

CAMBIOS EN LOS CONTENIDOS DE LAS FRACCIONES DE COBRE EN UN UDAND, EN RESPUESTA A LA APLICACION DEL ELEMENTO^{1/}*

Leonardo Granados **
Elemer Bornemisza **

ABSTRACT

Variations of contents of copper fractions of an Udand, resulting from copper applications. The amounts of extractable Cu were studied in an Udand, using Olsen's solution and 0.1N HCl. The soil received different levels of Cu (0-200 mg/kg) and was used to grow coffee seedlings in a greenhouse for a year. The fractions of Cu in this soil were determined after 6 and 12 months, using the McLaren and Crawford method. Under the conditions of this experiment, Olsen's solution was a more efficient Cu extractor; in addition, the levels extracted also correlated better with added Cu. With time, a substantial decrease in available Cu occurred, particularly as shown by the HCl 0.1N extraction; this is probably due to Cu immobilization in this soil. The smallest fraction was exchangeable Cu. Its levels reflected the amounts of Cu added and decreased with time. The inorganic Cu levels were low, decreased with time and reflected the added Cu levels. The organic copper fraction included up to one third of the total Cu at 12 months. The values increased substantially with time and at 12 months were proportional to the added levels. The Cu in the oxide-hydroxide fraction increased with time and was proportional to the added Cu. At 12 months it was approximately one fifth of the total Cu. Residual Cu increased with time and was little affected by the treatments. Total Cu was proportional to added Cu and increased with time.

INTRODUCCION

Las aplicaciones continuas de fungicidas cúpricos en los cafetales resultan en adiciones crecientes de este elemento a los suelos cafetaleros, muchos de los cuales son de origen volcánico. La práctica del uso intensivo de Cu en café es relativamente reciente en el país, pero en otras

regiones cafetaleras, como en Kenya, se aplican apreciables cantidades de Cu para el combate de la roya desde hace más de cincuenta años, y se ha adquirido alguna experiencia al respecto (Aduayí, 1976; Lepp *et al.*, 1984).

En Colombia, Castillo y Parra (1959) han detectado excesos de Cu en suelos de almacigales de café.

Se dispone de poca información sobre Cu en suelos cafetaleros de Costa Rica (Koss *et al.*, 1973) y en general, en suelos del país (Cordero y Ramírez, 1979; Pérez y Bornemisza, 1986). Para obtener más información en este campo se estudió en este experimento las diferentes formas o fracciones en que se distribuyen diferentes niveles de Cu añadidos a un Udand, cultivado con almácigo de café durante un año en macetas.

1/ Recibido para publicación el 27 de noviembre de 1990.

* Parte de la tesis de Ing.Agr. presentada por el primer autor ante la Escuela de Fitotecnia, Facultad de Agronomía, Universidad de Costa Rica.

** Centro de Investigaciones Agronómicas, Facultad de Agronomía, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

Con este estudio se buscó generar información básica para experimentos más amplios y en el campo, que permitirán dar recomendaciones sobre las precauciones necesarias para evitar contaminación de suelos por efecto de mal manejo, como ocurrió en el Pacífico Sur del país (Cordero y Ramírez, 1979).

MATERIALES Y METODOS

El suelo cafetalero utilizado para este experimento pertenece a la serie Heredia, y clasifica, según la Taxonomía de Suelos, como un Udand. Se muestreó el horizonte A del suelo superficial (0-20 cm), se secó y se pasó por una malla gruesa (2 cm).

Las propiedades del suelo se presentan en el Cuadro 1. Los análisis de caracterización se realizaron con la metodología descrita por Briceño y Pacheco (1984).

Para obtener diferentes cantidades de Cu en el suelo, se escogió como niveles 0, 40, 80, 120, 160 y 200 mg/kg de Cu disponible; estimando que aproximadamente el 50% del elemento aplicado se inmoviliza, se aplicaron cantidades de 0; 1,2; 2,4; 3,6; 4,8 y 6,0 g de Cu para cada 20 kg de suelo. El elemento se añadió como una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se dejó el suelo en incubación por 20 días. Cada maceta contenía 4 kg de suelo y 2 plantas de almácigo de café.

A los 6 y 12 meses se tomó muestras de los 20 cm superiores del suelo en las macetas, usando tubos metálicos de 2 cm de diámetro y muestras compuestas de las repeticiones para cada nivel de Cu.

Las fracciones de Cu en el suelo se determinaron por el método de McLaren y Crawford (1973) usado con éxito previamente en Costa Rica por Pérez y Bornemisza (1986) y en Venezuela por López-Hernández *et al.* (1986). Este método distingue entre cinco fracciones de Cu, la fracción cambiante, la inorgánica, la orgánica, la adsorbida por óxidos e hidróxidos en el suelo y la residual.

Se extrajo el Cu disponible con HCl 0,1N y con la solución de Olsen modificada para tener datos comparables con los otros estudios que existen a nivel nacional.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los valores del Cuadro 1 caracterizan al suelo con pH bastante ácido, poco Al extraíble y

Cuadro 1. Características químicas del suelo Udand, utilizado para evaluar el fraccionamiento de Cu previo a la adición de los tratamientos.

pH (H_2O)		5,2
pH (NaF)		9,6
Ca	cmol (+)/kg	4,0
Mg	cmol (+)/kg	0,9
K	cmol (+)/kg	1,2
Suma cat.	cmol (+)/kg	6,1
CICE	cmol (+)/kg	7,3
Al	cmol (+)/kg	0,30
H+	cmol (+)/kg	0,85
Acid. Int.	cmol (+)/kg	1,15
P	mg/kg	33
Fe	mg/kg	285
Cu	mg/kg	94
Mn	mg/kg	10
Zn	mg/kg	15
% M.O.		8,7
% Sat. acidez		15,5
% Sat. bases		84,5

un alto nivel de materia orgánica. El pH en NaF confirma las características ácidas del suelo.

Cobre extraíble

En el Cuadro 2 se presentan los valores de Cu extraíble a los 6 y 12 meses después de aplicar los diferentes niveles del elemento. Las cantidades extraídas reflejan el efecto de los tratamientos. La solución de Olsen modificada, en general, recuperó más Cu del añadido que el HCl, debido a que esta solución extrae una parte del Cu de la materia orgánica presente. La acumulación de Cu que ocurrió en función de los niveles del elemento añadidos ha sido observada también bajo otras condiciones (Jacinto *et al.*, 1976).

Se observó una disminución considerable del Cu extraíble entre las mediciones hechas a los 6 y 12 meses. Para la solución de Olsen modificada la disminución fue del orden de 20 a 40% y se explica, en parte, por la absorción del Cu por las plantas de almácigo y en parte, por su transformación a fracciones no extraíbles por esta solución. La disminución de la fracción extraíble con HCl fue mayor todavía, probablemente debido a que este extractante incluye menos Cu orgánico que la solución Olsen modificada y disuelve poco Cu inmovilizado. La diferencia entre el comportamiento de 2 soluciones, de nuevo, se explica por la habilidad de la solución de Olsen modificada de extraer Cu de la fracción orgánica que inmoviliza parte importante del Cu no disponible. La

Cuadro 2. Niveles de Cu disponible en el suelo para todos los tratamientos, extraídos con dos soluciones extractoras en dos épocas de muestreo (mg/kg).

Tratamientos mg/kg	mg/kg de Cu disponible			
	6 meses		12 meses	
	Olsen	HCl	Olsen	HCl
0 Cu	54	18	36	5
40 Cu	88	32	64	11
80 Cu	123	38	100	23
120 Cu	167	62	129	32
160 Cu	197	82	154	45
200 Cu	252	110	186	67

Cuadro 3. Concentración de Cu (mg/kg) en cada una de las fracciones de suelo a la mitad (6 meses) y al final del experimento (12 meses).

Trat.		Camb.		Inorg.		Org.		Ox-Hid.		Resid.		Total	
		6	12	6	12	6	12	6	12	6	12	6	12
0	Cu	3	1	10	3	24	75	38	64	120	210	250	313
40	Cu	5	1	22	6	39	111	50	67	135	201	315	358
80	Cu	7	2	46	11	51	150	71	98	140	208	380	430
120	Cu	9	2	75	18	56	182	76	112	135	216	420	483
160	Cu	11	3	107	27	49	212	84	142	135	230	460	573
200	Cu	15	4	158	39	17	256	109	150	135	224	530	623

importancia del Cu fácilmente soluble en la parte orgánica ha sido reconocida por Grimme (1967) desde hace varias décadas.

El HCl ha sido usado previamente en Costa Rica por Koss *et al.* (1973) y Pérez y Bornemisza (1986) quienes lo identificaron como el extracto más eficiente pero sin compararlo con la solución de Olsen que, en su forma modificada, como fue usada en este experimento, tiene incluido EDTA, un formador eficiente de complejos con Cu poco disociados.

Cobre cambiabile

En el Cuadro 3 se presentan los valores para cada forma de Cu obtenidos en el fraccionamiento del elemento. Se observó que los valores más bajos correspondieron a la fracción cambiabile, lo que coincide con otro estudio hecho en Costa Rica (Pérez y Bornemisza, 1986). López-Hernández *et al.* (1986), quienes usaron el mismo método para suelos de estero de Venezuela, también encontraron los niveles más bajos en esta fracción.

Se observa que los niveles detectados reflejan en forma general la cantidad de Cu añadido; este aumento proporcional a la cantidad aplicada coincide con los resultados de Lepp *et al.* (1984) en Kenia.

Se observó también una sustancial disminución del Cu cambiabile con el tiempo, probablemente por la absorción de esta categoría por las plantas y por su inmovilización en formas menos solubles.

Cobre inorgánico

La fracción inorgánica presentó valores bajos (Cuadro 3), aunque varias veces superiores a los del Cu cambiabile. López-Hernández *et al.* (1986) y Pérez y Bornemisza (1986) encontraron valores semejantes en Venezuela y Costa Rica,

respectivamente. A los 6 meses, los datos de esta fracción reflejan muy claramente los niveles de Cu aplicados, mientras que a los 12 meses esto ocurre en menor grado cuando su valor ha disminuído a un tercio o a un cuarto de su cantidad a los 6 meses. Probablemente, la disminución a los 12 meses es resultado de la transformación del elemento a formas más estables, como Cu orgánico o adsorbido.

Cobre orgánico

Una de las fracciones más importantes de Cu en el suelo es su fracción orgánica, como se ha observado en varias condiciones (Grimme, 1967; López-Hernández *et al.*, 1986; Jacinto *et al.*, 1976). Su comportamiento fue aproximadamente proporcional a los niveles añadidos especialmente a los 12 meses, cuando su cantidad aumentó (Cuadro 3). Este incremento indica que la incorporación del Cu en la fracción orgánica es un proceso gradual y que puede alcanzar valores altos si los suelos tienen bastante materia orgánica, como el suelo de este experimento (Cuadro 1).

Debido a que no se encontraron referencias bibliográficas que se refirieran al fraccionamiento subsecuente del Cu orgánico, se puso especial énfasis en esta observación para caracterizar la dinámica de la química del Cu en los suelos.

Si se observa en detalle el comportamiento del Cu orgánico (Cuadro 3; Figura 1), se nota que tanto la cantidad absoluta (Cuadro 3) como el porcentaje de esta fracción (Figura 1), aumentaron con el tiempo y con la cantidad de Cu añadido. Estos valores sugieren la ocurrencia de un equilibrio lento que, con el tiempo, conduce a una mayor contribución de esta fracción. Esto coincide con la observación de Raikhy y Takkar (1981) que indica que la materia orgánica es el factor

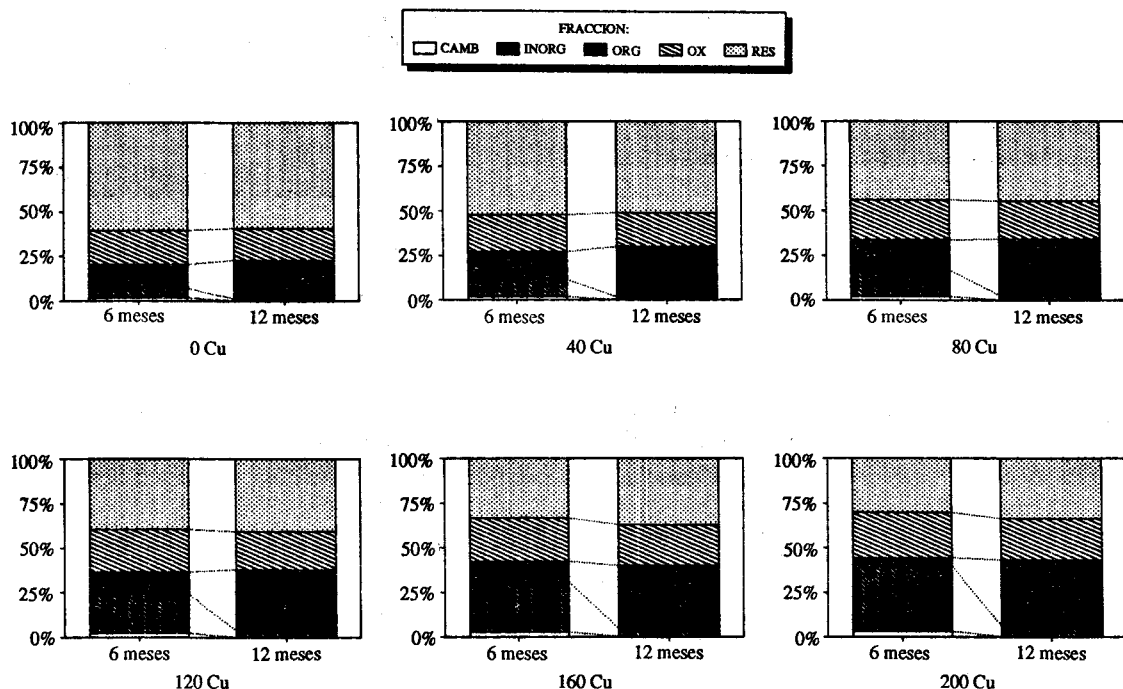


Fig. 1. Distribución de Cu (%) en cada fracción, en dos épocas de muestreo, para todos los niveles de Cu agregado al suelo.

principal que determina la fuerza de adsorción del Cu. En estudios posteriores será interesante seguir la suerte de este Cu orgánico cuando ocurren procesos de mineralización en el suelo, que ocasionan la disminución de la materia orgánica.

Cobre unido a óxidos/hidróxidos

La fracción de Cu unida a los óxidos e hidróxidos en el suelo, difíciles de diferenciar en Andisoles, mostró un comportamiento similar a las otras formas inorgánicas, aumentando con los niveles aplicados. El porcentaje de contribución de esta fracción al Cu total presente fue bastante constante variando solamente entre el 17 y el 25% del Cu detectado. El cambio de 6 a 12 meses indicó un aumento moderado, muy inferior al que se observó para el Cu orgánico. Podría ser que la inmovilización rápida del Cu por hidróxidos y oxihidróxidos observado por McBride (1982) es la explicación de esta observación.

Trabajos de Cavallaro y McBride (1984) indicaron que las arcillas de suelos ácidos resultan en una inmovilización creciente de Cu que en una parte apreciable se debe a óxidos e hidróxidos, lo que explica el aumento de la inmovilización de

este elemento con el tiempo que se presentó en este estudio.

Se estima que en este suelo, y probablemente en otros Udands con fracciones coloidales de gran actividad química, ocurren transformaciones del Cu cambiante e inorgánico a formas más firmemente unidas, como son las fracciones orgánica y la de Cu unido a óxidos e hidróxidos.

Cu residual

La fracción de Cu residual constituyó en general, la fracción mayoritaria, como habían previamente observado Pérez y Bornemisza (1986) y López-Hernández *et al.* (1986). En términos absolutos, este valor fue muy poco influido por los niveles de Cu aplicados, sin embargo, porcentualmente, la contribución de esta fracción disminuyó con los niveles de Cu aplicados, de un 60% para niveles bajos, a aproximadamente la mitad de este valor para aplicaciones altas (Figura 1).

Similar a lo anotado para la fracción orgánica y la de óxidos/hidróxidos, el valor aumentó a los 12 meses, sin embargo, se estima que se requiere un período bastante largo para que el Cu llegue a esta fracción.

En general, se puede observar un comportamiento muy dinámico del Cu al ser aplicado a este tipo de suelo.

Cu total

Los valores totales aumentaron, como era esperable, en forma proporcional a los contenidos del elemento añadidos. Sin embargo, los datos detectados como Cu total son menores a la suma de las 5 fracciones separadas.

RESUMEN

Se estudiaron las cantidades de Cu extraíbles por la solución de Olsen modificada y por el HCl 0,1N en un Udand tratado con diferentes dosis (0, 40, 80, 120, 160 y 200 mg/kg) de Cu y cultivado con plantas de almácigo de café por un año en el invernadero en macetas.

También se hicieron análisis de fraccionamiento del Cu en el suelo según el método de McLaren y Crawford, a los 6 y 12 meses de la aplicación del Cu.

En estas condiciones la solución de Olsen modificada fue un extractor más eficiente que también reflejó mejor los niveles de Cu añadidos. Se observó también una sustancial disminución de las cantidades añadidas con el tiempo, especialmente indicado por la extracción con HCl, lo que es una indicación de la inmovilización del Cu añadido a este suelo.

Los niveles de Cu cambiante fueron los menores, y reflejaron los niveles añadidos y decrecieron con el tiempo.

La fracción inorgánica indicó valores bajos que decrecieron con el tiempo y que también reflejaban los niveles de Cu añadidos.

El Cu orgánico incluyó una fracción apreciable del Cu; a los 12 meses constituyó alrededor de un tercio del Cu total. Los valores aumentaron sustancialmente con el tiempo y solamente reflejaron bien el Cu añadido a los 12 meses.

El Cu unido a óxidos e hidróxidos reflejó los niveles añadidos y aumentó con el tiempo, contribuyendo con alrededor de un quinto del Cu presente.

El Cu residual fue poco afectado por los tratamientos, pero aumentó con el tiempo. El Cu total reflejó el nivel de Cu añadido y aumentó con el tiempo.

LITERATURA CITADA

- ADUAYI, E.A. 1976. Composition of soil and coffee leaves on plantations under varying copper fungicide regimes. *Trop. Agric. (Trinidad)* 53:63-68.
- BRICEÑO, J.A.; PACHECO, R.A. 1984. Métodos analíticos para el estudio de suelos y plantas. San José, Editorial de la Universidad de Costa Rica. 152 p.
- CASTILLO, J.; PARRA, J. 1959. Efecto tóxico del Cu en semilleros de café. *Cenicafe* 10(4):109-117.
- CAVALLARO, N.; McBRIDE, M.B. 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1050-1054.
- CORDERO, A.; RAMIREZ, G. 1979. Acumulamiento de cobre en suelos del Pacífico Sur de Costa Rica y sus efectos detrimentales en la agricultura. *Agronomía Costarricense* 3(1):63-68.
- GRIMME, H. 1967. Die fraktionierte extraktion von Kupfer aus Böden. *Z. Pflanzenenergie. Bodenk.* 116:207-222.
- JACINTO, A.O.; BITTENCOURT, V.C.; MACHADO, P.R. 1976. Comportamiento do cobre em solos cultivados com cana de açúcar. *Turrialba* 26:302-307.
- KOSS, J.; CARVAJAL, J.F.; SOLANO, J.A. 1973. Nutrición por cobre en algunos suelos cafetaleros y cafetos de Costa Rica. *Turrialba* 23:208-215.
- LEPP, N.W.; DICKINSON, N.M.; ORMAND, K.L. 1984. Distribution of fungicide derived copper in soils, litter and vegetation of different age stands of coffee in Kenya. *Plant and Soil* 77:263-270.
- LOPEZ-HERNANDEZ, D.; HEUDES, J.R.; CARRION, N. 1986. Fraccionamiento de zinc, cobre y cobalto en suelos de banco y estero del módulo experimental de Montecal, Edo. Apure. *Turrialba* 36:395-400.
- MARTENS, D.C. 1968. Plant availability of extractable boron, copper and zinc, as related to selected soil properties. *Soil Sci.* 106:23-28.
- McBRIDE, M.B. 1982. Cu⁺² adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxyhydroxides. *Clays and Clay Minerals* 30:21-28.
- McLAREN, R.; CRAWFORD, D. 1973. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24:172-181.
- PEREZ, J.; BORNEMISZA, E. 1986. Suelos contaminados con cobre en el Pacífico Sur de Costa Rica. I. Fracciones de Cu y efecto del fosfato de roca sobre ellos. *Agronomía Costarricense* 10(1/2):165-172.
- RAIKHY, N.P.; TAKKAR, P.N. 1981. Copper adsorption by soils and its relation with plant growth. *Z. Pflanzenenergie. Bodenk.* 144: 597-612.