potential for the plants.

INTRODUÇÃO

Vinhedos de viníferas tintas e brancas têm sido implantados nos últimos anos, no Estado de Santa Catarina, SC, em solos de campo natural na região Meio Oeste. Em geral, normalmente as videiras são submetidas à aplicação de fungicidas que possuem Cu e Zn na sua composição para o controle preventivo de doenças fúngicas foliares (Mackie et al., 2012). Espera-se, portanto, ao longo dos anos, aumento do teor de Cu (Fernández-Calviño et al., 2008; Casali et al., 2008; Toselli et al., 2009; Fernández-Calviño et al., 2010; Nogueirol et al., 2010) e Zn no solo (Fernández-Calviño et al., 2012).

O Cu e o Zn são dois elementos-traço adsorvidos por ligações físico-químicas cuja labilidade é dependente do ligante, como do conteúdo de minerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos e matéria orgânica (Bradl, 2004), mas também do valor de pH do solo (Chaignon & Hinsinger, 2003), da capacidade de troca de cátions (CTC) e da composição da matéria orgânica (Fernández-Calviño et al., 2010). Comumente, a adsorção dos dois elementos-traço no solo ocorre primeiramente nos sítios de ligação mais ávidos formando, sobretudo complexos de esfera interna com a superfície dos óxidos de Fe e em seguida são redistribuídos em frações retidas

com menor energia, por consequência, de maior disponibilidade e mobilidade. As aplicações frequentes de fungicidas aumentam o teor de Cu e Zn no solo e podem modificar a distribuição das suas frações e aquelas mais lábeis podem potencializar a toxidez às plantas (Nagajyoti et al., 2010). O aumento da labilidade desses elementos também pode aumentar suas transferências pela solução escoada na superfície do solo e lixiviada no perfil (Fernández-Calviño et al., 2012).

Normalmente, os teores de Cu e Zn no solo têm sido estimados por métodos como o 3050B da USEPA (USEPA, 1996) e agentes quelantes, como o EDTA (Schramel et al., 2000). Porém esses métodos podem apresentar capacidade limitada de predição da migração dos elementos-traço no perfil ou potencial de toxidez para as plantas (Chaignon & Hinsinger, 2003). Assim, os resultados de análises no solo dos dois elementos-traço obtidos por métodos isolados podem ser melhorados aliando-se ao fracionamento químico, que remove o Cu e o Zn das frações mais lábeis até as mais estáveis (Tessier et al., 1979). Desta forma é possível separar a quantidade total do elemento-traço nos solos ou sedimentos em frações biodisponíveis (solúvel em água e trocável), potencialmente biodisponíveis (ligadas aos argilominerais, óxidos, carbonatos e matéria orgânica) e residual (estrutura dos minerais) (Tessier et al., 1979). O trabalho objetivou avaliar a migração e a modificação de frações de Cu e Zn em solos de vinhedos na região Meio Oeste de SC.

MATERIAL E MÉTODOS

O solo de três vinhedos e um campo natural utilizados no presente estudo foram coletados no município de Água Doce, região Meio Oeste de SC. O solo dos vinhedos e do campo natural foi classificado como Cambissolo Húmico (Tabela 1). O clima da região é classificado como mesotérmico úmido (Cfb), com temperatura média anual de 16,6 °C e precipitação anual média de 1900 mm.

Os vinhedos apresentavam diferentes idades e, por consequência, diferentes históricos de aplicações de fungicidas contendo Cu, como a calda bordalesa ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4$) e fungicidas contendo Zn. No vinhedo 1 (latitude 26° 42' 17",

longitude 51° 43' 47" e altitude de 1250 m), implantado em 2007 foi cultivada a variedade Merlot, enxertada sobre o porta-enxerto P1103, na densidade de 2299 plantas por hectare; já no vinhedo 2 (latitude 26° 43' 47", longitude 51° 30' 07" e altitude de 1255 m), implantado em 2005, foi cultivada a variedade Malbec, enxertada sobre o porta-enxerto P1103 na densidade de 2299 plantas por hectare, enquanto no vinhedo 3 (latitude 26° 43' 49", longitude 51° 30' 22" e altitude de 1260 m), implantado em 2001 foi cultivada a variedade Merlot, enxertada sobre o porta-enxerto SO_4 , na densidade de 2463 plantas por hectare. As plantas dos três vinhedos foram conduzidas no sistema de condução latada e cada um dos vinhedos ocupava uma área de, aproximadamente, meio hectare. Antes da implantação dos vinhedos foi definida, com base no método SMP, a necessidade de se aplicar 17,5 Mg ha⁻¹ de calcário na superfície do solo (PRNT 90%), com posterior incorporação com vista a elevar o pH em água até 6,0. Na adubação de plantio foram aplicados, em cada um dos vinhedos, aproximadamente 24 kg P₂O₅ ha⁻¹ e 40 kg K₂O ha⁻¹. Ao longo do ciclo das videiras anualmente e na superfície do solo foram aplicados em média, em cada vinhedo, 70 kg N ha⁻¹, 30 kg P₂O₅ ha⁻¹ e 60 kg K₂O ha⁻¹. A fonte de N aplicada foi a uréia, de P₂O₅ foi superfosfato triplo e de K₂O foi cloreto de potássio. O solo do campo natural, localizado em área adjacente aos vinhedos não possuía histórico de cultivo e aplicação de fertilizantes.

A coleta de solo foi realizada em outubro de 2010, 4, 6 e 10 anos após a implantação dos vinhedos 1, 2 e 3, respectivamente. Foram abertas quinze trincheiras com dimensões de 0,3 x 0,5 x 0,5 m, em pontos aleatórios próximos às linhas de plantio. As amostras de solo do campo natural, utilizadas como área de referência, foram coletadas aleatoriamente em trincheiras, com as mesmas dimensões e procedimento de coleta usados nas dos vinhedos. Nos vinhedos e no campo natural foi coletado solo nas camadas de 0,00-0,05; 0,05-0,10; 0,10-0,15; 0,15-0,20; 0,20-0,25; 0,25-0,30; 0,30-0,40; 0,40-0,50 e 0,10-0,20 m; as amostras de solo foram secadas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e reservadas para as análises.

Os atributos físicos e químicos foram determinados nas camadas de 0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m. A análise da

Tabela 1. Características químicas e físicas, dos solos de vinhedos e de campo natural nas camadas de 0-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m

Características	Campo natural			Vinhedo 1 (4 anos)			Vinhedo 2 (6 anos)			Vinhedo 3 (10 anos)		
	0-0,05	0,05-0,10	0,10-0,20	0-0,05	0,05-0,10	0,10-0,20	0-0,05	0,05-0,10	0,10-0,20	0-0,05	0,05-0,10	0,10-0,20
Argila (g kg ⁻¹)	543,0	562,0	576,0	477,0	460,0	501,0	481,0	495,0	521,0	458,0	480,0	484,0
M.O. (g kg ⁻¹)	15,15	9,38	7,93	7,60	6,94	6,43	8,30	6,47	6,07	9,44	7,42	6,29
pH em água	4,22	4,12	4,29	6,89	6,93	6,66	6,14	6,33	5,90	6,68	6,45	5,68
P (mg kg ⁻¹)	0,19	24,31	0,49	5,45	2,79	1,54	3,76	4,64	1,75	18,62	1,97	0,28
K (mg kg ⁻¹)	13,65	8,00	6,30	17,95	7,68	5,63	35,17	18,12	10,29	27,53	16,63	9,18
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	1,00	0,65	0,30	10,40	10,47	9,65	8,12	8,35	5,57	12,12	9,43	4,58
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	0,80	0,55	0,46	8,45	8,25	7,37	6,48	6,96	4,85	6,23	4,37	3,15
Al (cmol _c kg ⁻¹)	5,37	6,63	7,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,41
H+Al (cmol _c kg ⁻¹)	37,65	38,65	37,49	2,30	2,09	2,68	4,73	3,70	5,09	3,11	3,87	8,58
CTC _{efetiva} (cmol _c kg ⁻¹)	7,20	7,80	7,80	18,90	18,70	17,00	14,70	15,40	10,60	18,40	13,80	8,20
CTC _{pH7,0} (cmol _c kg ⁻¹)	39,50	39,90	38,30	21,20	21,10	19,30	19,40	18,40	15,90	21,00	17,30	16,40
Fe _{ditonito} (g kg ⁻¹)	221,80	229,30	236,80	196,60	197,00	198,50	213,90	224,80	235,70	217,60	223,30	260,10
Fe _{oxalato} (g kg ⁻¹)	8,90	8,40	7,90	6,20	6,40	6,80	5,60	5,20	5,00	6,70	6,20	6,00

distribuição granulométrica dos constituintes do solo foi realizada pelo método da pipeta e da matéria orgânica (MO) pelo método de Walkley-Black (EMBRAPA, 1997). A análise de pH, em água; o teor de fósforo disponível (P). Os teores trocáveis de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} foram determinados de acordo com Tedesco et al. (1995). Calcularam-se a capacidade de troca de cátions efetiva ($CTC_{efetiva}$), a capacidade de troca de cátions a pH 7,0 ($CTC_{pH7,0}$) e os valores de $H+Al$ (CQFS-RS/SC, 2004). Os teores de Fe cristalino (Fe_c) foram extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e Fe amorfos (Fe_o) por oxalato de amônio (Tedesco et al., 1995).

Os teores totais de Cu (Cu_{EPA}) e Zn (Zn_{EPA}) foram determinados em todas as amostras de solo pelo método 3050B (USEPA, 1996). Os teores disponíveis de Cu (Cu_{EDTA}) e Zn (Zn_{EDTA}) foram analisados com o uso do extrator EDTA (Chaignon & Hinsinger, 2003). O fracionamento químico de Cu e Zn foi realizado no solo das camadas 0,00-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 cm (Tessier et al., 1979), através de extrações sucessivas usando-se extratores com menor força de extração até maior poder de extração. Assim, foram determinados: a 1) fração solúvel (Cu_{sol} e Zn_{sol}) que é a fração extraída com água deionizada; 2) fração trocável (Cu_t e Zn_t) ligada às cargas negativas do solo; 3) fração ligada aos argilominerais (Cu_{Min} e Zn_{Min}), 4) fração ligada à matéria orgânica (Cu_{MO} e Zn_{MO}) e 5) fração residual (Cu_r e Zn_r). O Cu e Zn total (Cu_T e Zn_T) foram analisados em solo não fracionado. A determinação dos teores de Cu_{sol} e Zn_{sol} foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) e o teor das demais frações foi por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA). Os teores de Cu e Zn foram submetidos à análise de variância e quando os efeitos foram significativos as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os maiores teores totais de Cu (Cu_{EPA}) e de Zn (Zn_{EPA}) até a profundidade de 0,40 m foram observados no solo do vinhedo 3, com 10 anos de idade, comparativamente ao solo de campo natural e dos vinhedos 1 e 2, com 4 e 6 anos de idade, respectivamente (Figuras 1A e 1B). Os teores totais de Cu_{EPA} e Zn_{EPA} no solo de campo natural, vinhedos 1 e 2, foram similares no perfil do solo. Por outro lado, os maiores teores disponíveis de Cu (Cu_{EDTA}) e Zn (Zn_{EDTA}) foram verificados na profundidade de 0,05 m no solo do vinhedo 3 (Figuras 1C e 1D). Nas demais profundidades os teores de Cu_{EDTA} e Zn_{EDTA} foram iguais entre os solos de campo natural, vinhedos 1, 2 e 3.

Os maiores teores de Cu e Zn no solo do vinhedo 3, diagnosticado pelo método 3050B (USEPA, 1996), Cu_{EPA} e Zn_{EPA} , podem ser atribuídos ao maior tempo de cultivo e, por consequência, histórico de aplicação de fungicidas foliares para o controle preventivo de doenças fúngicas que, na sua composição, possuem os dois elementos-traço (Mackie et al., 2012). Por outro lado, os maiores teores de Cu_{EPA} , Zn_{EPA} , Cu_{EDTA} e Zn_{EDTA} na superfície do solo (0,05 m), especialmente do vinhedo 3, podem ser explicados pelo não uso de equipamentos que

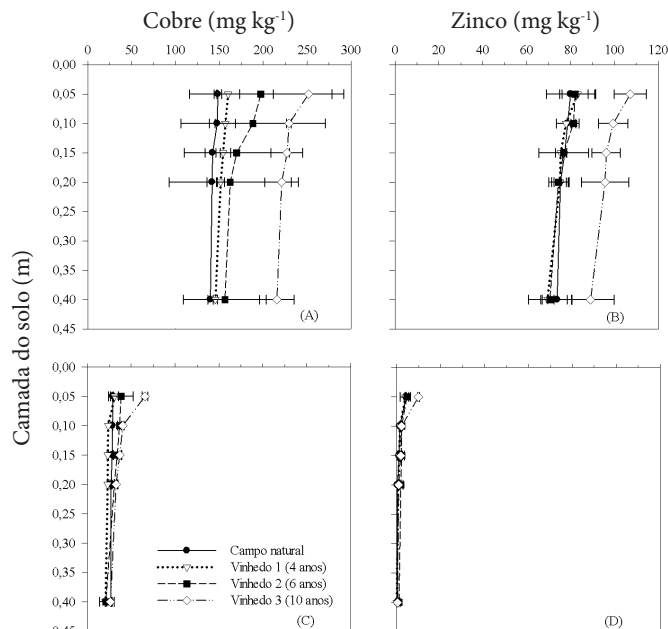


Figura 1. Teores de cobre e zinco total " Cu_{EPA} " (A), " Zn_{EPA} " (B) e disponível para as plantas " Cu_{EDTA} " (C), " Zn_{EDTA} " (D) em cinco profundidades no solo de três vinhedos com diferentes históricos de aplicação de fungicidas e em uma área de campo natural

promovem o revolvimento da superfície do solo ao longo dos anos o que também pode ser atribuído à alta afinidade de ligação do Cu e Zn a grupos funcionais de diversos constituintes da fase mineral e, especialmente, orgânica (Schramel et al., 2000). O Cu possui alta afinidade de ligação aos grupos funcionais da matéria orgânica, como os grupos contendo S, N, grupos carboxílicos e fenólicos (Croué et al., 2003; Casali et al., 2008), aumentando sua complexação diminuindo, em consequência, sua migração no perfil. Por outro lado, a maior parte do Zn possui maior afinidade de ligação aos grupos funcionais da fase sólida mineral do solo porém parte do Zn pode estar ligada aos grupos funcionais da fase orgânica (Fernández-Calviño et al., 2012). No entanto, especialmente no vinhedo 3, o Cu e Zn, diagnosticados pelo Cu_{EPA} e Zn_{EPA} , migraram em profundidade, o que pode ser atribuído ao fluxo de água na massa de solo, pelo fluxo de água turbulento em macroporos e pelas fendas do solo ou até mesmo por bioturbação (Giroto, 2010). Para o Zn o fluxo de soluto na massa de solo parece ser o mecanismo mais importante uma vez que uma fração do elemento tende a permanecer na solução do solo na forma livre ou em pares iônicos solúveis (Citeau et al., 2003). Por outro lado, o teor de Cu livre na solução do solo é muito baixo devido à sua alta reatividade com os grupos funcionais de partículas orgânicas (Croué et al., 2003). Assim, a migração de Cu no perfil do solo ocorre, preferencialmente, na forma coloidal (Giroto, 2010). Além disto, a migração dos dois elementos-traço pode ter sido facilitada em virtude da diminuição dos valores de pH em água nas camadas mais profundas do solo, sobremaneira nos vinhedos 2 e 3 (Tabela 1) o que dificulta a formação de complexos estáveis (inner-sphere) entre o Cu e o Zn com grupos funcionais das frações orgânica e mineral do solo (Giroto, 2010).

O aumento da disponibilidade de Cu e Zn, em especial na superfície do solo, diagnosticado pelo EDTA, pode potencializar a toxidez dos dois elementos-traço para as videiras, mas também para plantas que coabitam com os vinhedos (Nagajyoti et al., 2010) visto que é nesta região que predominam as raízes mais jovens e brancas, responsáveis pela absorção de água e também de nutrientes. No entanto, para videiras em produção a campo, por exemplo, não são suficientemente conhecidos os teores tóxicos, que podem variar, exemplo, com o tipo de solo mas também o incremento de Cu_{EDTA} e Zn_{EDTA} na superfície do solo, pode potencializar a transferência dos dois elementos-traço na solução escoada na superfície do solo aumentando a probabilidade de contaminação de águas superficiais adjacentes aos vinhedos (Fernández-Calviño et al., 2008). Além disto, a migração de Cu_{EPA} e Zn_{EPA} , como observado de forma mais expressiva no solo do vinhedo 3, pode potencializar, de futuro, a contaminação de águas subsuperficiais (Fernández-Calviño et al., 2012).

Os teores de Cu_{sol} , Cu_{Min} , Cu_{MO} , Cu_R , soma das frações e Cu_T foram iguais entre as camadas de 0,00-0,05, 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m, no solo de campo natural (Tabela 2). Por outro lado, no solo do vinhedo 1 os maiores teores de Cu_t e Cu_{MO} foram observados na camada de 0,00-0,05 m, em comparação com as demais camadas

enquanto no vinhedo 2 os maiores teores de Cu_p , Cu_{MO} e Cu_T foram observados na camada de 0,00-0,05 m. Já no vinhedo 3 os teores mais elevados de Cu_p , Cu_{MO} e soma das frações foram verificados na camada de 0,00-0,05 m, comparativamente às demais camadas. Os teores de Cu_{sol} e Cu_p foram, dentro da mesma camada de solo, similares entre o solo de campo natural e dos três vinhedos (Tabela 2). Apesar disto, na maioria das camadas os maiores teores de Cu_{Min} , Cu_{MO} , Cu_R e soma das frações foram observados nas camadas do solo do vinhedo 2, especialmente do vinhedo 3 que, inclusive, apresentou os maiores teores de Cu_t nas três camadas avaliadas. A maior porcentagem de Cu foi verificada na fração residual (Cu_R) em todas as camadas do solo do campo natural e dos três vinhedos (Figura 2). Observou-se, porém, que a porcentagem de Cu_{Min} aumentou na camada de 0,00-0,05 m do vinhedo 3, em relação ao solo do campo natural e dos vinhedos 1 e 2, evento que se repetiu nas camadas de 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m dos vinhedos 2 e 3.

Os maiores teores de Cu na camada superficial (0,00-0,05 m) dos vinhedos 1, 2 e 3 na fração trocável (Cu_t) e ligada à matéria orgânica (Cu_{MO}) indicam que o elemento-traço se acumulou em uma fração biodisponível e potencialmente biodisponível, respectivamente (Tessier et al., 1979) explicando, por exemplo,

Tabela 2. Frações de cobre (Cu) e zinco (Zn) em três camadas no solo de três vinhedos com diferentes históricos de aplicação de fungicidas e em uma área de campo natural

Camada (m)	Solúvel	Trocável	Fração mineral	Fração orgânica	Residual	Soma das frações	Total
Cobre (mg kg⁻¹)							
Campo natural							
0,00-0,05	0,13 aB ⁽¹⁾	0,55 aA	11,54 aC	14,78 aD	135,83 aB	162,82 aC	168,71 aC
0,05-0,10	0,09 abC	0,55 aA	14,74 aB	14,65 aB	130,86 aB	160,87 aB	165,00 aC
0,10-0,20	0,06 bB	0,44 aA	11,46 aB	15,97 aA	140,32 aB	168,26 aB	169,25 aC
Vinhedo 1 (4 anos)							
0,00-0,05	0,13 aB	0,47 aA	17,00 aC	18,40 aC	127,38 aB	163,39 aC	261,17 aB
0,05-0,10	0,16 aAB	0,37 bB	14,60 aB	14,24 bB	143,00 aB	172,37 aB	235,17 aB
0,10-0,20	0,15 aA	0,32 bB	15,14 aB	13,07 bA	128,87 aB	157,54 aB	240,67 aB
Vinhedo 2 (6 anos)							
0,00-0,05	0,16 aAB	0,55 aA	27,08 bB	24,97 aB	215,95 aA	268,71 aB	287,83 aB
0,05-0,10	0,19 aAB	0,39 bB	32,00 aA	18,51 bA	213,87 aA	266,15 aA	279,00 bB
0,10-0,20	0,10 bB	0,39 bAB	31,31 aBA	15,74 bA	216,08 aA	263,62 aA	243,17 cB
Vinhedo 3 (10 anos)							
0,00-0,05	0,19 aA	0,32 aB	39,00 aA	31,61 aA	230,63 aA	301,76 aA	321,25 aA
0,05-0,10	0,14 aB	0,16 bC	30,70 aA	18,16 bA	205,57 aA	254,73 bA	289,25 aA
0,10-0,20	0,06 cB	0,16 bC	36,27 aBA	13,74 cA	204,57 aA	254,80 bA	276,25 aA
Zinco (mg kg⁻¹)							
Campo natural							
0,00-0,05	0,05 aA	5,60 aA	8,25 aC	2,50 aC	92,83 aA	109,23 aA	144,00 aB
0,05-0,10	0,07 aA	4,14 aA	5,44 aC	2,59 aC	79,67 aA	91,89 aA	150,33 aB
0,10-0,20	0,05 aA	3,73 aA	4,65 aB	2,73 aB	104,17 aA	115,33 aA	158,00 aB
Vinhedo 1 (4 anos)							
0,00-0,05	0,02 aA	0,54 aD	14,99 aB	3,44 aB	81,50 aA	100,49 aA	150,00 aB
0,05-0,10	0,06 aA	0,46 aD	10,22 bC	2,92 bC	98,67 aA	112,33 aA	146,67 aB
0,10-0,20	0,05 aA	0,54 aD	9,66 bB	2,70 bB	90,83 aA	103,78 aA	154,00 aB
Vinhedo 2 (6 anos)							
0,00-0,05	0,23 aA	1,32 aB	16,10 aB	3,88 aB	86,50 aA	108,03 aA	143,00 aBA
0,05-0,10	0,08 aA	0,94 aB	12,54 bB	3,39 bB	104,50 aA	121,45 aA	160,67 aA
0,10-0,20	0,03 aA	1,22 aC	9,62 bB	3,11 bB	138,50 aA	152,49 aA	164,67 aA
Vinhedo 3 (10 anos)							
0,00-0,05	0,05 aA	0,95 bC	25,32 aA	4,88 aA	134,67 aA	165,86 aA	192,00 aA
0,05-0,10	0,07 aA	0,83 cC	13,52 bA	4,13 bA	92,17 aA	110,70 aA	180,33 aA
0,10-0,20	0,13 aA	1,72 aB	10,11 cA	3,69 cA	96,00 aA	111,65 aA	173,67 abA

¹ Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, na mesma camada e dentro da mesma forma, entre campo natural, vinhedos 1, 2 e 3, e médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre camadas dentro da mesma forma e local (campo natural, vinhedos 1, 2 e 3) não são significativamente diferentes (Tukey p < 0,05)

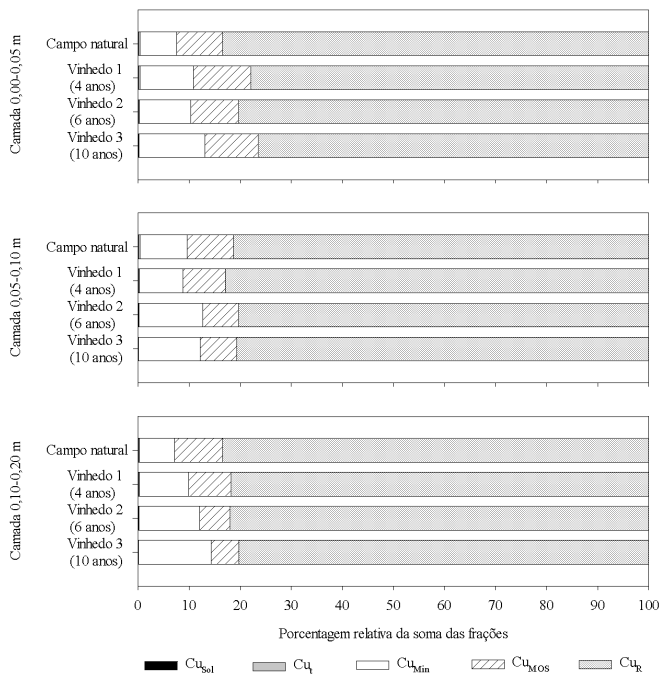


Figura 2. Percentagem relativa de cobre em cada fração obtida na extração sequencial em relação ao somatório da quantidade extraída, em três camadas no solo de três vinhedos com diferentes históricos de aplicação de fungicidas e em uma área de campo natural

o incremento do teor de Cu_{EDTA} na camada de 0,00-0,05 m no solo do vinhedo 3 (Figura 1A). O incremento do Cu ligado à matéria orgânica concorda com os resultados obtidos por Casali et al. (2008) em solo cultivado com videiras na região da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul (RS) o que é passível tendo em vista que o Cu possui configuração eletrônica $[Ar]3d^{10}4s^1$, o que, por seu lado, confere alta reatividade com os grupos funcionais da matéria orgânica do solo (Croué et al., 2003). É provável, porém, que em camadas de solo dos vinhedos com maior idade (vinhedo 2 e 3), provavelmente houve saturação dos grupos funcionais da matéria orgânica (Croué et al., 2003), uma vez que verificou-se incremento da percentagem de Cu na fração mineral (Figura 1) na qual o Cu pode se ligar especialmente aos grupos funcionais de óxidos de Fe e até de Mn ou físilicatos (Bradl, 2004). No entanto, nas camadas de solo dos vinhedos 2 e 3, o maior acúmulo de Cu aconteceu sobremaneira na fração residual, que é mais estável ou não disponível (Tessier et al., 1979). Em camadas superficiais do solo a capacidade de inativar o Cu na fração residual é atribuída à maior presença de carbono orgânico recalcitrante mas nas camadas mais profundas o fato é explicado pela presença de materiais inorgânicos amorfos e argilominerais (Tessier et al., 1979).

Os teores de Zn_{sol} , Zn_{Min} , Zn_{MO} , Zn_R , soma das frações e Zn_t foram iguais entre as camadas do solo de campo natural, corroborando com os resultados de frações de Cu (Tabela 2). No entanto, no solo dos vinhedos 1, 2 e 3 os maiores teores de Zn_{Min} e Zn_{MO} foram observados na camada de 0,00-0,05 m, em comparação com as camadas de 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m, concordando com os resultados de Zn_{EDTA} (Figura 1D). Os teores de Zn_{sol} , Zn_R e soma das frações, dentro da mesma

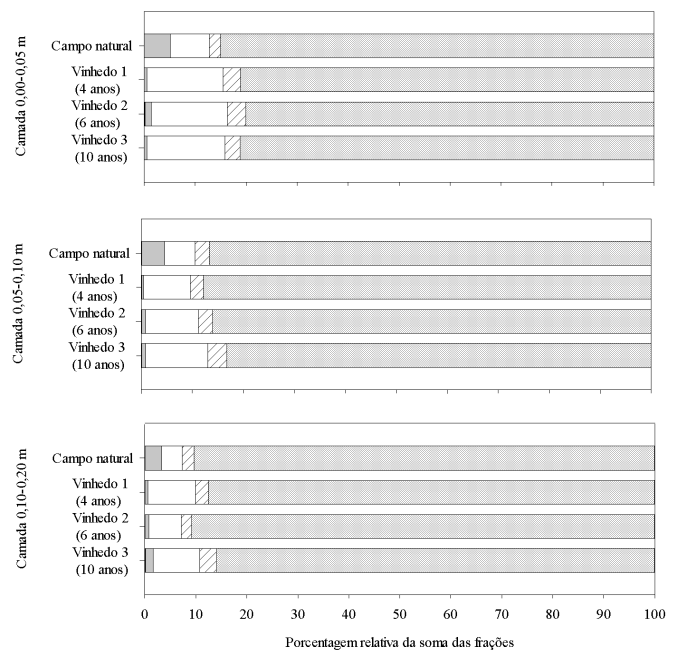


Figura 3. Percentagem relativa de zinco em cada fração obtida na extração sequencial em relação ao somatório da quantidade extraída, em três camadas no solo de três vinhedos com diferentes históricos de aplicação de fungicidas e em uma área de campo natural

camada, entre o solo de campo natural e dos três vinhedos, foram similares (Tabela 2). Por outro lado, os teores de Zn_{Min} e Zn_{MO} foram, em todas as camadas, maiores no solo do vinhedo 3 mesmo que os teores de Zn_{Min} tenham sido maiores que os teores de Zn_{MO} . Por sua vez, os teores de Zn_t foram, em todas as camadas, maiores nos vinhedos 2 e 3, comparativamente ao solo do campo natural e no vinhedo 1. A maior percentagem de Zn foi observada na fração residual (Zn_R), em todas as camadas do solo do campo natural e dos três vinhedos (Figura 3) verificando-se, no entanto, diminuição da percentagem de Zn_t e aumento da percentagem de Zn_{Min} , em todas as camadas de solo dos vinhedos, comparativamente ao solo de campo natural.

Os maiores teores de Zn na fração residual (Zn_R) e mineral (Zn_{Min}) indicam, em todas as camadas dos solos de vinhedo, que a maior parte do elemento-traço prevaleceu no solo em duas frações estáveis, de baixa disponibilidade e, por consequência, migração no perfil (Fernández-Calviño et al., 2012) explicando a baixa quantidade de Zn_{EDTA} (Figura 1D), em relação ao Zn_{EPA} (Figura 1C). Segundo Fernández-Calviño et al. (2012), em estudo realizado em solos de vinhedos de três regiões vitivinícolas da Espanha, 93% do Zn foram acumulados nessas duas frações. Espera-se, então, baixo potencial de toxidez do Zn para as raízes de espécies de videira e de plantas que co-habitam os vinhedos, além da baixa probabilidade de transferência pela solução escoada na superfície do solo ou percolada no perfil.

CONCLUSÕES

1. O Cu e o Zn foram acumulados nas camadas mais superficiais dos solos dos vinhedos e, preferencialmente, em

maior quantidade no vinhedo com maior idade, 10 anos de cultivo.

2. A maior parte do Cu e do Zn nos solos dos vinhedos foi distribuída na fração residual, que possui baixa mobilidade geoquímica, mas nas camadas mais superficiais do solo do vinhedo com maior idade, houve um aumento do teor de Cu ligado à matéria orgânica do solo e nas camadas mais profundas de Cu ligado aos minerais.

3. A maior parte do Zn no solo dos vinhedos foi distribuída na fração residual e ligada aos minerais, que possuem baixa mobilidade e potencial de toxidez para as plantas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Processo Nº. 471671/2010-0) e à Fapesc (Termo de autorga Nº. 11.339/2012-5) pelo suporte financeiro e ao CNPq, pela bolsa de produtividade em pesquisa, concedida ao primeiro autor.

LITERATURA CITADA

- Bradl, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Colloid and Interface Science*, v.277, p.1-18, 2004.
- Casali, C. A.; Moterle, D. F.; Rheinheimer, D. S.; Brunetto, G.; Corcini, A. L. M.; Kaminski, J.; Melo, G. W. B. Formas e desorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.32, p.1479-1487, 2008.
- Chaignon, V.; Hinsinger, P. A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. *Journal of Environmental*, v.32, p.824-833, 2003.
- Citeau, L.; Lamy, I.; Oort, F. van; Elsass, F. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.217, p.11-19, 2003.
- CQFS-RS/SC - Comissão de Química e Fertilidade do Solo - RS/SC. Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10. ed. Porto Alegre: NRS/SBCS, 2004. 400p.
- Croué, J. P.; Benedetti, M. F.; Violleau, D.; Leenheer, J. A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the south platte river: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology*, v.37, p.328-336, 2003.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análise de solo, 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.
- Fernández-Calviño, D.; Pateiro-Moure, M.; López-Periago, E.; Arias-Estévez, M.; Nóvoa-Muñoz, J. C. Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). *European Journal of Soil Science*, v.59, p.315-326, 2008.
- Fernández-Calviño, D.; Pateiro-Moure, M.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Garrido-Rodríguez, B.; Arias-Estévez, M. Zinc distribution and acid-base mobilisation in vineyard soil and sediments. *Science of the Total Environment*, v.414, p.470-479, 2012.
- Fernandez-Calviño, D.; Soler-Rovira, P.; Polo, A.; Diaz-Ravina, M.; Arias-Estevéz, M.; Plaza, C. Enzyme activities in vineyard soils long-term treated with copper-based fungicides. *Soil Biology & Biochemistry*, v.42, p.2119-2127, 2010.
- Giroto, E. Alterações fisiológicas e bioquímicas em plantas cultivadas em solos com acúmulo de cobre e zinco. Santa Maria: UFSM, 2010. 147p. Tese Doutorado
- Mackie, K. A.; Mueller, T.; Kandeler, E. Remediation of copper in vineyards: a mini review. *Environmental Pollution*, v.167, p.16-26, 2012.
- Nagajyoti, P. C.; Lee, K. D.; Sreekanth, S. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Pollution*, v.8, p.199-216, 2010.
- Nogueiro, R. C.; Alleoni, L. R. F.; Nachtigall, G. R.; Melo, G. W. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v.181, p.931-937, 2010.
- Schramel, O.; Michalke, B.; Kettrup, A. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Science of The Total Environment*, v.263, p.11-22, 2000.
- Tedesco, M. J.; Gianello, C.; Bissani, C.; Bohnen, H.; Volkweiss, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre. UFRGS/FA/DS, 1995. 147p. Boletim Técnico, 5
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, p.844-851, 1979.
- Toselli, M.; Schiatti, P.; Ara, D.; Bertacchini, A.; Quartieri, M. The accumulation of copper in soils of the Italian region Emilia-Romagna. *Plant, Soil and Environment*, v.55, p.74-79, 2009.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3050B Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2, Washington, 1996. <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. 29 Abr. 2013.