

Análisis y Comentario

ACUMULAMIENTO DE COBRE EN LOS SUELOS DEL PACIFICO SUR DE COSTA RICA Y SUS EFECTOS DETRIMENTALES EN LA AGRICULTURA¹

Alvaro Cordero y Gerardo F. Ramírez**

ABSTRACT

Copper accumulation in the soils of the South Pacific area of Costa Rica and its detrimental effects in agriculture. This article includes the information related to the copper accumulation in the South Pacific area of Costa Rica. The problem was caused by applications of 100 kg/Cu/ha/year as bordeaux mixture (2.5 kg of copper sulfate and 2.5 kg of calcium carbonate in 200 liters of water) in banana plantations from 1930 to 1950.

Additional data on the effect of high levels of copper, as they relate to the soil-plant-animal relationships is provided. It is pointed out the lack of information on this problem and the need of more research on the subject in the tropics.

INTRODUCCION

Aún cuando la esencialidad del cobre como elemento nutritivo para plantas y animales fue demostrada hace cinco décadas, sus efectos tóxicos eran conocidos desde el siglo pasado. El caso más típico de toxicidad de cobre ha sido el de los viñedos europeos, donde el peligro de una fitotoxicidad mediante las acumulaciones cúpricas en el suelo causadas por el uso masivo y continuo del caldo bordelés en el combate de enfermedades fungosas, preocupaba ya a los agrónomos a finales del siglo pasado (18, 20, 68).

La toxicidad de cobre puede también inducirse mediante aplicaciones excesivas de fertilizantes cúpricos para corregir una deficiencia de este elemento, o por el uso continuado de grandes cantidades de

desechos industriales con alto contenido de cobre. Sin embargo, los estudios detallados sobre la acumulación de cobre en el suelo, su efecto en el crecimiento de diversos cultivos y las posibles medidas de combate, no se iniciaron sino a partir de la segunda mitad del presente siglo en zonas vitivinícolas de Europa, especialmente en Francia.

En Costa Rica el efecto acumulativo y tóxico del cobre se debe al uso desmedido que se hizo del caldo bordelés (2,5 kg de sulfato de cobre y 2,5 kg de carbonato de calcio en 200 litros de agua), por las compañías fruteras para el control de enfermedades fungosas en el cultivo del banano. Se provocó un acumulamiento de cobre en los suelos que estuvieron o están sembrados de banano, el cual alcanza altos valores de cobre total y cobre disponible en la capa arable. Este acumulamiento fue provocado durante los años 1930 a 1950 en bananales donde se hacían 20 a 30 aplicaciones por año a razón de 5 kg de cobre/ha/aplicación. La acumulación de cobre ha causado un deterioro, en algunos casos irreversible, de suelos que reunían características de un alto potencial agrícola.

1. Recibido para su publicación el 7 de noviembre de 1978.

** Edafólogos, Unidad de Suelos, Ministerio de Agricultura y Ganadería, San José, Costa Rica.

El objetivo del presente comentario es referirse a este ejemplo típico de una desacertada ingerencia humana en la alteración del ecosistema, con sus secuelas negativas en la productividad de los suelos.

Origen y efecto de la acumulación del cobre

La contaminación ambiental por cobre empezó a presentarse desde que el hombre hizo las primeras aplicaciones de fungicidas cúpricas. En 1907, Prandi (57) estudió la presencia de cobre en los suelos vitivinícolas de Italia. El encontró que la cantidad de cobre se incrementaba en los suelos en que se aplicaba caldo bordelés, pero no observó que las cantidades acumuladas en ese entonces causaron efectos detrimentales a los viñedos; cincuenta años más tarde varias publicaciones muestran el efecto tóxico en los viñedos debido al acúmulo de cobre en los suelos (1). Anne y Dupuis (1) trabajaron con suelos de viñedos que recibieron cantidades de cobre en un ámbito de 58 a 401 ppm y demostraron biológicamente su efecto tóxico en cereales en suelos con más de 200 ppm de cobre.

En Florida (Estados Unidos) la aplicación de cobre en los suelos arenosos sembrados de cítricos, mostró en un inicio excelentes resultados. Sin embargo, en 1950 comenzaron los problemas de toxicidad de este elemento debido a las aplicaciones excesivas de fungicidas cúpricos y fertilizantes a base de cobre (23, 72).

En Costa Rica los primeros síntomas de toxicidad de cobre en plantas de arroz fueron observados por los arroceros radicados en la zona del Pacífico Sur a inicios de la década de los 60, en plantaciones sobre terrenos sembrados antiguamente de banano. Los agricultores observaron en sus arrozales una clorosis blanquecina en la parte aérea, la cual afectaba tanto a plántulas como a plantas maduras. Las plantas cloróticas, presentaban un sistema radical raquíptico, con escasa proliferación de raíces secundarias. Esta anomalía, distribuida en manchas desuniformes en los terrenos, en casos extremos afectaba a todo un arrozal. Aún cuando ya desde ese entonces se conocía la sintomatología y su posible relación con altos contenidos de cobre, no fue sino hasta 1964 cuando se realizó una determinación química del cobre en suelos que presentaban la clorosis blanquecina (10), la que posteriormente sirvió de base a Mannix y Rodríguez (46) para confirmar

biológicamente el efecto del acúmulo de altas cantidades de cobre en el suelo y su efecto en las plántulas de arroz. A partir de ese momento, el análisis de cobre en los suelos afectados se estableció como rutina para los agricultores, aunque la investigación en este campo se discontinuó hasta el año de 1973 cuando se contó con la colaboración del Proyecto Internacional de Investigación de Suelos Tropicales de la Universidad Estatal de Carolina del Norte (50, 51). Este nuevo intento se discontinuó 3 años después y únicamente en 1976 se realizaron dos recopilaciones sobre el problema de la toxicidad de cobre en forma separada por Cordero (12) y Ramírez (59). Debido a la importancia que tiene la contaminación ambiental, Cordero (13, 14) nuevamente hace énfasis sobre este problema.

En el Cuadro 1 se presentan datos de acumulaciones de cobre en diferentes lugares del mundo motivados por el uso de productos fitosanitarios cúpricos. Como se puede apreciar, la adición anual de cobre al suelo por el uso de fungicidas cúpricos alcanzó su mayor valor en las explotaciones bananeras de Costa Rica.

El efecto de la acumulación de cobre en los suelos debido a la contaminación ambiental no agrícola es en algunos casos sorprendente. A manera de ejemplos, Hemkes y Hartmans citados por Cordero (12) encontraron en Holanda apreciables incrementos en los contenidos de cobre en los pastos y en suelos que se encontraban debajo de las líneas de alto voltage que atravesaban los campos en las áreas rurales. Por otra parte, Katsuyuki y Koichi (38) estudiaron el efecto de la contaminación y el acúmulo de elementos pesados en suelos arables a orillas de las carreteras afectadas por la contaminación de los escapes de gases de los automóviles y encontraron un incremento en la concentración de cobre en los primeros 5 metros a los lados de las carreteras. El acúmulo de cobre en los suelos por contaminación de residuos y desechos de minas ha sido descrito por Edroma (21) en Uganda, Wu *et al.* (82) en el Reino Unido y en los Estados Unidos por Massey y Barnhesel (47).

Determinación química de cobre en el suelo.

Existen varias soluciones extractoras para evaluar índices de disponibilidad de cobre en los suelos, que identifican concentraciones de deficiencia, su-

ficiencia y toxicidad. Los extractantes varían en su composición, los cuales pueden ser agua, soluciones de ácidos diluidos, acetato de amonio, bicarbonato de sodio, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y otros. La determinación del cobre extraído con agua tiene el problema de que extrae algo de la materia orgánica del suelo, la cual puede acomplejar el cobre entre un 50 y un 80%. Gupta y Mackay (29) sugirieron una modificación al método, eliminando previamente la materia orgánica del suelo soluble en agua y haciendo una determinación indirecta del cobre; sin embargo, este método aún presenta el problema de que es necesario usar muestras grandes haciéndose tediosa la determinación de cobre. Fiskell y Leonard (25) usaron dos tipos de soluciones extractoras de cobre, acetato de amonio pH 4,8 y HCl 1N, alcanzando una correlación entre ambas determinaciones de $r = 0,936$. Los autores correlacionaron el cobre de las raíces extraído con HCl 1N, usado previamente por Fiskell (24), con las extracciones de cobre con acetato de amonio, ácido clorhídrico y agua y encontraron una regresión lineal positiva. La técnica de extraer cobre de las raíces de plantas y su interpretación con el análisis de cobre disponible en suelos con alta concentración de este elemento es prometedora, y de amplio uso en Florida. Brams y Fiskell (6) comprobaron la validez de la metodología sugerida empleando isótopos radiactivos (^{64}Cu del CuNO_3) y encontraron que la extracción de (^{64}Cu con HCl de las raíces fue proporcional al cobre total de las raíces de las plantas estudiadas (cítricos), y que a su vez correlacionó con la concentración de cobre en el substrato.

En suelos con exceso de cobre en Costa Rica, Cordero (datos no publicados) estudió la concentración de cobre extraído con HCl 1N de raíces de plántulas de arroz de secano de 27 días de edad. Este autor encontró valores de 140 ppm de cobre en raíces de plantas creciendo en suelos con contenidos normales de cobre disponible (14 ppm de Cu extraído con la solución de Olsen modificada), mientras que en suelo cuyo contenido era de 410 ppm de Cu disponible, las raíces alcanzaron 540 ppm de cobre extraído en HCl 1N (Cuadro 2).

Además de la solución extractora de Olsen modificada a base de bicarbonato de sodio (0,5 N NaHCO_3 + 0,01 M EDTA a pH 8,5), la solución extractora de Carolina del Norte a base de una mezcla de ácidos diluidos (0,05 N HCl + 0,025 N H_2SO_4 , ha sido usada con éxito en la evaluación de índices de toxicidad de cobre disponible (Cuadro 3); sin embargo, los valores de cobre extraído son menores cuando se emplea la solución de Olsen modificada. Mannix y Rodríguez (46) establecieron que entre 20 y 40 ppm de Cu extraído con la mezcla de ácidos, representa el nivel de toxicidad para plántula de arroz. Otros trabajos con suelos de Costa Rica (50,51) y con plántulas de arroz, sugieren que más de 30 y 40 ppm de cobre disponibles extraídos respectivamente con las soluciones de Olsen modificado y de Carolina del Norte representan niveles tóxicos en el suelo.

Con la solución extractora a base de ácido clorhídrico usada en Florida desde 1954 para suelos sembrados con cítricos, si los valores sobrepasan

Cuadro 1. Acumulación de cobre en suelos de diferentes países.

Cultivo	Acumulación de cobre kg/ha/año	País	Autor
Vid	15-50	Francia	Juste (36)
Vid	10	Estados Unidos	Taschenberg, Mack y Gambrell (76)
Lúpulo	37,5	Alemania	Rieder y Schwetmann (67)
Manzano	25	Reino Unido	Hirst <i>et al.</i> (32)
Banano	100	Costa Rica	Cordero y Ramírez

Cuadro 2. Concentración de cobre en la raíz y la parte aérea de diferentes cultivos

Cultivo	Edad (días)	Cobre (ppm)			Tipo de Sustrato	Autor
		Raíz	Parte aérea	Sustrato		
Cítricos	75	50	10	0,04	Sol. nutr.	Smith y Specht (72)
Cítricos	75	600	15	0,50	Sol. nutr.	Smith y Specht (72)
Arroz	27	50	160	14,00*	Campo	Cordero
Arroz	27	540	240	410,00*	Campo	Cordero
Tabaco	50	31	9	0,02	Sol. nutr.	Struckmeyer y Peterson (75)
Tabaco	50	160	16	0,64	Sol. nutr.	Struckmeyer y Peterson (75)
Frijol	20	190	14	0,04	Sol. nutr.	Daniels <i>et al.</i> (17)
Frijol	20	350	26	0,50	Sol. nutr.	Daniels <i>et al.</i> (17)
Algodón	42	130	23	0,10	Sol. nutr.	Sowell <i>et al.</i> (73)
Algodón	42	4467	32	3,20	Sol. nutr.	Sowell <i>et al.</i> (73)

* Extraído con NaHCO_3 0,5 N + EDTA 0,01 M.

50 ppm es de esperar una toxicidad potencial. En el Cuadro 3 se muestran los niveles de toxicidad con las diferentes soluciones extractoras, mientras que en el Cuadro 4 se resumen los niveles tóxicos de cobre en solución nutritiva, también para diferentes cultivos.

Variación horizontal de cobre en los suelos

El área de suelos con problema de alto acúmulo de cobre en Costa Rica puede ocupar unas 50000 ha (Fig 1) y su distribución coincide con los terrenos que estuvieron o están sembrados de banano. La mayoría de estos suelos según el mapa de Pérez *et al.* (55) corresponden a Fluvaquentic Hapludolls asociados con Fluvaquentic Haplaquolls, los cuales son de textura media, oscuros y desarrollados de depósitos aluviales con algunos problemas de drenaje. Una vez resueltos estos problemas, los suelos poseen un alto potencial agrícola y según Coto y Torres (15) corresponden a la clase de I-A, esto es, que pueden soportar una agricultura intensiva por ocupar regiones planas o casi planas, responder a las aplicaciones de fertilizantes y requerir métodos sencillos de conservación. Al presente, no existe ningún

estudio que cuantifique el área afectada en su totalidad; estudios parciales (F. Sierra, comunicación personal, 1971) y los registros de los análisis químicos efectuados en el Laboratorio de Suelos del MAG de miles de muestras de suelo procedentes del Pacífico Sur, indican que todas aquellas áreas que estuvieron o están sembradas de banano poseen contenidos superiores a los normales de cobre disponible y el ámbito de acúmulo en la capa arable oscila entre 20 ppm a más de 2000 ppm.

Dada la inmovilidad del cobre en el suelo, este elemento se acumula en la capa superficial como se puede apreciar en el Cuadro 5 de acuerdo con Stenberg *et al.* citados por Wiklander (81). Lo anterior se puede también apreciar en el Cuadro 6 donde se muestra la distribución de cobre en suelos de Costa Rica con alta acumulación del elemento, según varios autores (11, 46). La distribución de cobre en el perfil correlaciona con la materia orgánica en forma positiva o sea que donde se presenta mayor contenido de materia orgánica aumenta el contenido de cobre disponible. Los tres trabajos muestran que la mayor concentración de cobre disponible ocurre en los primeros 20 cm del perfil.

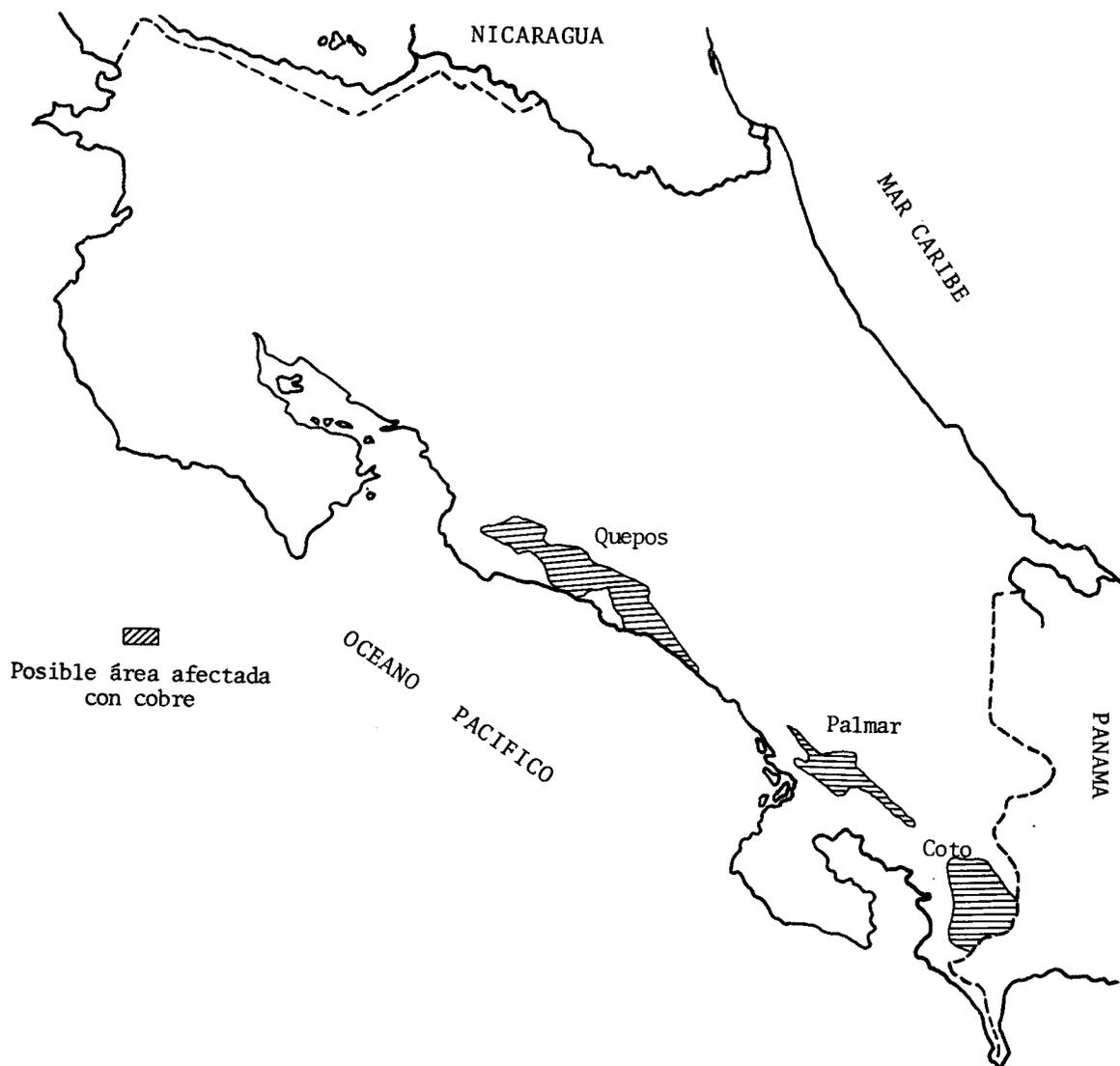


Fig. 1. Posibles áreas afectadas con alto acúmulo de cobre en el Pacífico Sur de Costa Rica. Las áreas sombreadas corresponden a suelos que estuvieron o están sembrados de banano.

Cuadro 3. Niveles de toxicidad de cobre del suelo extraído con diferentes soluciones extractoras.

CULTIVO	NIVEL DE TOXICIDAD (ppm)	SOLUCION EXTRACTORA	Autor
Cítricos	> 50	HC1 1 N	Reitz <i>et al.</i> (64)
Arroz	20 a 40	HC1 0,05 N + H ₂ SO ₄ N	Mannix y Rodríguez (46)
Arroz	> 40	HC1 0,05 N + H ₂ SO ₄ 0,025N	Universidad Estatal de Carolina del Norte (50,51)
Arroz	> 30	NaHCO ₃ 0,5 N + EDTA 0,01 M a pH 8,5	Universidad Estatal de Carolina del Norte (50,51)

Cuadro 4. Niveles tóxicos de cobre (ppm) en solución nutritiva para diferentes cultivos.

Cultivo	Nivel de Toxicidad (ppm)	Autor
Arroz	> 0,10	Ishizuka (35)
Cítricos	0,10	Liebig (42) y Smith y Spetch (72)
Tabaco	> 0,32	Struckmeyer <i>et al.</i> (75)
Frijol común	0,50	Daniels <i>et al.</i> (17)
Maíz	> 0,16	Dragun <i>et al.</i> (19)
Algodón	0,80	Sowell <i>et al.</i> (73)

Cuadro 5. Distribución del cobre (ppm) en el perfil del suelo, en función de la aplicación superficial de sulfato de cobre (Según Steneberg *et al.* (81)).

Duración del experimento: 6 años

Profundidad (cm)	Sulfato de cobre aplicado kg/ha		
	0	25	250
0-5	5,7	13,6	180,0
5-10	4,9	4,3	6,1
10-16	4,1	3,7	5,7
16-24	2,0	3,1	5,7

Cuadro 6. Cobre extraído a diferentes profundidades en suelos disturbados y sin disturbar, con varias soluciones extractoras en Palmar Sur, Costa Rica.

Profundidad (cm)	Cobre disponible (ppm) extraído con				
	HC1 0,01 N			Doble ácido*	Olsen**
	Disturbado ¹	No disturbado ¹	No disturbado ²	No disturbado ³	No disturbado ³
0-2	100	150	1060(6,8)	1331	660
2-5	150	500	530(2,8)		
5-7	125	100	319(1,9)	1330	638
7-10	150	30	720(3,5)		
10-12	200	15	1335(6,2)	968	473
12-15	200	5	1140(5,8)		
15-17	—	—	570(3,7)	1089	605
17-20	—	—	67(2,3)		
20-30	—	—	—	132	95
30-40	—	—	—	46	42
40-60	—	—	—	43	30
60-80	—	—	—	30	21
Capa orgánica			3900(21,0)		3100

* HC1 0,05 N + H₂SO₄ 0,025 N

** NaHCO₃ 0,05 N + EDTA 0,01 M

1 Datos de Mannix y Rodríguez (46)

2 F. Sierra, comunicación personal, 1976; los datos en paréntesis corresponden al porcentaje de materia orgánica en la muestra.

3 Datos de Cordero *et al.* (11)

Las grandes inundaciones provocadas por el río Grande de Térraba en los años 1954 y 1955 dieron lugar a la formación de una capa de 2 cm de espesor con más de 20% de materia orgánica, localizada a 5 o más cm de profundidad. En el área de Palmar Sur es en ellas en donde ocurren los mayores acúmulos de cobre disponible, 3900 extraído con HC1 1N y 3100 ppm de cobre extraído con bicarbonato de sodio más EDTA. Actualmente la distribución del cobre en el perfil del suelo ha sido alterada por el uso de la maquinaria agrícola. Los datos de Mannix y Rodríguez dan una muestra clara de tal alteración encontrándose en el perfil disturbado una dilución del cobre disponible en los primeros 15 cm y no en los primeros 7 cm como ocurre en el suelo sin disturbar.

Contenido y dinámica del cobre en el suelo

El contenido de cobre de la mayoría de los suelos agrícolas está situado dentro del ámbito 20-50 ppm (18). Los suelos orgánicos exhiben por lo general cantidades muy bajas de cobre (menos de 5 ppm), de ahí que los síntomas de deficiencia en los cultivos sean comunes en estos suelos. En suelos contaminados con sales de cobre se pueden encontrar cantidades extremadamente altas de este elemento. De las (18) indica que algunos suelos vitivinícolas pueden mostrar hasta 50 veces el valor de suelos no sujetos a acumulación de cobre. En los suelos cercanos a yacimientos cupríferos el contenido de cobre puede alcanzar varias unidades de porcentaje (39,80).

El conocimiento actual sobre las formas de cobre y su dinámica en el suelo es todavía inadecuado. El contenido de cobre en la solución del suelo es muy bajo (alrededor de 0,01 ppm) del cual la mayor parte está acomplejado con la materia orgánica (33,81), mientras que otra porción se encuentra adsorbida en los minerales de arcilla, óxidos de Mn y Fe y asociada con la materia orgánica. Estudios realizados por Grimme (27, 28) y Thomas (77) indicaron que la fracción más grande de cobre en el suelo se presenta en forma ocluida en los óxidos hidratados de hierro y la presencia del cobre en minerales primarios se consideró como insignificante. En relación con la nutrición inmediata de cobre por las plantas la fracción cúprica asociada a la materia orgánica parece desempeñar el principal papel en el equilibrio entre la fase sólida y la solución de suelo (68).

El factor más importante en la acumulación del cobre en el suelo es la materia orgánica ya, que ésta tiene la cualidad de formar y combinarse en formas estables con el cobre. Numerosos componentes orgánicos están involucrados en el proceso, incluyendo los ácidos húmicos y fúlvicos, los últimos considerados como los más activos (9, 78).

Stevenson y Ardanni (74) propusieron un diagrama de los complejos organominerales en los cuales el cobre y/o otros micronutrientes sirven como un puente entre los complejos húmicos y minerales, en la forma de arcilla cobre-complejos orgánicos.

Al subir el pH aumenta la fuerza de adsorción con que es retenido el cobre en el cambiador (óxidos de Mn y Fe, minerales de arcilla y materia orgánica) de tal manera que su disponibilidad disminuye (49,69).

Kishk y Hassan (40) estudiaron la adsorción y liberación de Cu de los minerales de arcilla. Según estos autores la adsorción del cobre en las arcillas se aumentó con incrementos en el equilibrio de pH. La baja adsorción a bajos pHs fue atribuida al efecto competitivo de los iones H^+ y a la liberación de Mg, Fe y Al de la capa octahédrica de los minerales de arcilla tipo 2:1 en soluciones ácidas.

La alta adsorción de cobre a valores de pH altos relaciona con la ausencia de iones hidrógeno y con el incremento de las cargas negativas dependientes del pH para el caso de la caolinita y la gibbsita. La desadsorción de cobre indica que las caolinitas y las montmorillonitas liberan grandes cantidades de co-

bre adsorbido a altos valores de pH. Las vermiculitas por su parte exhiben una fuerte retención de cobre. A su vez, estos autores indicaron que en los suelos aluviales con altos contenidos de materia orgánica y de arcillas predominantemente tipo montmorillonítico, la retención de cobre es alta. Los suelos de Costa Rica con acúmulo de cobre son de origen aluvial y según Bornemisza (5) presentan alta saturación de bases y son ricos en vermiculita y montmorillonita y en segundo orden, illitas y caolinitas.

El cobre puede ser adsorbido en diversas proporciones como Cu^{++} y CuX^- de tal manera que el intercambio no sea estequiométrico y el cobre Cu^{++} adsorbido puede exceder la capacidad de intercambio catiónico del cambiador si es absorbido preponderantemente como $CuX^-(CuCH_3COO^-, CuCl^-, CuDH^-, etc)$ (49,81).

Movimiento de cobre a las raíces

Barber (2) indica que el movimiento de los iones a las raíces de las plantas está regido por 1) la intercepción de las raíces, 2) el flujo de masas y 3) la difusión. Sin embargo la cantidad movida hacia las raíces depende de la especie de planta, el suelo, el clima, la fertilización y el uso de agroquímicos.

Oliver y Barber (53) encontraron que el cobre llega a las raíces de las plantas de soya principalmente por intercepción radical, con influencia del flujo de masas y en mucho menor cantidad por el mecanismo de difusión.

Los minerales de arcilla difieren grandemente en la difusión del cobre en el suelo. Ellis *et al.* (22) determinaron los coeficientes de difusión de Cu^{+2} para diferentes minerales de arcillas y concentraciones de cobre y aniones acompañantes, encontrando que a medida que se incrementa la concentración de cobre su difusión también aumenta. Los coeficientes de difusión de Cu con respecto a los diferentes minerales de arcilla fueron caolinita > illita > montmorillonita > vermiculita y de acuerdo con el ión acompañante el orden de mayor a menor fue $CuCl_2 > CuSO_3 > CuSO_4 > CuOAc_2$. Kline y Rust (37) encontraron que del 35 al 70% del cobre difusible es de origen orgánico y que su respectiva difusión puede tomar lugar tanto en suelos calcáreos como no calcáreos.

Toxicidad de cobre en las plantas

De Saussure (8) a principios del siglo pasado, observó por primera vez los síntomas de toxicidad de cobre en plantas. En general, los síntomas típicos de la toxicidad de cobre son un crecimiento raquí-tico de las plantas con clorosis, un amarillamiento blanquecino similar a la clorosis férrica y un sistema radical atrofiado con un color pardo intenso (18, 20, 75). Las altas concentraciones de cobre, además de interferir en la absorción y utilización del hierro en la planta, también puede afectar a otros elementos como fósforo y zinc (48).

En un análisis de micropruebas realizadas por Daniels *et al.* (16) en plantas de frijol, se encuentran acúmulos de fósforo y hierro en las paredes de las células del xilema del raquíz de las hojas de frijol. Cuando las plantas crecían en substratos altos en cobre, se indujo la clorosis férrica por la precipitación del hierro en forma de fosfatos de hierro.

Reilly y Reilly (63) encontraron que niveles altos de cobre en el suelo no impiden ni la entrada ni el acúmulo de hierro en la parte aérea de *Becium homblei*, aunque si impidieron el acúmulo del hierro en los cloroplastos y provocaron una disminución en la producción de clorofila. Los autores suponen que el cobre en esta especie interfiere con la permeabilidad de las membranas de los cloroplastos, limitando la entrada y transporte a estos orgánulos celulares.

La inactivación del hierro en la parte aérea, provocada por las altas concentraciones de cobre, es un punto importante al tratar de comprender el por qué plantas de arroz o maíz procedentes de las áreas con acúmulo de cobre en Costa Rica que presentan síntomas de clorosis férrica, muestran contenidos totales de hierro similares al de partes aéreas de muestras no cloróticas. Análisis realizados en hojas no cloróticas y cloróticas de plantas de maíz de 30 días indicaron contenidos de 136 y 140 ppm de Fe total respectivamente.

Okajima (53) clasifican la planta de arroz como más susceptible a deficiencias de hierro que otros cereales. En Costa Rica la clorosis férrica es más extensiva en el cultivo de arroz de secano que en otros cultivos como maíz, sorgo o pastos que crecen en los mismos suelos. Ishizuka (35) enfatiza que el traslado de hierro de las raíces a las hojas nuevas del a-

roz es muy limitado; mientras que las hojas nuevas de arroz pueden tener 192 ppm de hierro, las raíces tienen concentraciones hasta de 9800 ppm.

Según Okajima (52) entre todos los cereales cultivados solamente el arroz posee canales grandes y largos en el parénquima con capacidad de transportar suficiente oxígeno a las raíces por difusión. Este alto poder oxidante de las plántulas de arroz, beneficioso bajo condiciones de inundación, es perjudicial bajo las condiciones de arroz de secano ya que en general las plantas absorben hierro en forma de Fe^{+2} , el cual puede oxidarse a Fe^{+3} previo a su absorción, forma que es más difícil de ser absorbida. El poder oxidante de las raíces del arroz decrece conforme las plantas se hacen viejas. Investigaciones realizadas en el Instituto Internacional de Investigación de Arroz (IRRI) demuestran que el poder oxidante de las raíces de arroz aumenta a medida que incrementa la intensidad luminosa (34). Si se toman en cuenta las características desfavorables para la aparición de clorosis férrica en arroz ya mencionadas, se entienden las observaciones realizadas en arroz de secano por los agricultores y los autores, de que la toxicidad de cobre en el Pacífico Sur de Costa Rica se agudiza más al estado de plántula, cuando imperan condiciones de alta luminosidad y en áreas con máximo acúmulo de cobre.

Takagy, citado por Okajima (53), hace énfasis en que los cereales en general excretan exudados radicales alfa y beta, los cuales tienen la cualidad de promover la absorción de Fe. El arroz tiene una baja producción de exudados alfa, considerado como el más activo en la absorción del hierro. De igual manera, se ha determinado que la actividad de los exudados se reduce con la presencia de cationes divalentes $Cu > Co > Zn > Ca$.

Es difícil separar el efecto P-Fe-Cu. Smilde (71) sugiere que el fósforo interfiere en el traslado de Cu y Fe de las raíces a la parte aérea de tres especies forestales y que las plantas poseen un mecanismo interno de exclusión, llevado a cabo por el fósforo para neutralizar las concentraciones tóxicas de metales como zinc, cobre y hierro.

Otros nutrimentos como el nitrógeno y el molibdeno también disminuyen la toxicidad de cobre. Mackay *et al.* (44) estudiaron el antagonismo Cu-Mo en hortalizas y encontraron que la aplicación de cualquiera de estos elementos al suelo influye en el

contenido del otro en la planta. Rassheed *et al.* (60) encontraron que existe una regresión lineal positiva entre los contenidos de cobre y proteína verdadera ($r = 0,908$). El cobre forma complejos con las proteínas las cuales lo inactivan, razón por la que altas aplicaciones de nitrógeno reducen la toxicidad con cobre.

Hallsworth *et al.* (31) encontraron que las aplicaciones de altas cantidades de cobre no producen un aumento en el contenido de este elemento en la parte aérea de leguminosas forrajeras, pero las raíces sí muestran ese incremento.

Ellos notaron que sólo una parte del cobre absorbido pasa a la parte aérea y que dentro de la raíz una cuarta parte del cobre absorbido se encuentra dentro en los espacios libres y el resto adsorbido en la superficie de la raíz sin participar en el metabolismo.

En el Cuadro 2 se resume la capacidad que tienen algunas plantas para concentrar cobre en las raíces como respuesta a diferentes concentraciones de cobre en el sustrato. Se puede observar que al aumentar el cobre en el sustrato las raíces acumulan mucho mayor cantidad de este elemento que la parte aérea.

Brams y Fiskell (6) encontraron que en las raíces de cítricos la concentración de cobre ocurre en la exodermis-endodermis y las células del periciclo y que la toxicidad de cobre causa una deformación de las paredes celulares en los vasos del xilema; además sugieren que el cobre reacciona con las proteínas y las pectinas. El segundo tipo de acúmulo de cobre en las raíces es por difusión dentro de ésta. Segel y Mc Cornick citados por Brams y Fiskell (6) sugieren que las proteínas desnaturalizadas al reaccionar con excesos de cobre se combinan con los grupos fosfato dentro de la raíz, lo que explica parcialmente el raquíptico y degradado sistema radical.

Daniels *et al.* (17) en estudios de toxicidad de cobre con plantas de frijol común encontraron que las raíces alargadas no eran puntiagudas en forma normal sino que terminaban en forma obtusa (roma) como resultado de una severa hipertrofia e hiperplasia. Las raíces laterales se iniciaron a 0,4 mm desde el promeristemo y se encontraron muy pocas células meristemáticas.

Wu *et al.* (82) en un experimento con solu-

ciones nutritivas encontraron que clones de *Agrostis stolonifera* tolerantes a concentraciones altas de cobre, acumularon altas concentraciones de este elemento en las raíces, mientras que los clones de *A. stolonifera*, que no son tolerantes, no tienen esa capacidad.

No todas las plantas sometidas a excesos de cobre acumulan este elemento en las raíces como mecanismo parcial para tolerar altas concentraciones de cobre. Varios autores (61, 62, 63) encontraron que la planta *Becium homblei* De Will tiene la capacidad de acumular altas cantidades de cobre en el follaje y muestran una amplia tolerancia a concentraciones altas en cobre. De acuerdo con Reilly *et al.* (61) aproximadamente el 17% del total de cobre acumulado en las hojas se concentra en las paredes celulares donde forma compuestos orgánicos. El cobre extraído con agua del tejido de las hojas de *B. homblei* no se encuentra en forma iónica libre ya que éste se encuentra acompañado con aminoácidos o péptidos, lo que indica que las proteínas o constituyentes proteícos juegan un importante papel en acomplejar el cobre metálico dentro de los tejidos de las plantas.

Toxicidad de cobre en los animales

Este problema fue descrito hace 100 años en ovejas que pastaban en viñedos asperjados con fungicidas cúpricos y luego en ovejas tratadas con cobre para combatir lombrices intestinales (41) o consumiendo pasto con más de 20 ppm de Cu en la materia seca (30). Los animales monogástricos son más tolerantes a altas cantidades de cobre que los rumiantes, entre los cuales las ovejas son especialmente susceptibles. En estos animales la secuencia de síntomas clínicos se inicia con anorexia y continúa con hemólisis, hemoglobulinuria, anemia, ictericia y la muerte (56, 79).

Aunque el acumulamiento de Cu en el hígado puede ocurrir en semanas o meses, la *crisis hemolítica* es una enfermedad aguda que causa la muerte en 2 o 3 días. Se conoce de tres casos (41) en que este problema puede presentarse debido a toxicidades con cobre: 1) en suelos ricos en este elemento el cual es absorbido por las plantas; 2) en forrajes con bajo contenido de molibdeno (0,1 ppm) y contenido anormal de cobre (10 a 20 ppm) y 3) en células del hígado dañadas por alcaloides hepatotóxicos de

las plantas (p.ej. *Heliotropium europaeum*) que desarrollan avidez por el cobre.

Combate de la toxicidad de cobre

La solubilidad de cobre en los suelos y su toxicidad a las plantas se puede reducir aplicando cal, materiales orgánicos, quelatos de hierro y abonos fosfatados. La aplicación de otros nutrimentos es recomendable para elevar el nivel de fertilidad de los suelos afectados. También el laboreo profundo del suelo ayuda a atenuar el problema. Sin embargo, en la práctica únicamente son factibles aquellas medidas de bajo costo o alta rentabilidad. A continuación se trata cada uno de los métodos que pueden aminorar la toxicidad de cobre en los cultivos.

1. Enmiendas que elevan el pH. Esta práctica es la más recomendada por disponerse de cal en casi todos los lugares y por su costo relativamente bajo. El método consiste en elevar el pH del suelo a 6-6,5 para provocar la insolubilización del cobre intercambiable, cuando su concentración es inferior a 200 ppm (18, 20, 36, 65). La cal dolomítica ha dado los mejores resultados, aunque en suelos con altas concentraciones de cobre aún dosis masivas de cal no logran eliminar los síntomas de la toxicidad.

La acumulación del cobre y su retención se ve afectada por el pH del sistema; bajo condiciones de pH inferior a 7,3 la forma soluble Cu^{+2} es abundante (43) mientras que a pH superior la forma predominante es $(\text{CuOH})^{+2}$. En el caso de los suelos con alto acúmulo de cobre de cal en Costa Rica el pH original es superior a 6 y las cantidades necesarias de cal requeridas para atenuar parcialmente el efecto perjudicial del cobre son grandes, lo cual podría ocasionar desbalances catiónicos. Cordero (F. Cox, comunicación personal, 1977) recomienda emplear Na_2CO_3 como enmienda cuando los suelos tienen alta acumulación de cobre para elevar el pH de 6,5 a 7,0 y precipitar el cobre soluble en la forma de carbonatos de cobre. En Florida, con esta práctica el alto acúmulo de cobre disponible disminuyó y su concentración en hojas de cítricos se mostró baja aún cuando los niveles iniciales de cobre eran tóxicos.

Ramírez (58) en un experimento de invernadero con un suelo contaminado de cobre, encontró

una considerable disminución del contenido de este elemento en el follaje de plantas de ryegrass (*Lolium perenne*), del orden de 32 y 50% respectivamente, al adicionar carbonato de calcio en la cantidad de 2 y 4 meq Ca/100 g de suelo. Los tratamientos de 1 meq Ca/100 g de suelo, hierro y fósforo no tuvieron ningún efecto significativo en este respecto.

2. Abonos orgánicos. Timoschenko citado por Delas (18) demostró que el suministro masivo de materia orgánica contribuyó a disminuir la solubilidad de cobre en el suelo. La materia orgánica aumenta la capacidad de intercambio catiónico del suelo y además da origen a complejos con el cobre. Estos complejos varían en su grado de estabilidad. En algunos el cobre es retenido tan fuertemente que no es disponible para las plantas, mientras que en otros, los cultivos pueden absorber cobre de esos complejos.

3. Quelatos de hierro. Los quelatos de hierro permiten corregir al menos parcialmente, la clorosis provocada por un exceso de cobre. El modo de acción del quelato no está bien conocido pues además de aportar hierro, otros efectos pueden estar involucrados. De acuerdo con Majunder y Dunn (45) el quelato de hierro (EDTA) se transforma en quelato de cobre en el medio nutritivo. El cobre aplicado al suelo en forma de sales es adsorbido rápidamente por el complejo de intercambio del suelo, mientras que en forma de quelatos lo es en mucho menor cantidad. Entre mayor es la estabilidad del quelato, menor es la cantidad adsorbida por el suelo (3). A las plantas a las que se les ha suministrado quelatos de cobre pueden absorber mayor cantidad de este elemento si sufrir síntomas de toxicidad, en comparación con sales de cobre (3, 26, 45). Estos fenómenos indican la absorción de la molécula completa del quelato de cobre (26, 45).

4. Abonos fosfatados. Reuther, Smith y Scudder (66) encontraron una disminución de los síntomas de toxicidad de cobre en cítricos al aumentar el contenido de fósforo en los suelos. Años más tarde Bingham, Martin y Chastain (4) encontraron con iguales cultivos una disminución de la disponibilidad de B, Cu y Zn mediante aplicaciones ascendentes de fósforo. Estos autores atribuyeron la disminución de la disponibilidad de cobre a la formación de cobre insoluble en el exterior de las raíces.

Mannix y Rodríguez (46) en suelos con acúmulo de cobre en Costa Rica lograron aumentar el peso de las plántulas de arroz con incrementos de fósforo al suelo. Los autores sugieren que el fósforo ayuda a precipitar parte del cobre, ya que los suelos poseían altos contenidos de fósforo disponible. En este estudio el fósforo no antagonizó con el hierro pero sí lo hizo con el cobre del suelo o de la planta.

5. Laboreo profundo del suelo. Como ya se ha indicado, la casi total inmovilidad del cobre en el suelo da lugar a que las cantidades de este elemento procedentes de productos fitosanitarios y fertilizantes, se acumulen en los primeros centímetros de la capa arable. Con aradas profundas el cobre superficial se mezcla con toda la masa del suelo arado, de tal manera que la concentración del elemento disminuye considerablemente. Sin embargo, en suelos donde han ocurrido acumulaciones enormes de cobre, esta dilución de la concentración con aradas profundas no es eficaz para llegar a un nivel no tóxico para los cultivos.

DISCUSION

Las áreas afectadas con toxicidad de cobre en el Pacífico Sur de Costa Rica son en su mayoría de origen aluvial, con un alto potencial agrícola y bajo un régimen pluvial que proporciona humedad suficiente para obtener más de una cosecha por año (caso del arroz y el sorgo). Según cálculos del Ministerio de Agricultura, esta área podría producir todo el arroz que consume nuestra población por un buen número de años; sin embargo, la problemática del cobre puede limitar las estimaciones anteriores.

De lo esbozado en este análisis, se concluye que existen algunas sugerencias sobre prácticas que pueden atenuar en forma parcial la toxicidad de cobre. Entre ellas tenemos el uso de enmiendas como carbonato de calcio, poco recomendable para nuestros suelos que presentan una alta saturación de bases y un pH mayor de 6. Para tratar de disminuir las altas concentraciones de cobre disponible en estos suelos sería necesario emplear cantidades enormes de carbonato de calcio, lo cual podría ocasionar desbalances con otros elementos. El mismo problema surgiría al tratar de reducir la concentración de cobre con aplicaciones de fertilizantes fosforados, solo

que en este caso el costo económico sería aún mayor.

El uso de aradas profundas puede diluir la concentración de cobre en el perfil del suelo, reduciendo la cantidad de cobre disponible dentro de la capa arable. Una de las soluciones más positivas al problema es buscar especies, variedades o clones de plantas cultivadas que muestren tolerancia al cobre en el suelo, proceso que puede realizarse sólo a muchos años plazo.

En vista de que en su mayoría las soluciones sugeridas no han sido probadas en nuestro país, es necesario realizar investigación aplicada y básica tendiente a atenuar la toxicidad de cobre. Estas investigaciones podrán ser realizadas por las diferentes instituciones nacionales y al menos parcialmente financiadas por lo que fue la United Fruit Company, hoy United Brands Company, culpables del deterioro de nuestro más valioso recurso natural, el suelo, en muchos casos en forma irreversible.

La enseñanza más importante que se puede obtener del presente comentario es que este problema fue provocado por un desacertado empleo de un fungicida cúprico en explotaciones intensivas agrícolas. Lo anterior debe servir de lección para no incurrir en errores semejantes mediante el uso continuado de productos agroquímicos que pueden a la postre alterar el ecosistema. Estos afectan especialmente a los productos inorgánicos no biodegradables, como las sales cúpricas y el arseniato de plomo. También han de considerarse productos orgánicos difícilmente biodegradables como los insecticidas clorados (DDT, Dieldrín, etc) y compuestos orgánicos como el Maneb, con iones metálicos como manganeso, Zineb con zinc y Fermate con hierro. El efecto de todos estos productos hay que visualizarlo a largo plazo, donde las concentraciones alcanzadas pueden afectar negativamente la productividad de los suelos. Siendo el suelo la base de la producción agropecuaria y forestal y por ende sustento del bienestar de los pueblos, es deber nuestro tratar de conservar por todos los medios este primordial recurso natural para las generaciones presentes y venideras.

RESUMEN

Se expone la acumulación de cobre en suelos del Pacífico Sur de Costa Rica, provocada por el em-

pleo masivo de caldo bordelés (2,5 kg de sulfato de cobre y 2,5 kg de carbonato de calcio en 200 litros de agua) a razón de 100 kg Cu/ha/año, en explotaciones intensivas de banano, durante los años 1930 a 1950. Se presenta buena parte de la información existente de suelos y plantas obtenida en las zonas contaminadas con cobre de Costa Rica.

Con el fin de tener suficientes elementos de juicio que conduzcan a la comprensión de las características y magnitud del fenómeno que afecta nuestros suelos, se describen detalladamente los diversos aspectos del efecto de altas concentraciones de cobre en el sistema suelo-planta-animal.

Se indica la casi total carencia de investigación autóctona sobre los métodos para atenuar los efectos detrimentales de altas concentraciones de cobre en los cultivos, y la necesidad de realizar en este sentido un programa de investigación sistemático en las áreas afectadas.

Se hace énfasis en los serios efectos negativos que puede tener en la productividad de los suelos, el uso indiscriminado a largo plazo de agroquímicos de baja biodegradabilidad o que dejan residuos metálicos que se acumulan en la capa arable.

LITERATURA CITADA

1. ANNE, P. y DUPUIS, M. Toxicité du cuivre a l'égard de quelques plantes cultivées. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France 39: 58-60. 1953.
2. BARBER, S. A. Influence of the plant root on ion movement in soil. In: Carson, E. W., ed. The plant root and its environment. Charlottesville (Virginia), University Press of Virginia. 1974. pp 525-564.
3. BERINGER, H. Aufnahme und Wirkung des Mikro-nährstoffes Kupfer in ionogener und chelatisierter Form bei Gerste. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 100 (1): 22-34. 1963.
4. BINGHAM, F. T., MARTIN, J. P. y CHASTAIN, J. A. Effects of phosphorus fertilization of California soils on minor element nutrition of citrus. Soil Science 86 (1): 24-31. 1958.
5. BORNEMISZA, E. Minerales de arcilla en suelos centroamericanos y de Panamá. Turrialba 19 (1): 97-102. 1969.
6. BRAMS, E. A. y FISKELL, J. G. A. Copper accumulation in citrus roots and desorption with acid. Soil Science Society of America Proceedings 35 (5): 772-775. 1971.
7. BROWN, J. C., HOLMES, R. S. y TIFFIN, L. O. Hypotheses concerning iron chlorosis Soil Science Society of America Proceedings 23: 231-234. 1959.
8. BROWNE, C. A. A source book of agricultural chemistry. Chronica 8: 1-250. 1944.
9. CHEAM, V. Chelation study of copper (II): fulvic acid system. Canadian Journal of Soil Science 53: 377-382. 1973.
10. CORDERO, A. Estudios previos sobre las causas de un amarillamiento blanquecino en arroz del Pacífico Sur de Costa Rica. Informe anual 1964 al Departamento de Agronomía, Ministerio de Agricultura y Ganadería Costa Rica 1965. 25 p. (Mimeo).
11. ———, A., OELSLIGLE, D. y COX, F. Estudios sobre la acumulación de cobre en suelos de Costa Rica. Datos no publicados.
12. ———, Research proposal for an study in copper accumulation in Costa Rica soils and toxic effects in different crops and grasses. Departamento de Agronomía, MAG (Costa Rica) y Soil Science Department, North Carolina State University 1976. 80 p. (Mimeo).
13. ———, Acumulación del cobre en suelos de Costa Rica y su efecto tóxico para plantas. In Resúmenes III. Congreso Agronómico Nacional, San José, Costa Rica. Julio 1978. Vol 1 pp 114-115.
14. ———, La contaminación del suelo con un mayor énfasis en la toxicidad de cobre en los suelos del Pacífico Sur de Costa Rica In Simposio sobre contaminación ambiental en Costa Rica, Colegio de Químicos, Cámara de Industria y el Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial 1978. 10 p. (Mimeo).
15. COTO, J. A. y TORRES, J. E. Uso potencial de la tierra en Costa Rica. Mapa escala 1: 750.000. Ministerio de Agricultura y Ganadería. San José, Costa Rica. 1970. 1 p.
16. DANIELS, R. R., STRUCKMEYER, B. E. y PETERSON, L. A. Copper toxicity in *Phaseolus vulgaris* L. as influenced by iron nutrition: II. Elemental and electron microprobe analyses. Journal of the American Society for Horticultural Science 98 (1): 31-34. 1973.

17. _____, STRUCKMEYER, B. E. y PETERSON, L. A. Copper toxicity in *Phaseolus vulgaris* L. as influenced by iron nutrition: I. An anatomical study. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 97 (2): 249-254. 1972.
18. DELAS, J. La toxicité du cuivre accumulé dans les sols. *Agrochimica* 7 (3): 258-288. 1963.
19. DRAGUN, J. BAKER, D. E. y RISIUS, M. L. Growth and element accumulation by two single-cross corn hybrids as affected by copper in solution. *Agronomy Journal* 68 (3): 466-470. 1976.
20. DROUINEAU, G. y MAZOYER, R. Contribution a l'étude de la toxicité du cuivre dans les sols. *Annales Agronomiques* 13 (1): 31-53. 1962.
21. EDROMA, E. L. Copper pollution in Rwenzori National Park, Uganda. *Journal of Applied Ecology* 11 (3): 103-105. 1974.
22. ELLIS, J. H., BARNHISEL, R. I., PHILLIPS, R. E. The diffusion of copper, manganese, and zinc as affected by concentration, clay mineralogy, and associated anions. *Soil Science Society of America Proceedings* 34 (6): 866-870. 1970.
23. FISKELL, J. G. A. y WESTGATE, P. J. Copper availability in high copper soils. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 68: 192-197. 1955.
24. _____, Copper. In Black, C. A. *et al.*, eds. *Methods of soil analysis. Part II.* American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin. 1965. pp 1078-1089.
25. _____ y LEONARD, C. D. Soil and root copper. Evaluation of copper fertilization by analysis of soil and citrus roots. *Journal of Agricultura and Food Chemistry* 15 (2): 350-353. 1967.
26. FORSTER, W. A. Toxic effects of heavy metals on crop plants grown in soil culture. *Annals of Applied Biology* 41 (4): 637-651. 1954.
27. GRIMME, H. Die fraktionierte Extraktion von Kupfer aus Böden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung* 116 (3): 207-222. 1967.
28. _____ Kupferverteilung in Parabraunerdeprofilen aus Löss. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 116(2): 125-136. 1967.
29. GUPTA, U. C. y MACKAY, D. C. Extraction of water-soluble copper and molybdenum from podzol soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 29: 323. 1965.
30. HAAN, S. de. Die chemische Zusammensetzung von Gewächsen auf mit Klärschlamm behandelten Böden. *Landwirtschaftliche Forschung* 31/I Sonderheft 220-233. 1974.
31. HALLSWORTH, E. G., *et al.* Studies the nutrition of the forage legumes V. The effect of variations in copper supply on the concentrations of copper, manganese and iron present in *T. subterraneum* grown in sand culture. *Plant and Soil* 22 (3): 323-335. 1965.
32. HIRST, J. M., LE RICHE, H. H. y BASCOMB, C. L. Copper accumulation in the soils of apple orchards near Wisbech. *Plant Pathology* 10 (3): 105-108. 1961.
33. HODGSON, J. F., LINDSAY, W. L. y TRIERWEILER, J. F. Micronutrient cation complexing in soil solution II. Complexing of zinc and copper in displaced solution from calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 30 (6): 723-726. 1966.
34. INTERNATIONAL RICE RESEARCH INSTITUTE. *Annual Report 1966.* Manila (Filipinas). pp 32-33.
35. ISHIZUKA, Y. Physiology of the rice plant. Taipei (Taiwan). Food and Fertilizer Technology Center. Technical Bulletin No. 13. 1973. 315p.
36. JUSTE, C. Actions toxiques des oligo-éléments. *Annals Agronomiques* 21 (5): 549-571. 1970.
37. KLINE, J. R. y RUST, R. H. Fractionation of copper in neutron activated soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 30: 188-192. 1966.
38. KATSUYUKI, M. y KOICHI, A. Distribution of trace elements in arable soil affected by automobile exhausts. *Soil Science and Plant Nutrition (Japan)* 21 (2): 185-188. 1975.
39. KENDRICK, W. B. Soil fungi of a copper swamp. *Canadian Journal of Microbiology* 8 (5): 639-647. 1962.
40. KISHK, F. M. y HASSAN, M. N. Sorption and desorption of copper by and from clay mineral. *Plant and Soil* 39: 497-505. 1973.
41. LEE, H. J. Trace elements in animal production. In Nicholas, D. J. D. y Egan, A. R., eds. *Trace elements in soil-plant-animal systems.* New York, Academic Press, 1975. 417 p.
42. LIEBIG, G. F., Jr. VANSELOW, A. P. y CHAPMAN, H. D. Effects of aluminum on copper toxicity, as revealed by solution-culture and spectrographic studies of citrus. *Soil Science* 53: 341-351. 1942.

43. LINDSAY, W. L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soil. *In* Mortvedt, J. J., *et al*, eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Wisconsin. Soil Science Society of America 1972. pp 41-57.
44. MACKAY, D. C., CHIPMAN, E. W. y GUPTA, U. C. Copper and molybdenum nutrition of crops grown on acid sphagnum peat soil. *Soil Science Society of America Proceedings* 30: 755-759. 1966.
45. MAJUMDER, S. K. y DUNN, S. Modifying effect of EDTA on the copper toxicity to corn in nutrient solution. *Plant and Soil* 10 (3): 296-298. 1959.
46. MANNIX, J. y RODRIGUEZ, R. M. Estudio sobre toxicidad de cobre acumulado en los suelos del litoral Pacífico Sur de Costa Rica. Ministerio de Agricultura y Ganadería. San José, Costa Rica. 1967. 9 p. (Mimeo).
47. MASSEY, H. F. y BARNHISEL, R. I. Copper, nickel, and zinc released from acid coal mine spoil materials of Eastern Kentucky. *Soil Science* 113 (3): 207-212. 1972.
48. MOORE, D. P., *et al* An investigation of some of the relationships between copper, iron, and molybdenum in the growth and nutrition of lettuce: II. Response surfaces of growth and accumulations of Cu and Fe. *Soil Science Society of American Proceedings* 21: 65-74. 1957.
49. MULLER, J. Echanges des ions cuivriques sur les colloïdes minéraux: I. Phénomènes d'adsorption. *Annales Agronomiques* 11 (1): 75-91. 1960.
50. NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY. SOIL SCIENCE DEPARTMENT. Copper toxicity in upland rice. *In* Agronomic-economic research in tropical soils. Annual Report for 1973. pp 118-121.
51. ——— Copper toxicity in upland rice. *In* Agronomic-economic research in tropical soils. Annual Report for 1974: pp. 190-192.
52. OKAJIMA, H. The correlation between the activity of rice roots and flooded soils. Taipei (Taiwan), Food and Fertilizer Technology Center. 1973. 28 p.
53. ——— The physiology of iron and manganese in plants. *In* Okajima, H. *et al.*, eds. The significance of minor elements on plant physiology. Taipei (Taiwan), Food and Fertilizer Technology Center. 1975, 76 p.
54. OLIVER, S. y BARBER, S. A. Mechanisms for the movement of Mn, Fe, B, Zn, Al and Sr from one soil to the surface of soybean roots (*Glycine max*) *Soil Science Society of America Proceedings* 30: 468-470. 1966.
55. PEREZ, S., ALVARADO, A. y RAMIREZ, E. Mapa de asociaciones de suelos de Costa Rica. Escala 1: 200.000. Oficina de Planificación Sectorial Agropecuaria. San José, Costa Rica. 1978.
56. PIERSON, R. E. y ANNES, W. A. Treatment of chronic copper poisoning in sheep. *Journal of the American Veterinary Medical Association* 113 (6): 307-311. 1958.
57. PRANDI, O. On the presence of copper in vineyard soils. *Stazione Sperimentale Agricole. Italia* 40: 531-544. 1907.
58. RAMIREZ, G. F. Datos no publicados. Ministerio de Agricultura y Ganadería. San José, Costa Rica. 1975.
59. ——— Kupfer-Anreicherung in Ackerböden. Instituto de Química Agrícola. Universidad de Gottinga. 1976. 37 p. (Mimeo).
60. RASHEED, M. A. y SEELEY, R. C. Relationship between protein and Cu contents of some plants. *Nature* 212: 644-645. 1966.
61. REILLY, C., ROWEL, J. y STONE, J. The accumulation and binding of copper in leaf tissue of *Becium homblei* (De Wild.) Duvign& Plancke. *New Phytologist* 69: 993-997. 1970.
62. ——— y ESTONE, J. Copper tolerance in *Becium homblei* *Nature* 230: 403. 1971.
63. REILLY, A. y REILLY, C. Copper-induced chlorosis in *Becium homblei* (De Wild.) Duvign& Plancke. *Plant and Soil* 38: 671-674. 1973.
64. REITZ, H. J., *et al.* Recommended fertilizers and nutritional sprays for citrus. Agricultural Experiment Station. University of Florida. Gainesville. Bulletin 536 C. 1972. 26 p.
65. REUTHER, W. y SMITH, P. F. Iron chlorosis in Florida citrus groves in relation to certain soil constituents. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 65: 62-69. 1952.
66. ———, SMITH, P. F. y SCUDDER, G. K., Jr. Relation of pH and soil type to toxicity of copper to citrus seedlings. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 66: 73-80. 1953.
67. RIEDER, W. y SCHWERTMANN, U. Kupferanreicherungen in hopfengenuzten Böden der Hallertau. *Landwirtschaftliche Forschung* 25: 170-177. 1972.

68. RUSSELL, E. W. Soil conditions and plant growth. 10 th. ed. Londres, Longman, 1973. 849 p.
69. SCHARRER, K. y SCHAUMLÖFFEL, E. Über die Kupferaufnahme durch Sommergetreide auf Kupfermangelböden. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 89 (1): 1-17. 1960.
70. SCHNITZER, M. y HANSEN, E. H. Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. Soil Science 109 (6): 333-340. 1970.
71. SMILDE, K. W. Phosphorus and micronutrient metal uptake by some tree species as affected by phosphate and lime applied. Plant and Soil 39: 131-148. 1973.
72. SMITH, P. F. y SPECHT, A. W. Heavy-metal nutrition in relation to iron chlorosis of citrus seedlings. Proceedings of the Florida State Horticultural Society 65: 101-108. 1952.
73. SOWELL, W. F. y ROUSE, R. D. y WEAR, J. I. Copper toxicity of the cotton plant in solution cultures. Agronomy Journal 49 (4): 206-207. 1957.
74. STEVENSON, F. J. y ARDAKANI, M. S. Organic matter reactions involving micronutrients in soil. In Mortvedt, J. J., *et al.* Micronutrients in Agriculture. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin. 1972. pp 79-114.
75. STRUCKMEYER, E., PETERSON, L. A. y TAI, F. Effects of copper on the composition and anatomy of tobacco. Agronomy Journal 61 (6): 932-936. 1969.
76. TASCHENBERG, E. F., MACK, G. L. y GAMBRELL, F. L. DDT and copper residues in a vineyard soil. Journal of Agriculture and Food Chemistry 9: 207-209. 1961.
77. THOMAS, F. Untersuchungen über die Bindung des Kupfers in sechs Böden unterschiedlicher Herkunft. Chemie der Erde 27: 369-380. 1968.
78. TOBIA, S. K. y HANNA, A. S. Effect of copper sulfate added to irrigation water on copper status of Egyptian Soils: I. Amount of copper retained by soils. Soil Science 83: 302-306. 1958.
79. TODD, J. R. y THOMPSON, R. H. Methaemoglobin in chronic copper poisoning of sheep. Nature 191: 89-90. 1961.
80. TOOMS, J. S. y JAY, J. R. The role of the biochemical cycle in the development of copper cobalt anomalies in the freely drained soils of the northern Rhodesian copper belt. Economic Geology 59 (5): 826-834. 1964.
81. WIKLANDER, L. The soil. In Ruhland, W., *ed.* Encyclopedia of plant physiology. Vol. IV. Mineral nutrition of plants. Berlin, Springer, 1958. pp. 118-169.
82. WU, L., THURMAN, D. A. y BRADSHAW, A. D. Uptake of copper-tolerant and nontolerant clones of *Agrostis stolonifera*. New Phytologist 75: 225-229. 1975.