



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

*DETERMINACIÓN DE COBRE EN TIERRAS DE  
VIÑEDO ECOLÓGICO DE DENOMINACIÓN  
DE ORIGEN DE DIFERENTES ZONAS DE  
CATALUÑA*

---

LOREA FERNÁNDEZ DE LARRINOA ARRIOLA

*Trabajo de fin de grado*

*Junio de 2019*

*Dirigido por: Dra. Marta Calull*

## ÍNDICE

<b>1. ABSTRACT</b> .....	4
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	5
<b>2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL COBRE EN SUELOS</b> .....	5
2.1.1 METALES PESADOS EN LA NATURALEZA .....	5
2.1.2 USO DE PESTICIDAS DE BASE CÚPRICA .....	5
2.1.3 EL COBRE COMO METAL DE TRAZA .....	6
2.1.4 CONTAMINACIÓN CÚPRICA DE SUELOS .....	6
2.1.5 CARACTERÍSTICAS DEL COBRE EN SUELO .....	7
2.1.6 LEGISLACIÓN VIGENTE .....	8
2.1.7 PROYECTO INCAVI .....	9
<b>2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA</b> .....	10
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	12
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	12
<b>4.1 MATERIAL</b> .....	12
<b>4.2 REACTIVOS Y DISOLUCIONES</b> .....	13
<b>4.3 INSTRUMENTACIÓN</b> .....	13
<b>4.4 TOMA DE MUESTRA</b> .....	14
<b>4.5 TRATAMIENTO DE MUESTRA</b> .....	16
4.5.1 EXTRACCIÓN DEL COBRE BIODISPONIBLE CON EDTA- $\text{Na}_2$ .....	16
4.5.2 EXTRACCIÓN DEL COBRE TOTAL CON AQUA RÉGIA .....	18
<b>4.6 DETERMINACIÓN DE COBRE POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA</b> .....	19
4.6.1 PREPARACIÓN DE PATRONES.....	19
4.6.2 DETERMINACIÓN DEL COBRE .....	20
<b>4.7 DETERMINACIÓN DEL pH</b> .....	21
4.7.1 IMPORTANCIA .....	21
4.7.2 DETERMINACIÓN.....	22
<b>4.8 DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA</b> .....	22
4.8.1 IMPORTANCIA .....	22
4.8.2 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES .....	23
4.8.3 DETERMINACIÓN.....	23
4.8.4 CÁLCULOS: .....	24
<b>4.9 DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA</b> .....	25
4.9.1 IMPORTANCIA .....	25
4.9.2 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES .....	25

4.9.3	DETERMINACIÓN.....	25
4.9.4	CÁLCULOS .....	27
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>28</b>
<b>5.1</b>	<b><i>DENOMINACIÓN DE ORIGEN DEL PENEDES</i> .....</b>	<b>30</b>
<b>5.2</b>	<b><i>DENOMINACIÓN DE ORIGEN TARRAGONA</i>.....</b>	<b>33</b>
<b>5.3</b>	<b><i>DENOMINACIÓN DE ORIGEN PRIORAT</i>.....</b>	<b>36</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>43</b>
	<b>ANEXO 1: Normativa Europea sobre el uso de pesticidas con base cúprica.....</b>	<b>44</b>

## 1. ABSTRACT

The use of phytosanitary products at viticulture has been a long time ago activity which helps to front plant diseases, but most of them are based on heavy metals, which, because of them phytotoxicity, change soil or plant parameters in consequence of contamination. Copper is one of those heavy metals and its toxicity has not been thoroughly studied, creating a great problem of soil contamination. With the commercialization of these products, the lands of Catalan vineyards have also suffered copper accumulation, not considering the problems it could cause. In addition to the morphological changes of the plant and the fertility of the soil, the existing microorganisms in these zones can also be accomplices of said contamination.

A study has been carried out on the concentration of copper in soils of different Denominations of Origin of Catalonia. The permissivity of the legislation limits 50 mg/kg of copper for acid soils and 150 mg/kg for basic soils (even annual limitation is of 7 Kg/ha or 28 Kg/ha in 4 years, for every soil types) and after this study it will be possible to observe if these limitations are met or if a solution will have to be found against this terrestrial contamination.<sup>1</sup> In the present study, apart from the determination of this heavy metal concentration, will be also determined other parameters as pH, organic matter or texture, that are important and determinative in copper activity and its accumulation.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL COBRE EN SUELOS

#### 2.1.1 METALES PESADOS EN LA NATURALEZA

Los metales pesados pueden aparecer en el suelo de forma natural, no siendo efecto de la actividad humana y, por tanto, tampoco un indicativo de contaminación medioambiental. Pero la acumulación de estos metales, en gran medida, se agrava por el proceso de uso continuado de pesticidas con base metálica, constituyendo parte de un gran problema para la productibilidad y fertilidad de estos suelos. El uso de estos productos puede llegar a modificar la morfología de la planta, la bioquímica y la fertilidad de los suelos, por ejemplo, dada la fitotoxicidad que inducen los metales.

La viticultura acoge gran parte de prácticas agrícolas en muchos países, en el cual se hace uso de diferentes productos fitosanitarios, orgánicos como inorgánicos, para hacer frente a diversidad de enfermedades de la planta. Como resultado de este uso incontrolado, la contaminación de los suelos de viña ha aumentado notablemente, rebasando los límites establecidos por la normativa de la Unión Europea y poniendo en riesgo el futuro del suelo y de la planta y, como consecuencia, del propio producto vitivinícola comercial: el vino.

#### 2.1.2 USO DE PESTICIDAS DE BASE CÚPRICA

Los fungicidas de base cúprica son uno de los más eficaces y usados, además de ser los únicos homologados en la viticultura ecológica. No obstante, han sido pocos los estudios que se han llevado a cabo para conocer los efectos de este metal en el suelo o planta. El cobre es base de diferentes productos fitosanitarios como el Caldo Bordelés, sulfato de cobre neutralizado con carbonato de calcio, que fue la primera sal cúprica usada para la prevención y cura del mildiu. Más recientemente se han comercializado productos con base de sulfato de cobre, oxiclورو de cobre  $[\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$ , hidróxidos u óxidos y que tienen la misma finalidad.<sup>2</sup>

Como ya se ha hecho mención anteriormente, los fungicidas de cobre empezaron a usarse para el control tradicional del mildiu (*Plasmopara viticola*), la cual afectaba a la planta de la vid y, más concretamente, a las hojas y al fruto. Se trata de un hongo y su actividad se inicia, sobre todo, en primaveras lluviosas y puede perdurar hasta otoño.

### **2.1.3 EL COBRE COMO METAL DE TRAZA**

El cobre es un elemento de traza y, por tanto, esencial para la vida de humanos y microorganismos, pero la cantidad adecuada es importante para el buen metabolismo y el funcionamiento del ser vivo.

Las plantas necesitan de este metal para ejercer la fotosíntesis y la obtención de la clorofila, para las reacciones enzimáticas y la respiración oxidativa de las mitocondrias (obtención de ATP), ya que el cobre es parte del citocromo C oxidasa perteneciente a la cadena de la respiración celular.

Además, este metal es parte de diferentes proteínas que ejercen actividades como la oxidación, transporte de electrones, de oxígeno o la reducción de nitritos, entre otras funciones.

### **2.1.4 CONTAMINACIÓN CÚPRICA DE SUELOS**

Los efectos contaminantes del cobre en el suelo de sistemas agronómicos se concretan en dos puntos; el primero es la fitotoxicidad, que el mayor riesgo de este se da en suelos ácidos con una baja capacidad de intercambio catiónico, ya que en estas condiciones el viñedo puede ser un cultivo sensible. Cuánto más ácido sea el suelo, el cobre tiende a desplazarse a capas más profundas y contaminar aguas subterráneas y el agrosistema en general.<sup>3</sup> Por este motivo, la mayoría de los estudios se han llevado a cabo en tierras gallegas por su naturaleza ácida y mayor peligro de contaminación.<sup>4</sup> El segundo punto es el aumento de la concentración de metales. Este hecho influye negativamente en la sostenibilidad de los agroecosistemas; afecta de manera adversa en las comunidades microbianas.

Normalmente esta acumulación se da en la superficie de la tierra ya que la vid, al tener un tallo leñoso, a penas acumula cobre en sus tejidos; esto hace que la contaminación se minimice fuera del agrosistema.

A parte de dicha razón, es la superficie de la tierra dónde se encuentra la gran parte de la materia orgánica; la sorción de la materia orgánica del suelo mediante la formación de complejos, especialmente con ácidos húmicos y fúlvicos, presenta un importante mecanismo de retención del cobre en suelos.

Esto es, la materia acaba formando complejos organometálicos estables e inmóviles con el cobre biodisponible minimizando la fitotoxicidad del metal y, por tanto, disminuyendo la contaminación de suelos.<sup>5</sup>

Por estos motivos es necesaria la determinación de cobre en los suelos y la puesta en marcha de métodos analíticos para ello, ya que una cantidad excesiva de metal podría ser contraproducente y llegar a afectar a la calidad de las uvas y, consecuentemente, al vino.

Si los niveles de cobre exceden la capacidad de asimilación de las levaduras del fruto (la uva), se producirían problemas de fermentación y, por tanto, aumentaría la cantidad de cobre en el vino. Por tanto, no solamente el problema persistiría en el sistema agrario si no que llegaría hasta al ciclo de humano, pudiendo acarrear graves problemas en la salud.

#### **2.1.5 CARACTERÍSTICAS DEL COBRE EN SUELO**

Existen varios tipos de cobre según movilidad o actividad en la planta. Por un lado, está el cobre bioasimilable, que sería la cantidad de cobre que la misma planta puede asimilar. Por otro lado, el cobre biodisponible, es el cobre que se acompleja con la materia orgánica y arcilla, sobre todo. Conforme se descomponen estas fracciones de tierra, se libera el cobre biodisponible.

Y, por último, el cobre total, es el conjunto de cobre bioasimilable, biodisponible y el enlazado a estructuras cristalinas de óxidos, carbonatos, etc.

Cada tipo de cobre puede ser cuantificado mediante diferentes métodos analíticos como se podrá observar en la parte experimental. No obstante, como el cobre biodisponible se extrae con una disolución de Na<sub>2</sub>-EDTA Suelen encontrarse, también, complejos formados por cobre con hierro, manganeso o hidróxidos de estos metales.

Por otro lado, el cobre total se cuantificará mediante una extracción con agua regia, esto es, una mezcla de ácido clorhídrico y nítrico en relación 3:1.<sup>6</sup>

Por tanto, existen factores que se relacionan con la acumulación de cobre y su fitotoxicidad, los cuales también se determinarán para poder relacionar conceptos y resultados numéricos.

El primero es el pH; según la naturaleza del suelo, ácida o básica, el cobre tiende a desplazarse o a inmovilizarse. En pH-s ácidos la solubilidad del cobre aumenta y no tiende a crear complejos, lo que hace que aumente su fitotoxicidad y la contaminación de aguas subterráneas por su mayor capacidad de migración. Por otro lado, a pH-s básicos, el cobre tiende a enlazarse a la materia orgánica, carbonatos u otras estructuras cristalinas, formando complejos organometálicos estables y quedándose inmóvil, disminuyendo su fitotoxicidad en la tierra.<sup>5</sup>

El segundo parámetro es la materia orgánica que, como ya se ha explicado, mediante la sorción forma complejos organometálicos estables con el cobre biodisponible formando complejos organometálicos estables inmovilizando el metal y, consecuentemente, disminuyendo su fitotoxicidad. Este cobre biodisponible se va liberando a la vez que materia orgánica se descompone.

Por último, se estudia la textura y, más concretamente, el porcentaje de arcilla. Esta fracción de tierra (partículas de tamaño de menos de 0,002 milímetros de diámetro) se comporta de una manera parecida a la materia orgánica y forma complejos con el cobre biodisponible por medio de la sorción. La arcilla, que se encuentra enlazada a otros materiales, retiene el cobre y libera los materiales que tenía unidos.

#### 2.1.6 LEGISLACIÓN VIGENTE

Con la introducción de la viticultura ecológica las concentraciones de cobre han aumentado notablemente ya que la normativa de esta actividad homologa los productos con base cúprica (reglamento CE n.º 889/2008) por su origen mineral.

La normativa europea incorpora restricciones de las dosis a utilizar: *Hasta 4 kg por hectárea y año. No obstante, en el caso de los cultivos perennes los Estados miembros podrán disponer que el límite de 6 kg de cobre pueda excederse durante un año determinado, siempre que la cantidad media empleada efectivamente durante un periodo de 5 años que abarque este año más los cuatro anteriores no supere los 6 kg.*<sup>7</sup>

Como consecuencia del uso excesivo de estos compuestos, la cantidad de cobre que se acumula cada año en la tierra es de entre 10 y 15 Kg de cobre por cada hectárea, pero la normativa vigente limita el uso de los fertilizantes a 7 Kg/ha por año o hasta 28 Kg/ha en 4 años.<sup>1</sup>(Anexo 1)

Además, se ha concretado una franja de concentración para determinar el peligro al que está expuesto el suelo y su fertilidad: 50 mg/Kg para suelos ácidos y 150 mg para suelos básicos.

La restricción de la dosis anual de cobre es una limitación importante para los viticultores ecológicos; en condiciones de fuerte presencia de mildiu, que se da especialmente en primaveras lluviosas, esta restricción puede suponer un problema importante en el control de dicha enfermedad. Actualmente, numerosos estudios tienen como objetivo estudiar los factores de reducción de la dosis y/o el número de tratamientos a realizar. Siguiendo esta línea, INCAVI, con la colaboración del Servicio de Protección Vegetal y empresas del sector vitivinícola y de fitosanitarios realiza proyectos relacionados a este.

#### **2.1.7 PROYECTO INCAVI**

La base del proyecto es la determinación de cobre biodisponible y total de muestras de tierra de viñedos ecológicos de Denominaciones de Origen de Cataluña, además del análisis de diferentes parámetros fisicoquímicos y la recogida de información de las parcelas que pueda incidir en la acumulación y la dinámica del cobre en el suelo.

Este trabajo, no obstante, se centra en la determinación de cobre de 5 muestras de tres Denominaciones de Origen de Cataluña: DO Penedés, DO Tarragona y DO Priorat.

## 2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA<sup>8</sup>

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica analítica que sirve para la determinación de metales y se basa, en gran medida, en la Ley de Beer-Lambert. Esta Ley relaciona la intensidad de la luz emitida hacia una muestra (disolución) y la intensidad de la luz saliente de dicha muestra, con la absorbancia (intensidad de luz que absorbe la muestra).

Los átomos de los metales de la muestra se encuentran en estado fundamental, esto es, contienen la energía mínima. Estos pueden absorber luz (energía) y promover sus electrones a orbitales energéticamente más altos por excitación. Cada elemento se diferencia por absorber una longitud de onda determinada y esa longitud de onda es la energía que se necesita para hacer la transición de electrones de un estado energético a otro superior.

La cantidad de energía (longitud de onda) que se proporciona a la muestra es conocida y depende de la lámpara que se use, ya que hay una lámpara por cada elemento a determinar. Como ya se explicará más adelante, estas lámparas contienen un cátodo fabricado con cada metal y, por tanto, la longitud de onda que se proporciona depende del elemento que se vaya a determinar. Al irradiar la muestra, solo una parte de la energía proporcionada traspasa la llama, ya que la otra parte la absorbe la misma muestra. Esta diferencia de energía (entre la proporcionada y la que traspasa la llama) es recogida por el detector.

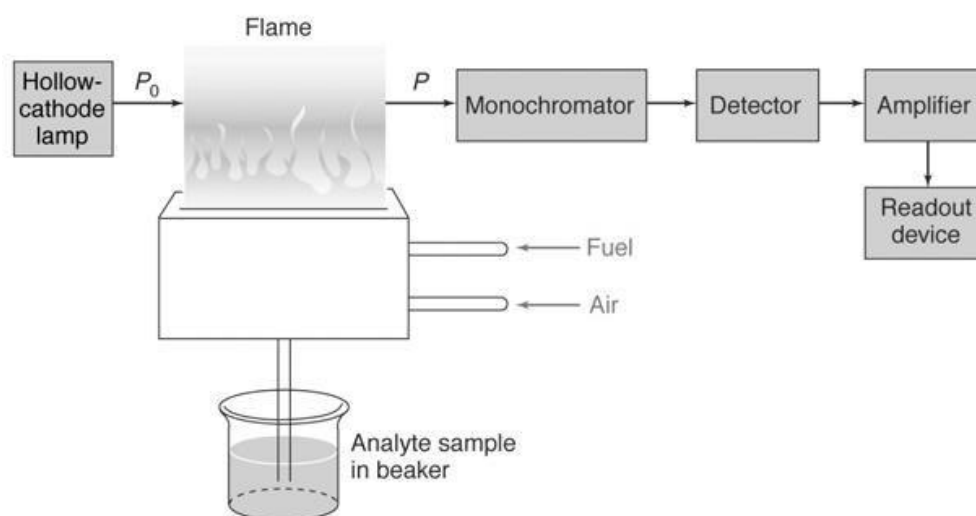


Figura 2.2.1. Esquema del proceso de la espectrometría de absorción atómica con llama.

Para poder llevar este proceso, el instrumento consta de 6 partes: lámpara de cátodo vacío, nebulizador, llama, monocromador, detector y amplificador.

La lámpara es la fuente que emite la luz hacia la muestra. Esta fuente de radiación contiene dos electrodos: por un lado, el cátodo, que es un cilindro vacío fabricado con el metal a determinar y, el ánodo, que normalmente es de wolframio.

La muestra líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida hasta el nebulizador donde se desintegra (atomiza) formando pequeñas gotas que son llevadas hasta la llama, produciéndose la desolvatación (se evapora el disolvente formando un aerosol sólido).

Una vez en la llama, se mezcla con el combustible, el cual libera los elementos presentes en la muestra que, después, absorben la luz originada por la lámpara.

La llama tiene que tener una temperatura adecuada para que los átomos de la matriz no se desestabilicen; para llegar a esta temperatura se hace uso de mezcla de combustibles como pueden ser el oxígeno (aire) y el acetileno.

A continuación, el monocromador filtra las longitudes de onda deseadas que llegan del paso de la luz por la llama y el detector transforma la señal óptica proveniente del monocromador en señal eléctrica.

Para este último paso, como se ha explicado anteriormente, se mide la diferencia de energía irradiada y la transmitida tras el paso por la muestra.

### 3. OBJETIVOS

El objetivo principal es conocer los niveles de cobre biodisponible y total en tierras de viñedo ecológico de Denominación de Origen de Cataluña para evaluar el potencial y prever los efectos nocivos del metal sobre la ecología del suelo vitícola o sistemas acuáticos cercanos.

El segundo objetivo es la determinación de factores relacionados con el suelo que influyen en la acumulación y la fitotoxicidad del cobre como son el pH, la textura (% de arcilla) y materia orgánica con el fin de relacionarlo con las concentraciones de cobre y justificar los valores.

### 4. PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 MATERIAL

- Vasos de precipitado de 100 ml
- Matraces aforados de 100 mL y 50 mL
- Papeles de filtro Whatman nº 42
- Embudos
- Probeta de 100 mL
- Bureta 50 ml
- Pipeta graduada 1 mL, 2 mL, 5 mL, y 10 mL
- Hidrómetro de Bouyoucos
- Cuentagotas
- Parafilm
- Imanes
- Digestores pyrex de 250 mL
- Erlenmeyer de 500 mL
- Probetas 1 L

#### 4.2 REACTIVOS Y DISOLUCIONES

- Ácido clorhídrico, HCl 35 % (Scharlab; CAS: 7647-01-0)
- Ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> 65 % (J.T Baker; CAS: 7697-37-2)
- Ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95-98 % (Scharlab; CAS: 7664-93-9)
- Dicromato potásico, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 1 M (Merck; CAS: 7789-00-6)
- Ácido ortofosfórico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % (Scharlab; CAS: 7664-38-2)
- Fluoruro sódico, NaF 1 M (Merck; CAS 7681-49-4)
- Difenilamina (Scharlab; CAS: 122-39-4)
- Sal de Mohr, sulfato ferroso amónico hexahidratado: Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (J.T Baker; CAS: 7783-85-9)
- Hexametáfosfato de sodio, 50 g/L (Calgón)
- Ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica, EDTA-Na<sub>2</sub> (Scharlab, CAS: 6381-92-6)
- Solución estándar de cobre, 1 g/L (PanReac, código de producto: 313178)

#### 4.3 INSTRUMENTACIÓN

- |   |  |
|---|--|
| - Agitador magnético<br>(Lab companion MS-23M, MS-53M<br>Jeio Tech) | - Digestor de bloque (JP Selecta, Bloc<br>digest 12)         |
| - Agitador manual   | - pH-metro (Crison GLP 22)                                   |
|   | - Espectrómetro de absorción<br>atómica (Perkin Elmer AA400) |

#### 4.4 TOMA DE MUESTRA

La recogida de las muestras de tierra de los viñedos lo hacen los viticultores de la estación enológica de Vilafranca del Penedés. La extracción de la tierra se hace en los primeros 20 cm de matriz, zona en la cual la vid está en contacto con la tierra y, por tanto, está expuesta a metales, microbios, etc. Tras la codificación de estas muestras (PR Priorat, TR Tarragona, PN Penedés, etc.) las hacen llegar al laboratorio de Reus donde se lleva a cabo la determinación de diferentes parámetros. Antes de cualquier análisis, las muestras se han de secar para eliminar la humedad que puedan tener y minimizar el error de los resultados. Para ello, estas muestras se pasan a bandejas de aluminio y se colocan en el horno.



**Figura 4.4.1.** Fotografía de muestras de tierra en bandejas de aluminio antes del secado.

Este horno (ver **Figura 4.4.2**) aumenta la temperatura gradualmente hasta llegar a los 60 ° C, en los que se mantiene durante 48 horas y se elimina la humedad de las tierras. Este proceso es determinante ya que la presencia de agua en las muestras puede condicionar todos los análisis que se hagan posteriormente.



**Figura 4.4.2.** Fotografía de muestras de tierra en bandejas de aluminio en proceso de secado



**Figura 4.4.3.** Fotografía de muestras de tierra secadas y tamizadas

Después de secarlas, se pasan por un molino para disminuir el tamaño de las partículas más grandes y usando tamizadores se obtienen partículas de tierra de 1 y 2 milímetros de diámetro.

#### 4.5 TRATAMIENTO DE MUESTRA

##### 4.5.1 EXTRACCIÓN DEL COBRE BIODISPONIBLE CON EDTA- $\text{Na}_2$ <sup>9</sup>

El cobre biodisponible es la fracción de cobre total que se acompleja con la materia orgánica, arcilla o metales como el hierro o el aluminio, por ejemplo. Al enlazarse a cualquiera de estas, se forman complejos que inhabilitan la movilidad del cobre y, así, se minimiza la fitotoxicidad del metal. Estos complejos son más o menos insolubles, tendentes a mantener una concentración de equilibrio en la solución del suelo.

El cobre biodisponible se va liberando a la vez que la materia orgánica se descompone y, este cobre, se podrá enlazar a otras fracciones o metales. De esta manera, para la extracción de este tipo de cobre, se usan agentes quelantes como el EDTA disódico. Este agente quelante simulará el papel de los materiales antes nombrados (materia orgánica, arcilla...) y formará complejos inmovilizados. De esta manera, al impregnar la tierra con la disolución de sal disódica, el cobre biodisponible se enlazará al EDTA formando complejos organometálicos. A la hora de la filtración, los complejos que se forman pasarán a estar en la fase acuosa (filtrada) y la fracción sobrante quedará retenida en el filtro.

##### 4.5.1.1 Preparación de la disolución de EDTA- $\text{Na}_2$ 0,05 M

Para la preparación de la disolución se disuelven 16,91 g de sal disódica y se lleva a un litro con agua destilada.

#### 4.5.1.2 Extracción

Se pesan 5 g de muestra de tierra en vasos de precipitación de 100 mL al cual se añadirán 25 mL de la disolución preparada de EDTA- $\text{Na}_2$ .

Se agita durante 2 horas y se filtra a matraces aforados de 100 mL, los cuales se enrasan con agua destilada (ver **Figura 4.5.1.2.1**)

Para poder llevar el buen seguimiento de la medición del metal, se hace uso de una muestra de referencia. Éste se toma como si fuese un patrón y en las determinaciones se ve si la repetitibilidad de las concentraciones es alta, esto es, si de un día a otro la muestra de referencia da un valor constante y, de la misma manera, se controla si el proceso es repetitivo y constante.

También se hace un blanco para eliminar la señal de la disolución extractora (EDTA- $\text{Na}_2$ ) de las muestras tras la determinación con el espectrómetro.



**Figura 4.5.1.2.1.** Fotografía de la filtración de las muestras tras la extracción del cobre biodisponible mediante el método de EDTA- $\text{Na}_2$ .

#### 4.5.2 EXTRACCIÓN DEL COBRE TOTAL CON AQUA RÉGIA<sup>10</sup>

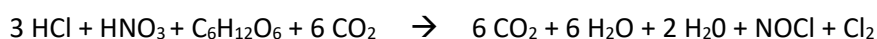
El cobre total es la suma del cobre biodisponible, bioasimilable y el acomplejado con carbonatos (el cobre enlazado a materiales inorgánicos amorfos) u otros elementos como son el hierro, manganeso o aluminio, por ejemplo (cobre enlazado a estructuras cristalinas).

Desde hace décadas, en el ámbito de la química ambiental, se ha hecho uso de la digestión con ácido fluorhídrico para la determinación del contenido total de metales pesados, ya que éste disuelve completamente los minerales del suelo liberando los metales pesados retenidos en la estructura cristalina de la matriz.

No obstante, se ha extendido el uso de combinaciones de ácidos alternativos al fluorhídrico por los problemas intrínsecos que este acarrea. Las nuevas alternativas (ácido nítrico, ácido clorhídrico o perclórico, etc.) no solubilizan los minerales, si no que los destruyen liberando el metal absorbido en diferentes estructuras como la arcilla o la materia orgánica.

Por ese mismo hecho se hace uso de la mezcla de ácido nítrico y clorhídrico en relación 1:3 para la extracción. Para llevar a cabo este proceso se dispone de un digestor el cual facilitará el aumento y el control de la temperatura además de la eliminación de gases formados.

Mediante este método se consigue oxidar las sustancias orgánicas presentes en la matriz dando lugar a la siguiente reacción (reacción general):



Con el tiempo el cloruro nitrosilo se descompone en óxido nítrico y cloro gaseoso:



##### 4.5.2.1 Extracción

Se pesa 1 g de muestra y se deposita en los tubos de pyrex que constituyen el digestor. Una vez depositados los tubos en el digestor, se le añaden 9 mL de ácido clorhídrico y 3 mL de ácido nítrico. El proceso se divide en 3 fases en los cuales los tubos están tapados por un cabezal conectado al grifo para formar vacío y eliminar los gases que se generan. La primera fase es la predigestión y se da durante 16 horas a temperatura ambiente.

Pasado este tiempo, en la segunda fase se aumenta la temperatura hasta 140 °C durante 2 horas. Una vez los tubos están fríos, se añaden 12 mL de ácido clorhídrico y se aumenta la temperatura hasta los 80 °C durante 20 minutos. Seguidamente se filtran y enrasan con agua destilada.

#### **4.6 DETERMINACIÓN DE COBRE POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA<sup>11</sup>**

##### **4.6.1 PREPARACIÓN DE PATRONES**

Para la calibración del instrumento y la obtención de la recta de calibración para la consiguiente determinación del cobre, se preparan patrones de diferentes concentraciones para que después, con la ecuación obtenida con la recta de calibración, el instrumento introduzca el valor de la absorbancia y refleje la concentración del metal de la muestra en mg/L.

El primer paso será la preparación de la solución madre, de 2,5 ppm, y éste es preparado basándose en una disolución estándar de cobre (1 g/L). Se pipetea 2,5 mL de la disolución madre en un matraz de 50 mL y se enrasa con agua destilada. Partiendo de esta disolución, se preparan los patrones que se harán servir para la recta de calibración: 0,25 ppm, 0,5 ppm, 1,0 ppm y 2,5 ppm. Para ello, se pipetea 0,25 mL, 0,5 mL, 1 mL y 2,5 mL, respectivamente, en cada matraz de 50 mL y se enrasan con agua destilada (ver **Figura 4.6.1.1**). Los patrones se preparan con esas concentraciones por que las muestras dan valores que entran dentro de ese rango. Esto es, al analizar la muestra se obtiene el valor de la absorbancia y es introducida en la recta de calibrado para interpolar la concentración y, por lo general, están dentro de la recta. Si alguna de las muestras da absorbancias por encima de la absorbancia del patrón más concentrado, el de 2,5 ppm, la muestra es diluida. Con esta dilución lo que se consigue es que la nueva absorbancia esté dentro de la recta de calibrado y la interpolación de la concentración tenga el mínimo error.



**Figura 4.6.1.1.** Fotografía de patrones para la obtención de la recta de calibrado antes de la determinación del cobre de las muestras.

#### 4.6.2 DETERMINACIÓN DEL COBRE

Para comenzar con la determinación de las muestras, se inicia el programa informático del equipo: WinLab32.

El primer paso es la elección del método dependiendo del metal que se vaya a determinar; estos métodos están normalizados por lo que aumenta la fiabilidad de los resultados. Una vez elegido, en una lista, se identifican las muestras según la posición en la que se encuentren en la gradilla para que el *autosampler* localice la posición de la muestra a analizar.

El segundo paso es encender la lámpara específica del metal con el que se vaya a trabajar. La activación de esta fuente de radiación necesita entre 10 y 15 minutos para calentarse y emitir la longitud de onda determinada.

Y, por último, antes de comenzar con la determinación del cobre, se obtienen la recta de calibración y la pendiente con los patrones. Para ello, los patrones se depositan en tubos de ensayo junto a un blanco (agua en este caso, al ser este el diluyente usado para la preparación de patrones y muestras).

Tras la obtención de la recta de calibrado, se comienza con la determinación de las muestras. El programa informático vinculado al espectrómetro hace uso de la ecuación de la recta para que, tras la medición de la absorbancia de las muestras, interpole el resultado.

En el caso de las muestras, como ya se ha hecho mención en el apartado de las extracciones, se prepara un blanco y una muestra de referencia. Estos se leen por triplicado; la lectura del blanco sirve para la corrección de las absorbancias de las muestras, esto es, eliminar la absorbancia que da el disolvente sin muestra.

La muestra de referencia, por otro lado, sirve para llevar el control de los análisis. Esto es, la absorbancia (y la concentración) de dicha muestra de referencia han de ser repetitivas durante las determinaciones.

## **4.7 DETERMINACIÓN DEL pH<sup>12</sup>**

### **4.7.1 IMPORTANCIA**

Mediante la determinación del pH de los suelos, se determina el potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo, que es función de la actividad de los iones de hidrogeno a ambos lados de la membrana.

Es un factor determinante en la solubilidad de los metales ya que, el cobre entre otros es un ácido de Lewis y el hidrógeno compite directamente para ocupar lugares de acomplejamiento y, por ello, la solubilidad de estos ácidos de Lewis aumenta cuando baja el pH. Estos lugares de acomplejamiento son los ocupados por los cationes de  $\text{Cu}^{2+}$  o más conocido como cobre biodisponible que, como se ha explicado, es el cobre que se enlaza a estructuras inorgánicas amorfas o cristalinas como son otros metales (hierro, manganeso o hidróxidos de estos) y a la materia orgánica.

Cuánto más ácido sea el suelo, el cobre migra más fácilmente, aumentando su fitotoxicidad y la capacidad de contaminación. Por lo contrario, en suelos básicos, el efecto es el contrario y tiende a acumularse en la parte superior de la capa.

#### 4.7.2 DETERMINACIÓN

Se pesan 10 g de cada muestra de tierra en vasitos de plástico, se añaden 25 ml de agua y se agitan durante 5 minutos a velocidad media. Pasado este tiempo, se retiran los vasitos del agitador magnético y se dejan reposar durante media hora. Después, se mide el pH con un pH-metro, que se calibra antes de su uso con tampones de pH 7 y pH 4 o 9.

La elección del segundo tampón depende de la naturaleza (pH) de las muestras. Esto es, si los valores de pH de las muestras se acercan al 8-9, es conveniente que la calibración se haga con el tampón de pH 9 ya que el error de la determinación será mejor.

Esto es, el pH de la muestra queda dentro de la recta que se obtiene con la calibración con los tampones. Si no, queda fuera de esta recta y el resultado se extrapola, aumentando el error.

### 4.8 DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA<sup>12</sup>

#### 4.8.1 IMPORTANCIA

El carbono del suelo se puede encontrar de forma muy variada: como compuesto inorgánico (CO<sub>2</sub>, carbonato, etc.), compuestos orgánicos (restos de plantas, animales, y/o productor derivados de los que constituyen el humus, por ejemplo) y en forma elemental (grafito, carbón, etc.).

Para la determinación de la materia orgánica, se analiza el carbono orgánico residual de la matriz. Este análisis permite tener información indirecta del suelo porque, como ya se ha dicho anteriormente, la materia orgánica influye en muchos factores como pueden ser la retención del agua y la estructuración o aireación del suelo, entre otros. Pero, sobre todo, en la capacidad de acomplejamiento con nutrientes como el cobre y, así, inmovilizar un porcentaje del cobre existente en la tierra: el cobre biodisponible.

Este cobre se enlaza a la materia orgánica al encontrarse como ión Cu<sup>2+</sup>, creando un complejo e inmovilizando el metal y, así, disminuyendo su fitotoxicidad. Gracias a esta inmovilidad, el cobre no puede migrar a capas más profundas y, por tanto, tampoco agravar la contaminación del suelo ni de las aguas subterráneas.

Generalmente, la cantidad de materia orgánica es de entre 0 y 1 % pero este parámetro depende de la actividad humana (uso de fertilizantes orgánicos, por ejemplo), la comunidad microbiana y el clima.

El clima interviene de forma determinante sobre la génesis del suelo, el desarrollo de la vegetación y la actividad de los organismos edáficos. La humedad y temperatura son factores prioritarios en la transformación de la materia orgánica y a igualdad de condiciones, los suelos de las zonas más cálidas contienen menos materia orgánica que los suelos de las zonas frías.

#### **4.8.2 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES**

##### *4.8.2.1 Sulfato ferroso amónico 0,5M*

Pesar 196,1 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , añadir agua, 15 mL de ácido sulfúrico concentrado, para evitar la oxidación, y enrasar a 1000 mL con agua destilada.

##### *4.8.2.2 Dicromato potásico 1M*

Disolver 49,04 g de sal en agua destilada y enrasar a 1 L en un matraz aforado.

#### **4.8.3 DETERMINACIÓN**

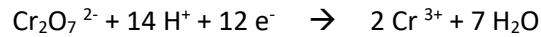
La determinación de la materia orgánica en tierras se realiza mediante valoraciones rédox con dicromato potásico (dicromatometría) y sulfato ferroso amónico.

Se pesa 1 g de tierra pasado por el tamiz de 2 mm y se añaden 10 ml de dicromato potásico, moviendo ligeramente el matraz para que la muestra se impregne. Seguidamente, bajo la campana, se le añaden 20 ml de ácido sulfúrico para generar entorno ácido y pueda darse la reacción rédox. La reacción es exotérmica por lo que generará calor y se dejará reposar hasta que se enfríe.

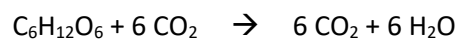
El siguiente paso es añadir 10 ml de ácido orto fosfórico, 2 ml de fluoruro sódico y 1 ml de difenilamina (indicador) y hacer la valoración con sulfato ferroso. El viraje es de color marrón verdoso a verde. También se prepara un blanco siguiendo el mismo proceso.

Para llevar a cabo dicha determinación, se dan las siguientes reacciones de oxidación-reducción:

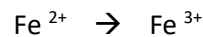
- a. Reducción del  $\text{Cr}^{6+}$  del dicromato potásico con ácido sulfúrico:



- b. Oxidación de la materia orgánica (se considera un hidrato de carbono como la glucosa) en presencia de dióxido de carbono:



- c. Valoración del exceso oxidante con sulfato amónico ferroso (sal de Mohr):



#### 4.8.4 CÁLCULOS:

Tras la valoración de cada muestra se obtiene el valor (mililitros) de solución ferrosa que se hacen servir. Con este dato, primero, se calcula el porcentaje de carbono orgánico de la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ C orgánico: } (V_b - V_m) * 10^{-3} * (12/4) * (1/p) \quad (4.8.4.1)$$

$V_b$  = volumen de sal ferrosa gastado en el ensayo del blanco

$V_m$  = volumen de sal ferrosa gastado con la muestra

$P$  = peso de la muestra en gramos

$$\% \text{ Materia orgánica: } \% \text{ C orgánico} * 1,724 \quad (4.8.4.2)$$

O de una manera más simplificada:

$$\% \text{ Materia orgánica: } [1 - (V_m/V_b)] * 5,15 \quad (4.8.4.3)$$

## **4.9 DETERMINACIÓN DE LA TEXTURA<sup>12</sup>**

### **4.9.1 IMPORTANCIA**

La textura es una propiedad física del suelo que sirve para describir la proporción relativa de las diferentes medidas de partículas de la matriz: arena (2-0,05 mm), limo (0,05-0,002 mm) y arcilla (menos de 0,002 mm). Con este parámetro, se explica el comportamiento agrícola del suelo, el abastecimiento de nutrientes, etc. A lo que la relación con el cobre se refiere, el papel importante lo juega la arcilla. Este incide por ser un material que tiene un efecto de sorción del metal, esto es, retiene el cobre intercambiándolo por otra sustancia cuándo está en contacto con esta. Por lo que una elevada cantidad de arcilla aumenta la concentración de cobre.

El método de determinación se basa en la Ley de Stokes el cual explica cómo las partículas en suspensión en un líquido en reposo se depositan a una velocidad en función de la fuerza de gravedad, el radio y la densidad de las partículas que se depositan y la densidad y la viscosidad del líquido.

### **4.9.2 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES**

#### *4.9.2.1 Hexametáfosfato de sodio*

Pesar 50 g de de Calgón comercial, disolver en agua destilada mediante agitación y enrasar en un mataz de 1 L.

### **4.9.3 DETERMINACIÓN**

Para la preparación de las muestras se pesan 50 g de tierra en un Erlenmeyer al que se le añaden 100 mL de disolución de Calgón ya preparado y 250 mL de agua destilada y se lleva a agitación durante media hora. Tras este periodo de tiempo se deja en reposo hasta el próximo día y se agita nuevamente durante 30 minutos. Estas disoluciones se pasan a probetas de un litro y se enrasa con agua destilada.

También se hace un blanco siguiendo el mismo proceso; se añaden 100 mL de la disolución de Calgón a la probeta de 1 litro y se enrasa con agua destilada. La determinación se lleva a cabo mediante el método del densímetro de Bouyoucos (ver **Figura 4.9.3.1**) con el cual se mide tanto la densidad del líquido (con hidrómetro) como la temperatura de la disolución.



**Figura 4.9.3.1.** Fotografía de la medición de la densidad mediante el densímetro de Bouyoucos para el estudio de la textura.

Las lecturas de la densidad se dividen en dos partes; la primera (L1), se hace cuándo las partículas están en suspensión (se hace uso de un agitador manual) y, la segunda (L2), tras un periodo de reposo de 2 horas o cuándo las partículas de la disolución se hayan depositado en la parte inferior de la probeta.

La escala del hidrómetro está calculada para una temperatura de 20 °C por lo que se hace una corrección de la lectura; por cada grado de diferencia corresponde con una corrección de 0,36 en la lectura observada.

#### 4.9.4 CÁLCULOS

- i. Lectura del blanco corregida:

$$[(X \text{ } ^\circ\text{C} \pm 20 \text{ } ^\circ\text{C}) * 0,36] + L \text{ blanco} \quad (4.9.4.1)$$

- ii. Lectura de muestra corregida (L1 y L2)

$$[(X \text{ } ^\circ\text{C} \pm 20 \text{ } ^\circ\text{C}) * 0,36] + L \text{ densidad} - L \text{ blanco corregido} \quad (4.9.4.2)$$

a. **ARENA:**  $100 - (L1 * 2)$  (4.9.4.3)

b. **ARCILLA:**  $L2 * 2$  (4.9.4.4)

c. **LIMO:**  $100 - (\text{arena} + \text{arcilla})$  (4.9.4.5)

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras la interpolación de las absorbancias en la recta de calibrado, se obtienen las concentraciones de cobre biodisponible y cobre total en mg/L pero sin la corrección del blanco.

El primer paso es la resta de la absorbancia del blanco a las absorbancias de las muestras, para eliminar la señal de las disoluciones extractoras (EDTA-Na<sub>2</sub> y HCl/HNO<sub>3</sub>). Una vez calculadas las nuevas absorbancias, se hace una regla de 3 para calcular la nueva concentración en mg/L partiendo de la concentración del principio. Pero, en este caso, interesa la conversión de las unidades a mg/kg ya que se trata de una matriz sólida.

- Para el cálculo de la concentración del cobre biodisponible: el peso inicial de la muestra es de 5 g y se diluye a 100 mL.

$$X \frac{mg}{L} * \left( \frac{100 mL * 10^{-3}}{5 g * 10^3} \right) = X \frac{mg}{L} * \left( \frac{100}{5} \right) = Y \frac{mg}{kg} \quad (5.1)$$

- Para el cálculo de la concentración de cobre total: el peso inicial es de 1 g de muestra y se diluye a 100 mL.

$$X \frac{mg}{L} * \left( \frac{100 mL * 10^{-3}}{1 g * 10^3} \right) = X \frac{mg}{L} * 100 = Y \frac{mg}{kg} \quad (5.2)$$

Una vez calculadas las concentraciones en mg/kg, todos los resultados han sido introducidos en diferentes tablas para la relacionar y justificarlos.

Estas tablas (**Tabla 5.1.1**, **Tabla 5.2.1**, y **Tabla 5.3.1**) se han dividido por Denominaciones de Origen, exceptuando la última tabla en la que se recogen las medias de las tres Denominaciones de Origen.

En la primera tabla se exponen todos los datos; como el cobre se ha extraído tres veces para cada muestra y para cada método, se han añadido los tres resultados. Así, también se puede estudiar la repetitibilidad de estos resultados y la fiabilidad de los métodos. En el caso del pH, la materia orgánica y la arcilla, han sido determinados una única vez para cada muestra.

En la segunda tabla (**Tabla 5.1.2, Tabla 5.2.2 y Tabla 5.3.2**) se hace referencia al cobre biodisponible y a los factores que afectan en su inmovilidad y cantidad. Para una comparación más fácil, se ha calculado el porcentaje de cobre biodisponible sobre el cobre total:

$$\% \text{ Cu biodisponible} - \text{Cu total} = \frac{X \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) \text{ Cu biodisponible}}{Y \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) \text{ Cu total}} * 100 \quad (5.3)$$

Al calcular este porcentaje, todas las muestras parten del mismo valor de cobre total, 100 mg/kg, lo que hace que la justificación de los parámetros respecto a la fracción biodisponible sea más fácil. A parte, se ha graficado el porcentaje de cobre biodisponible junto a los dos parámetros que justifican su presencia: los % de materia orgánica y arcilla.

Por último, como ya se ha explicado, se han resumido todos los resultados por cada Denominación de Origen para comparar estos valores y estudiar la situación de las zonas (**Tabla 5.4.1**)

### 5.1 DENOMINACIÓN DE ORIGEN DEL PENEDÉS

**Tabla 5.1.1.** Resultados de concentraciones de cobre (biodisponible y total), pH, % de materia orgánica y de arcilla de muestras de Denominación de Origen del Penedés.

<b>MUESTRA (Repetición)</b>	<b>Cu biodisponible (mg/kg)</b>	<b>Cu total (mg/kg)</b>	<b>pH</b>	<b>Materia orgánica (%)</b>	<b>Arcilla (%)</b>	
<b>1</b>	1.	28,9	8,18	1,48	11,00	
	2.	28,5				102,5
	3.	25,1				97,1
<b>2</b>	1.	9,7	8,18	3,64	14,00	
	2.	10,2				45,1
	3.	7,8				30,9
<b>3</b>	1.	27,3	8,42	1,55	27,00	
	2.	27,7				117,5
	3.	28,8				114,0
<b>4</b>	1.	63,3	8,21	1,11	29,00	
	2.	59,3				171,5
	3.	61,4				159,7
<b>5</b>	1.	32,1	8,53	1,16	27,64	
	2.	31,5				89,0
	3.	29,5				94,6
<b>MEDIA</b>	<b>31,4</b>	<b>100,5</b>	<b>8,30</b>	<b>1,79</b>	<b>21,73</b>	

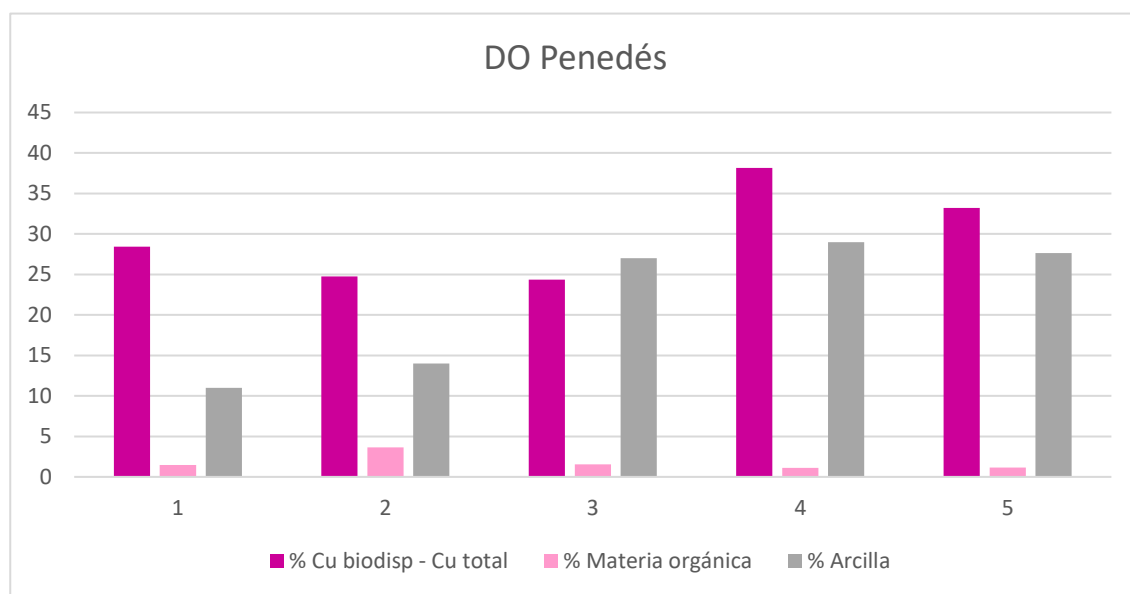
Las muestras de Denominación de Origen del Penedés son de naturaleza básica, con valores superiores a 8 y, por tanto, tienden a inmovilizar el cobre mediante complejos organometálicos. Por esa misma razón, casi un tercio del cobre total es cobre biodisponible, el cual forma complejos organometálicos estables con la materia orgánica o la arcilla, por ejemplo.

En el caso del porcentaje de la arcilla cabe destacar que por lo general son suelos de naturaleza arcillosa, con porcentajes bastante elevados. A lo que la materia orgánica se refiere, ocurre lo mismo. Los porcentajes son elevados, ya que lo normal es que estos valores se encuentren entre el 0 y el 1 %. No obstante, la muestra 2 se excede de este rango, con un porcentaje de materia orgánica de 3,64 % pero esto ocurre porque se trata de una muestra testimonio. Esta muestra ha sido extraída de una parcela colindante a un viñedo en el cual no se hacen tratamientos de cobre y por esa misma razón el cobre total determinado es inferior a las demás muestras. A parte, al no hacer uso de estos tratamientos puede darse que los tratamientos de fertilidad se hagan con fertilizantes o abonos orgánicos, lo que justifica el alto valor de la materia orgánica.

En el caso del cobre total, los valores son elevados y la media de las 5 zonas da 100,5 mg/kg que superando así la barrera de los 100 mg/kg y siendo señal de un uso abusivo de fertilizantes de base cúprica. En este caso, se ha tenido en cuenta la muestra número 2 (muestra testimonio), la cual disminuye la media de cobre total de la zona del Penedés.

**Tabla 5.1.2.** Justificación de los valores de cobre biodisponible; concentraciones de cobre (biodisponible y total), porcentaje que ocupa el biodisponible dentro del cobre total y % de materia orgánica y arcilla.

<i>Denominación de origen</i>	<i>Cu biodisponible (mg/kg)</i>	<i>Cu total (mg/kg)</i>	<i>% Cu biodisponible – Cu total</i>	<i>Materia orgánica (%)</i>	<i>Arcilla (%)</i>
<b>DO PENEDÉS</b>	1. 27,5	96,7	28,42	1,48	11,00
	2. 9,2	37,2	24,75	3,64	14,00
	3. 27,9	114,7	24,37	1,55	27,00
	4. 61,3	160,7	38,14	1,11	29,00
	5. 31,0	93,3	33,23	1,16	27,64



**Gráfico 5.1.1.** Representación gráfica del % de cobre biodisponible, % materia orgánica y % de arcilla de la DO del Penedés.

De forma general se puede observar que cuánto más elevada sea la cantidad de arcilla, más elevado es el valor de cobre biodisponible, aumentando proporcionalmente. En el caso de las muestras número 2 y 3, la concentración de cobre biodisponible es similar mientras que la cantidad de arcilla es el doble. Esto se puede razonar con la materia orgánica; en el caso de la muestra número 2 el porcentaje de materia orgánica es mucho mayor, por lo que la suma del efecto de estos dos parámetros (materia orgánica y arcilla) hacen que el valor de cobre biodisponible aumente.

Como ya se ha explicado, estos dos parámetros van unidos para la justificación de este tipo de cobre. No obstante, los valores de materia orgánica son similares exceptuando el de la muestra número 2, y esto hace que sea el porcentaje de arcilla el que determine el razonamiento de los resultados.

*5.2 DENOMINACIÓN DE ORIGEN TARRAGONA*

**Tabla 5.2.1.** Resultados de concentraciones de cobre (biodisponible y total), pH, % de materia orgánica y de arcilla de muestras de Denominación de Origen de Tarragona.

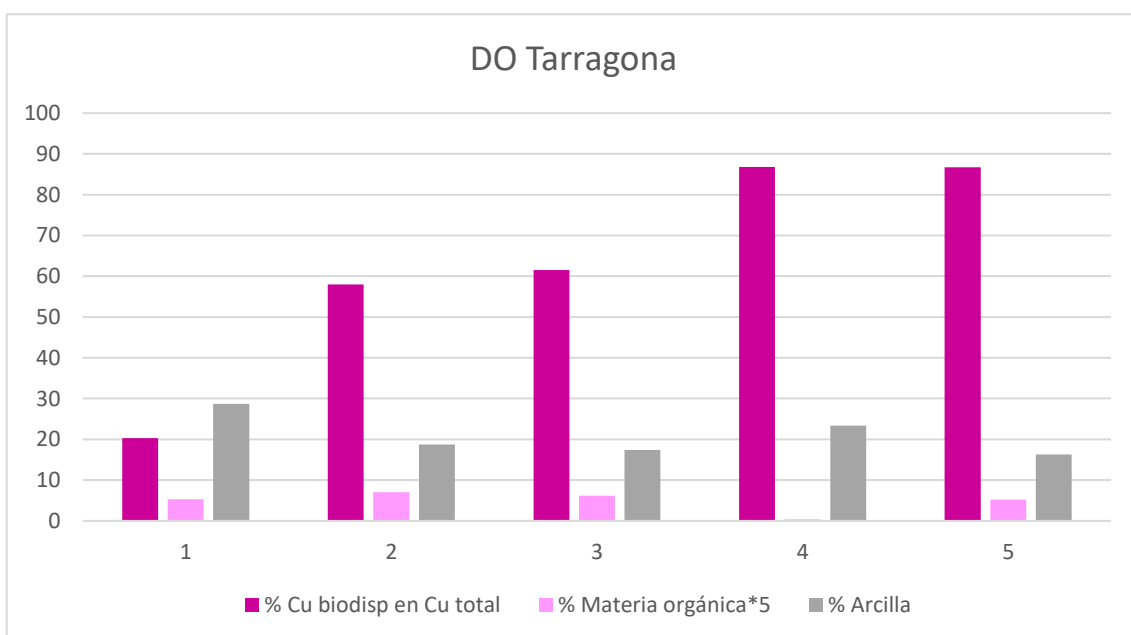
<b>MUESTRA (Repetición)</b>	<b>Cu biodisponible (mg/kg)</b>	<b>Cu total (mg/kg)</b>	<b>pH</b>	<b>Materia orgánica (%)</b>	<b>Arcilla (%)</b>
<b>1</b>	1.	13,0			
	2.	13,8	8,12	1,06	28,72
	3.	13,4			
<b>2</b>	1.	30,5			
	2.	32,7	8,39	1,41	18,72
	3.	31,8			
<b>3</b>	1.	23,3			
	2.	21,8	8,44	1,24	17,36
	3.	25,3			
<b>4</b>	1.	10,9			
	2.	9,5	8,59	0,07	23,38
	3.	9,7			
<b>5</b>	1.	23,4			
	2.	26,2	8,44	1,04	16,28
	3.	25,7			
<b>MEDIA</b>	<b>20,7</b>	<b>44,2</b>	<b>8,40</b>	<b>0,96</b>	<b>20,89</b>

En el caso de las muestras de Denominación de Origen de Tarragona, también son de naturaleza básica y, por tanto, el cobre se encontrará acumulado en la superficie de la tierra.

Tanto los valores de la materia orgánica como los de la arcilla son inferiores que en las muestras del Penedés y eso se refleja en la cantidad de cobre biodisponible que se extrae. No obstante, la relación de cobre biodisponible y cobre total es mayor, siendo el biodisponible el 50 % en muchos casos.

**Tabla 5.2.2.** Justificación de los valores de cobre biodisponible; concentraciones de cobre (biodisponible y total), porcentaje proporcional de Cu biodisponible sobre Cu total y % de materia orgánica y arcilla.

<i>Denominación de origen</i>	<i>Cu biodisponible (mg/kg)</i>	<i>Cu total (mg/kg)</i>	<i>% Cu biodisponible – Cu total</i>	<i>Materia orgánica (%)</i>	<i>Arcilla (%)</i>
<b>DO TARRAGONA</b>	1. 13,4	15,7	85,56	1,06	28,72
	2. 31,6	82,4	38,37	1,41	18,72
	3. 23,5	54,0	43,43	1,24	17,36
	4. 10,0	27,6	36,30	0,07	23,38
	5. 25,1	44,6	56,33	1,04	16,28



**Gráfica 5.2.1.** Representación gráfica del % de cobre biodisponible, % materia orgánica y % de arcilla de la DO de Tarragona.

Por lo general, el porcentaje de cobre biodisponible de las muestras de la DO de Tarragona es elevado, siendo más del tercio del cobre total.

La primera muestra es la de naturaleza más arcillosa y, por tanto, la cantidad de cobre biodisponible es mayor que en el caso de las otras cuatro muestras.

En el caso de la cuarta muestra (ver **Tabla 5.2.2**), aun teniendo un alto porcentaje de arcilla, la cantidad de materia orgánica es mínima, por lo que el cobre biodisponible apenas tiene materia a la que acomplejarse y se quedará en forma de cobre extraíble. Por lo contrario, con la segunda muestra ocurre todo lo contrario; contiene un elevado porcentaje de materia orgánica, entre las 5 muestras, pero la cantidad de arcilla queda lejos del máximo.

Haciendo referencia a lo antes explicado, la materia orgánica varía en decimales y la arcilla en unidades, teniendo más importancia este segundo parámetro a la hora de justificar.

### 5.3 DENOMINACIÓN DE ORIGEN PRIORAT

**Tabla 5.3.1.** Tabla general de resultados de concentraciones de cobre (biodisponible y total), pH, % de materia orgánica y de arcilla de muestras de Denominación de Origen del Priorat.

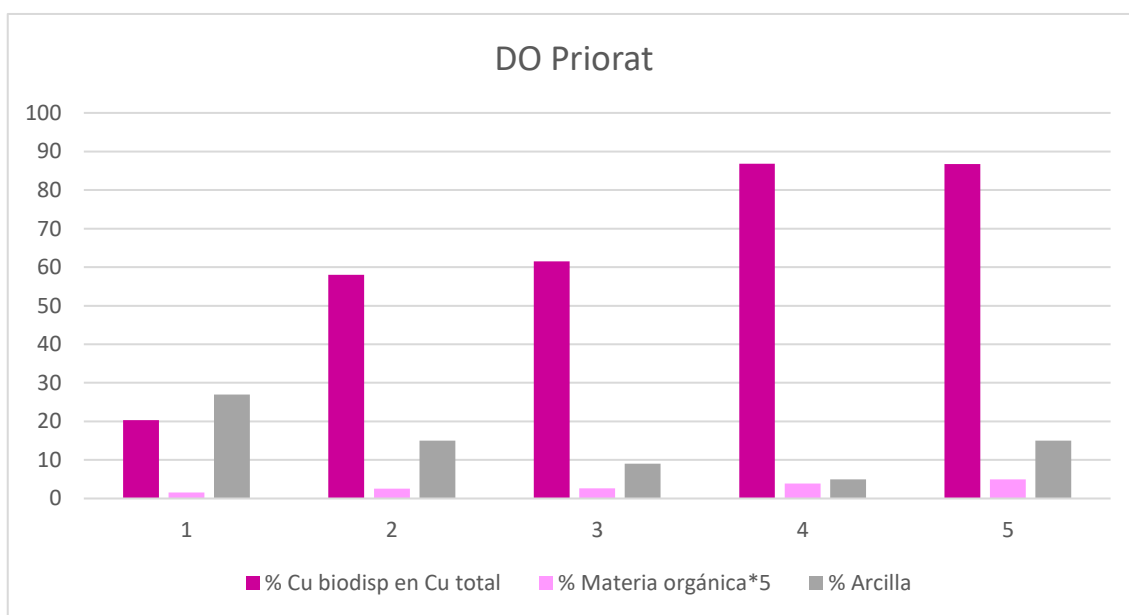
<b>MUESTRA (Repetición)</b>	<b>Cu biodisponible (mg/kg)</b>	<b>Cu total (mg/kg)</b>	<b>pH</b>	<b>Materia orgánica (%)</b>	<b>Arcilla (%)</b>	
<b>1</b>	1.	9,4				
	2.	10,1	42,5	8,20	0,31	27,00
	3.	9,7	50,9			
<b>2</b>	1.	7,0	12,5			
	2.	6,5	11,3	7,32	0,51	15,00
	3.	7,1	11,9			
<b>3</b>	1.	24,5	34,2			
	2.	29,1	32,0	4,70	0,53	9,00
	3.	26,4	64,0			
<b>4</b>	1.	19,7	19,9			
	2.	18,2	20,6	7,14	0,77	5,00
	3.	19,2	25,2			
<b>5</b>	1.	17,5	19,9			
	2.	19,2	22,5	6,52	0,99	15,00
	3.	20,1	22,9			
<b>MEDIA</b>	<b>16,2</b>	<b>29,3</b>	<b>6,78</b>	<b>0,62</b>	<b>14,20</b>	

Respecto a las muestras de Denominación de Origen del Priorat, muestran resultados con valores inferiores a las anteriores zonas. No obstante, la naturaleza de la tierra no es tan básica y, por tanto, el cobre tiende a desplazarse a capas de tierra más profundas. Por ese mismo motivo la cantidad de cobre total no es muy elevado y gran parte de esta es cobre biodisponible.

Las fracciones de materia orgánica y arcilla también son inferiores a las observadas en muestras anteriores por lo que la cantidad de cobre biodisponible también es menor que en las anteriores zonas. Pero el hecho de que el suelo tenga una naturaleza más ácida y que parte del cobre total se desplace hace que la gran parte de este cobre total lo coja el cobre biodisponible.

**Tabla 5.3.2.** Justificación de los valores de cobre biodisponible; concentraciones de cobre (biodisponible y total), porcentaje de Cu biodisponible sobre Cu total y % de materia orgánica y arcilla.

<i>Denominación de origen</i>	<i>Cu biodisponible (mg/kg)</i>	<i>Cu total (mg/kg)</i>	<i>% Cu biodisponible – Cu total</i>	<i>Materia orgánica (%)</i>	<i>Arcilla (%)</i>
<b>DO PRIORAT</b>	1. 9,7	47,7	20,3	0,31	27,00
	2. 6,9	11,9	58,0	0,51	15,00
	3. 26,7	43,4	61,5	0,53	9,00
	4. 19,0	21,9	86,8	0,77	5,00
	5. 18,9	21,8	86,7	0,99	15,00



**Gráfica 5.3.1.** Representación gráfica del % de cobre biodisponible, % materia orgánica y % de arcilla de la DO del Priorat.

Las muestras de Denominación de Origen del Priorat que se han analizado tienen una baja cantidad de arcilla lo que hace que el cobre biodisponible dependa, sobre todo, de la cantidad de materia orgánica del suelo.

Los porcentajes de arcilla (**Tabla 5.3.2**), van desde el 5 hasta el 27 % que, comparándolos con los resultados de las DO-s anteriores, son valores muy bajos.

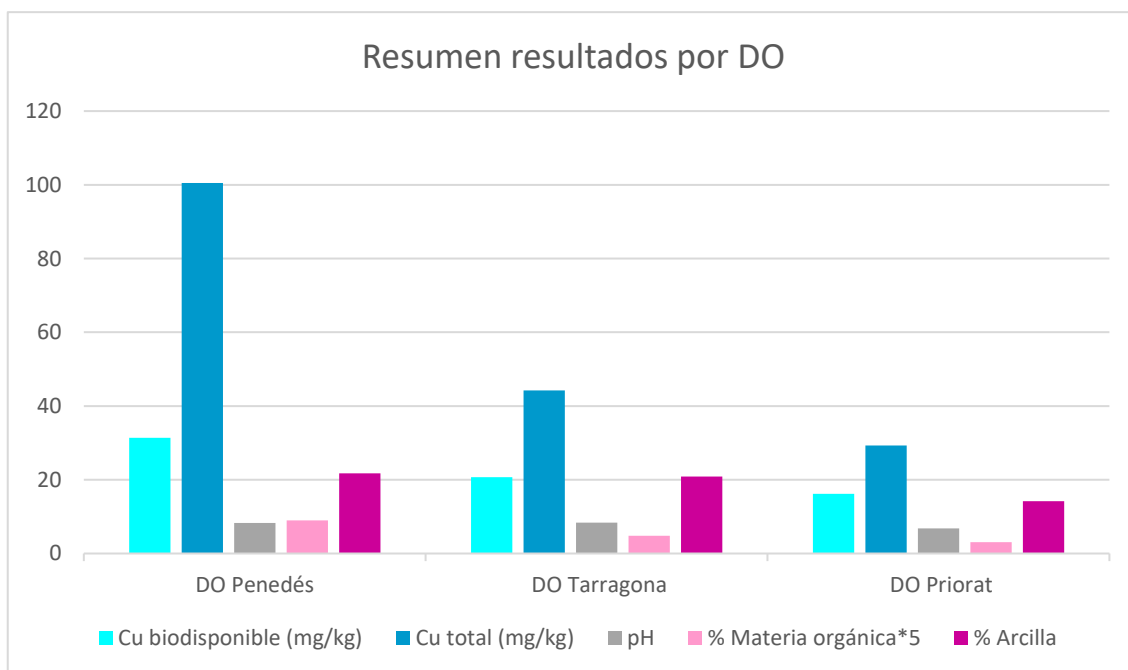
A lo que la materia orgánica se refiere, los valores entran en el rango del 0 y 1%. En este caso se puede observar como con el aumento de la materia orgánica, también aumenta la cantidad de cobre biodisponible.

En el caso de la muestra número 4 (**Gráfica 5.3.1.**), la cantidad de materia orgánica y arcilla del suelo es menor que la muestra 5, el cual tiene menor cantidad de cobre biodisponible. Esto sucede porque, por norma general, son estas dos fracciones (arcilla y materia orgánica) de tierra los que delimitan el cobre biodisponible, pero hay metales o derivados de estos con los que también pueden formar complejos estables. Esos metales son el hierro, aluminio o el manganeso, entre otros, y los derivados pueden ser los hidróxidos u óxidos de estos elementos. En este caso, aunque no se haya determinado la concentración de ningún otro metal, puede ser que la presencia de estos haga que aumente la tendencia de formación de complejos metal-metal y, por dicha razón, el cobre biodisponible aumenta.

5.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE LA DO Penedès, DO TARRAGONA Y DO PRIORAT

Tabla 5.4.1. Tabla general de las 3 Denominaciones de Origen. Media de las concentraciones de cobre biodisponible y total, pH, % de materia orgánica y % de arcilla para cada DO.

Denominación de origen	Cu biodisponible (mg/kg)	Cu total (mg/kg)	pH	Materia orgánica (%)	Arcilla (%)
DO Penedès	31,4	100,5	8,30	1,79	21,73
DO TARRAGONA	20,7	44,2	8,40	0,96	20,89
DO PRIORAT	16,2	29,3	6,78	0,62	14,20



Gráfica 5.4.1. Representación gráfica de las medias de concentraciones de cobre biodisponible y total, pH, % materia orgánica y % arcilla para cada DO.

En resumen, si se observan los valores medios de las concentraciones de cobre y de los parámetros de pH, materia orgánica y arcilla de las tres Denominaciones de Origen, cabe destacar que son las muestras del Penedés las que tienen mayor cantidad tanto en concentración de cobre como en los parámetros restantes.

El primer caso, el cobre biodisponible, se justifica con el elevado porcentaje de materia orgánica y arcilla que se ha determinado, ya que el metal tiene más materia para acomplejarse y mayor parte del cobre total será biodisponible.

El cobre total, como ya se ha hecho mención anteriormente, se razona con el parámetro del pH. Como cuánto más básica sea la tierra el cobre tiende a acumularse en la superficie, la concentración de cobre en la muestra es mayor ya que dicha muestra es extraída de los primeros 20 centímetros de tierra.

En segundo lugar, están las muestras de Denominación de Origen de Tarragona; los valores de materia orgánica y arcilla son inferiores a las muestras del Penedés, lo que justifica los valores de cobre biodisponible. En este caso la media del pH es superior, teniendo una naturaleza aún más básica, pero como todos los parámetros están relacionados, también influyen la concentración de cobre total, disminuyéndolo.

En tercer y último lugar se encuentra la Denominación de Origen del Priorat, en el cual la tierra tiene una naturaleza más ácida y los valores de materia orgánica y arcilla son inferiores a las 2 zonas anteriores.

Por esta razón, la cantidad de cobre que se extrae es menor; el biodisponible porque no tiene tanta materia a la que unirse y, el total, porque el hecho de que el suelo tenga un pH más ácido hace que el cobre en vez de acumularse en las capas superiores de la corteza se desplace a capas más profundas. Así pues, el cobre que se desplaza no es extraído porque las muestras son recogidas en los primeros 20 centímetros (zona en la cual influye a la planta) pero pueden acarrear grandes problemas de contaminación para el agrosistema y para las aguas subterráneas.

## 6. CONCLUSIONES

As already mentioned at the beginning of this work, this copper limits established by the European Union are 50 mg/kg for acidic soils and 150 mg/kg for basics. Soils that have been worked with in this study, are basics and the copper concentration that have been observed after the determinations are clearly bellow this limit. However, exceeding the value of 100 mg/kg is a sign of possible contamination problems, therefore, the evolution of these lands should be controlled.

The clearest case is given in the Penedés Denomination of Origin, where samples 3 and 4 exceed 100 mg/kg of copper (114,7 and 160,7 mg/kg, respectively), being proportional to 13,33 % of the samples. It is also remarkable that the remaining 3 samples do not exceed that limit but contain very high copper concentrations. This fact it can be justified by the humid climate of this zone and the ease appearance of mildew; thus, the use of pesticides is greater, both to prevent and cure the disease.

Moreover, “testimony” lands samples have been introduced in this study; those samples have been extracted from plots adjacent to vineyard soils. These plots have been chosen for having been without sowing or without treating with pesticides for a period (months or years). Thus, it will be possible to see if the copper accumulation persists during the time or it moves.

One of these samples is the second of Penedés, which contain an average of 37,2 mg/kg, a value bellow the concentration of the other samples. But, knowing that in this plot is not made exclusive use of copper pesticides or other chemical phytosanitarries, the determined concentration value is so high.

As far as the other parameters are concerned, the pH-s, as already explained in the introduction, soils of the three Designations of Origin are basics. It is true that, due to the climatology and soil science of the territory, the soils that comprise the Catalan territory are of a basic nature. This fact is important to talk about metal tends to accumulate on the surface and not to move to deeper layers of land. So that, pollution of land and groundwater decreases.

Organic matter, which is indispensable for the land, does not deviate from the established levels and the values are between 0,2 and 1,4 % in general. There is a case, the “testimony” sample of which has been spoken, the sample number 2 of Penedés, which contains 3,64 % of organic matter.

It has been explained that no copper-based pesticides have been used, so, could be that soil fertilization treatments have been done through manure or organic materials and this fact increases the percentage of organic matter.

This matter, in the same way has been explained in the introduction, plays a very important role in the soil forming stable complexes with copper and decreasing the phytotoxicity of the metal, so that reduces pollution capacity. Clay fraction is also important for playing a similar role as organic matter and minimum percentage of those soil parts is necessary.

In summary, the area of Penedés is the most significant in copper exceeding the limit of 100 mg/kg in some cases and being a sign of the beginning of contamination. However, in one of the plots has been exceeded the maximum value established by the European Union, 150 mg/kg.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Comisión Europea. REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) 2018/1584 DE LA COMISIÓN de 22 de octubre de 2018. **2018**, 11–12.
- <sup>2</sup> Wightwick, A.; Mollah, M.; Partington, D.; Allinson, G. Copper Fungicide Residues in Australian Vineyard Soils. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 2457-2464.
- <sup>3</sup> Micó, C.; Peris, M.; Recatalá, L.; Sánchez, J. Estudio del contenido de metales pesados en suelos agrícolas bajo cultivos hortícolas de la provincia de Alicante. *Edafología*. **2005**, 12 (2), 127–138.
- <sup>4</sup> Fernández-Calviño, D.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Díaz-Raviña, M.; Arias-Estévez, M. Copper Accumulation and Fractionation in Vineyard Soils from Temperate Humid Zone (NW Iberian Peninsula). *Geoderma* **2009**, 153 (1–2), 119–129.
- <sup>5</sup> Memoria de proyecto sobre la determinación de cobre de INCAVI.
- <sup>6</sup> Chen, M.; Q. Ma, L. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. *Soil Science Society of America Journal*. **2001**, 65, 491-499.
- <sup>7</sup> Comisi, L.A. REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) 2016/673 DE LA COMISIÓN – de 29 de abril de 2016 – Que Modifica El Reglamento (CE) nº 889/2008, Por El Que Se Establecen Disposiciones de Aplicación del Reglamento (CE) nº 834/2007 Del. **2016**, 2016 (6), 8-22.
- <sup>8</sup> Agilent Technologies. Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods, 10th Edition. **2017**, 164.
- <sup>9</sup> Baize, D.; Saby, N. Le Cuivre Extrait à l'EDTA Dans Les Sols de France. *Etude Gest. des Sols*. **2006**, 13 (4), 259–268.
- <sup>10</sup> 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.
- <sup>11</sup> Procedimiento establecido por INCAVI. *Procedimiento de la preparación de patrones y muestras para la determinación con espectroscopía de absorción atómica*.

<sup>12</sup> Procedimiento establecido por INCAVI. *PNT-s sobre la determinación de parámetros de suelos.*

**REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) 2018/1981 DE LA COMISIÓN****de 13 de diciembre de 2018**

**por el que se renueva la aprobación de los compuestos de cobre como sustancias activas candidatas a la sustitución de conformidad con el Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios, y se modifica el anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 de la Comisión**

(Texto pertinente a efectos del EEE)

LA COMISIÓN EUROPEA,

Visto el Tratado de Funcionamiento de la Unión Europea,

Visto el Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, relativo a la comercialización de productos fitosanitarios y por el que se derogan las Directivas 79/117/CEE y 91/414/CEE del Consejo <sup>(1)</sup>, y en particular su artículo 24, en relación con su artículo 20, apartado 1,

Considerando lo siguiente:

- (1) Mediante la Directiva 2009/37/CE de la Comisión <sup>(2)</sup> se incluyeron los compuestos de cobre como sustancias activas en el anexo I de la Directiva 91/414/CEE del Consejo <sup>(3)</sup>.
- (2) Las sustancias activas incluidas en el anexo I de la Directiva 91/414/CEE se consideran aprobadas con arreglo al Reglamento (CE) n.º 1107/2009 y figuran en la parte A del anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 de la Comisión <sup>(4)</sup>.
- (3) La aprobación de los compuestos de cobre como sustancias activas, que figura en la parte A del anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011, expira el 31 de enero de 2019.
- (4) De conformidad con el artículo 1 del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 844/2012 de la Comisión <sup>(5)</sup> y dentro del plazo previsto en dicho artículo, se presentó una solicitud de renovación de la aprobación de los compuestos de cobre.
- (5) El solicitante presentó los expedientes complementarios exigidos de conformidad con el artículo 6 del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 844/2012. El Estado miembro ponente consideró que la solicitud estaba completa.
- (6) El Estado miembro ponente elaboró un informe de evaluación de la renovación en consulta con el Estado miembro coponente y lo presentó a la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria («Autoridad») y a la Comisión el 16 de diciembre de 2016.
- (7) La Autoridad comunicó el informe de evaluación de la renovación al solicitante y a los Estados miembros para que formularan sus observaciones, y transmitió las observaciones recibidas a la Comisión. La Autoridad puso también a disposición del público el expediente resumido complementario.
- (8) El 20 de diciembre de 2017, la Autoridad comunicó a la Comisión sus conclusiones <sup>(6)</sup> acerca de si cabía esperar que los compuestos de cobre cumplieran los criterios de aprobación establecidos en el artículo 4 del Reglamento (CE) n.º 1107/2009. El 25 de mayo de 2018, la Comisión presentó el proyecto de informe de renovación relativo a los compuestos de cobre al Comité Permanente de Vegetales, Animales, Alimentos y Piensos.
- (9) Se ofreció al solicitante la posibilidad de presentar observaciones acerca del proyecto de informe de renovación.

<sup>(1)</sup> DO L 309 de 24.11.2009, p. 1.

<sup>(2)</sup> Directiva 2009/37/CE de la Comisión, de 23 de abril de 2009, por la que se modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo a fin de incluir las sustancias activas clormecuat, compuestos de cobre, propaquizafop, quizalofop-P, teflubenzurón y zeta-cipermetrina (DO L 104 de 24.4.2009, p. 23).

<sup>(3)</sup> Directiva 91/414/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1991, relativa a la comercialización de productos fitosanitarios (DO L 230 de 19.8.1991, p. 1).

<sup>(4)</sup> Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 de la Comisión, de 25 de mayo de 2011, por el que se establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que respecta a la lista de sustancias activas aprobadas (DO L 153 de 11.6.2011, p. 1).

<sup>(5)</sup> Reglamento de Ejecución (UE) n.º 844/2012 de la Comisión, de 18 de septiembre de 2012, por el que se establecen las disposiciones necesarias para la aplicación del procedimiento de renovación de las sustancias activas de conformidad con el Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a la comercialización de productos fitosanitarios (DO L 252 de 19.9.2012, p. 26).

<sup>(6)</sup> EFSA (Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria), 2018, «Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance copper compounds» (Conclusión sobre la revisión *inter pares* de evaluación de riesgos de los compuestos de cobre como sustancias activas en los plaguicidas), *EFSA Journal* 2018;16(1):5152.

- (10) Se ha determinado, con respecto a uno o varios usos representativos de al menos un producto por cada uno de los compuestos de cobre, que se cumplen los criterios de aprobación establecidos en el artículo 4 del Reglamento (CE) n.º 1107/2009. Procede, pues, renovar la aprobación de los compuestos de cobre.
- (11) La evaluación de los riesgos de la renovación de la aprobación de los compuestos de cobre se basa en una cantidad limitada de usos representativos, lo cual, no obstante, no restringe los usos para los que pueden ser autorizados los productos fitosanitarios que contengan tales compuestos. Procede, por tanto, suprimir la limitación del uso exclusivo como fungicidas y bactericidas.
- (12) La Comisión, sin embargo, considera que los compuestos de cobre son candidatos a la sustitución con arreglo al artículo 24 del Reglamento (CE) n.º 1107/2009. Los compuestos de cobre son sustancias persistentes y tóxicas según los puntos 3.7.2.1 y 3.7.2.3, respectivamente, del anexo II del Reglamento (CE) n.º 1107/2009, ya que su semivida en el suelo es superior a 120 días y la concentración sin efecto observado a largo plazo para los organismos acuáticos es inferior a 0,01 mg/l. Por tanto, los compuestos de cobre cumplen la condición enunciada en el punto 4, segundo guion, del anexo II del Reglamento (CE) n.º 1107/2009.
- (13) Por tanto, es adecuado renovar la aprobación de los compuestos de cobre como candidatos a la sustitución con arreglo al artículo 24 del Reglamento (CE) n.º 1107/2009.
- (14) Sin embargo, de conformidad con el artículo 14, apartado 1, del Reglamento (CE) n.º 1107/2009, en relación con su artículo 6, y teniendo en cuenta los actuales conocimientos científicos y técnicos, es preciso incluir determinadas condiciones y restricciones.
- (15) En particular, procede restringir el uso de los productos fitosanitarios que contengan compuestos de cobre a una tasa de aplicación máxima de 28 kg de cobre por ha a lo largo de un período de 7 años (es decir, una media de 4 kg/ha/año) a fin de minimizar la posible acumulación en el suelo y la exposición de los organismos no objetivo, teniendo en cuenta al mismo tiempo las condiciones agroclimáticas que se producen periódicamente en los Estados miembros y hacen aumentar la presión ejercida por los hongos. Al autorizar los productos, los Estados miembros deben prestar atención a determinados problemas y esforzarse por minimizar las tasas de aplicación.
- (16) También es conveniente limitar el contenido máximo de determinadas impurezas de importancia toxicológica.
- (17) Procede, por tanto, modificar el anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 en consecuencia.
- (18) El Reglamento de Ejecución (UE) 2018/84 de la Comisión <sup>(1)</sup> prorrogó el período de aprobación de los compuestos de cobre hasta el 31 de enero de 2019, a fin de que pudiera completarse el proceso de renovación antes de que expirase la aprobación de dichas sustancias. Sin embargo, dado que se ha adoptado una decisión sobre la renovación antes de la fecha de expiración prorrogada, el presente Reglamento debe aplicarse a partir del 1 de enero de 2019.
- (19) Las medidas previstas en el presente Reglamento se ajustan al dictamen del Comité Permanente de Vegetales, Animales, Alimentos y Piensos.

HA ADOPTADO EL PRESENTE REGLAMENTO:

#### *Artículo 1*

### **Renovación de la aprobación de las sustancias activas como candidatas a la sustitución**

Se renueva la aprobación de los compuestos de cobre como sustancias activas candidatas a la sustitución, según lo establecido en el anexo I.

#### *Artículo 2*

### **Modificaciones del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011**

El anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 se modifica con arreglo a lo dispuesto en el anexo II del presente Reglamento.

<sup>(1)</sup> Reglamento de Ejecución (UE) 2018/84 de la Comisión, de 19 de enero de 2018, por el que se modifica el Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 en lo que respecta a la prórroga de los períodos de aprobación de las sustancias activas clorpirifós, clorpirifós-metilo, clotianidina, compuestos de cobre, dimoxistrobina, mancoceb, mecoprop-p, metiram, oxamil, petoxamida, propiconazol, propineb, propizamida, piraclostrobina y zoxamida (DO L 16 de 20.1.2018, p. 8).

*Artículo 3***Entrada en vigor y fecha de aplicación**

El presente Reglamento entrará en vigor a los tres días de su publicación en el *Diario Oficial de la Unión Europea*.

Será de aplicación a partir del 1 de enero de 2019.

El presente Reglamento será obligatorio en todos sus elementos y directamente aplicable en cada Estado miembro.

Hecho en Bruselas, el 13 de diciembre de 2018.

*Por la Comisión*  
*El Presidente*  
Jean-Claude JUNCKER

---

## ANEXO I

Denominación común y números de identificación	Denominación UIQPA	Pureza <sup>(1)</sup>	Fecha de aprobación	Expiración de la aprobación	Disposiciones específicas
Compuestos de cobre: Hidróxido de cobre n.º CAS 20427-59-2 n.º CICAP 44.305 Oxicloruro de cobre n.º CAS 1332-65-6 o 1332-40-7 n.º CICAP 44.602 Óxido de cobre n.º CAS 1317-39-1 n.º CICAP 44.603 Caldo bordelés n.º CAS 8011-63-0 n.º CICAP 44.604 Sulfato tribásico de cobre n.º CAS 12527-76-3 n.º CICAP 44.306	Hidróxido de cobre (II)  Trihidroxicloruro de dicobre  Óxido de cobre  No asignado  No asignado	≥ 573 g/kg  ≥ 550 g/kg  ≥ 820 g/kg  ≥ 245 g/kg  ≥ 490 g/kg Las siguientes impurezas no excederán los límites fijados a continuación: Arsénico, máximo 0,1 mg/g Cu Cadmio, máximo 0,1 mg/g Cu Plomo, máximo 0,3 mg/g Cu Níquel, máximo 1 mg/g Cu Cobalto, máximo 3 mg/kg Mercurio, máximo 5 mg/kg Cromo, máximo 100 mg/kg Antimonio, máximo 7 mg/kg	1 de enero de 2019	31 de diciembre de 2025	Solo se autorizarán los usos cuyo resultado sea una aplicación total máxima de 28 kg de cobre por hectárea durante un período de 7 años.  Para la aplicación de los principios uniformes a los que se refiere el artículo 29, apartado 6, del Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo se tendrán en cuenta las conclusiones del informe de revisión sobre los compuestos de cobre, y en particular sus apéndices I y II.  En su evaluación global, los Estados miembros deberán prestar especial atención:  — a la seguridad de los operadores, de los trabajadores y de los circunstancias, velando por que en las condiciones de uso se exija la utilización de equipos de protección individual adecuados y otras medidas de reducción de riesgos, según convenga,  — a la protección del medio acuático y de los organismos no objetivo; en relación con estos riesgos identificados, deben aplicarse, cuando proceda, medidas de reducción de riesgos, como zonas tampón,  — a la cantidad de sustancia activa utilizada, velando por que las cantidades autorizadas, en términos de tasas y número de aplicaciones, no excedan de las mínimas necesarias para alcanzar el efecto deseado y no causen ningún efecto inaceptable en el medio ambiente, teniendo en cuenta los niveles de base de cobre en el lugar de aplicación y, cuando esta información esté disponible, el aporte de cobre de otras fuentes; en particular, los Estados miembros pueden optar por fijar una tasa de aplicación máxima anual que no exceda de 4 kg de cobre por ha.

<sup>(1)</sup> En el informe de revisión se incluyen más datos sobre la identidad y la especificación de la sustancia activa.

El anexo del Reglamento de Ejecución (UE) n.º 540/2011 se modifica como sigue:

- 1) En la parte A se suprime la entrada 277, sobre los compuestos de cobre.
- 2) En la parte E se añade la entrada siguiente:

Número	Denominación común y números de identificación	Denominación UIQPA	Pureza <sup>(1)</sup>	Fecha de aprobación	Expiración de la aprobación	Disposiciones específicas
«10	Compuestos de cobre:  Hidróxido de cobre n.º CAS 20427-59-2 n.º CICAP 44.305  Oxicloruro de cobre n.º CAS 1332-65-6 o 1332-40-7 n.º CICAP 44.602  Óxido de cobre n.º CAS 1317-39-1 n.º CICAP 44.603  Caldo bordelés n.º CAS 8011-63-0 n.º CICAP 44.604  Sulfato tribásico de cobre n.º CAS 12527-76-3 n.º CICAP 44.306	Hidróxido de cobre (II)  Trihidroxiclo- ruro de dicobre  Óxido de cobre  No asignado  No asignado	≥ 573 g/kg  ≥ 550 g/kg  ≥ 820 g/kg  ≥ 245 g/kg  ≥ 490 g/kg  Las siguientes impurezas no excederán los límites fijados a continuación:  Arsénico, máximo 0,1 mg/g Cu Cadmio, máximo 0,1 mg/g Cu Plomo, máximo 0,3 mg/g Cu Níquel, máximo 1 mg/g Cu Cobalto, máximo 3 mg/kg Mercurio, máximo 5 mg/kg Cromo, máximo 100 mg/kg Antimonio, máximo 7 mg/kg	1 de enero de 2019	31 de diciembre de 2025	Solo se autorizarán los usos cuyo resultado sea una aplicación total máxima de 28 kg de cobre por hectárea durante un período de siete años.  Para la aplicación de los principios uniformes a los que se refiere el artículo 29, apartado 6, del Reglamento (CE) n.º 1107/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo se tendrán en cuenta las conclusiones del informe de revisión sobre los compuestos de cobre, y en particular sus apéndices I y II.  En su evaluación global, los Estados miembros deberán prestar especial atención:  — a la seguridad de los operadores, de los trabajadores y de los circunstantes, velando por que en las condiciones de uso se exija la utilización de equipos de protección individual adecuados y otras medidas de reducción de riesgos, según convenga,  — a la protección del medio acuático y de los organismos no objetivo; en relación con estos riesgos identificados, deben aplicarse, cuando proceda, medidas de reducción de riesgos, como zonas tampón,  — a la cantidad de sustancia activa utilizada, velando por que las cantidades autorizadas, en términos de tasas y número de aplicaciones, no excedan de las mínimas necesarias para alcanzar el efecto deseado y no causen ningún efecto inaceptable en el medio ambiente, teniendo en cuenta los niveles de base de cobre en el lugar de aplicación y, cuando esta información esté disponible, el aporte de cobre de otras fuentes; en particular, los Estados miembros pueden optar por fijar una tasa de aplicación máxima anual que no exceda de 4 kg de cobre por ha.»

<sup>(1)</sup> En el informe de revisión se incluyen más datos sobre la identidad y la especificación de la sustancia activa.