

El Manganeso y la Viticultura: una revisión

V. D. Gómez-Miguel & V. Sotés
Madrid-2014



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE

El Manganeso y la Viticultura: una revisión



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE

Madrid, 2014



Aviso Legal: los contenidos de esta publicación podrán ser reutilizados, citando la fuente y la fecha, en su caso, de la última actualización.

El Manganeso y la Viticultura: Una revisión

Autores: V. D. Gómez-Miguel, V. Sotés. E.T.S. de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid.

Los resultados fueron presentados por los autores, como miembros de la delegación española del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en la Reunión de la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) del 3 de abril de 2014.

Los autores agradecen a la Subdirección General de Control y de Laboratorios Alimentarios, de la Dirección General de la Industria Alimentaria, y en especial al Laboratorio Arbitral Agroalimentario por el asesoramiento técnico y científico aportado para la publicación de este trabajo.



MINISTERIO DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE

Edita:

© Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
Secretaría General Técnica
Centro de Publicaciones

Distribución y venta:

Paseo de la Infanta Isabel, 1
28014 Madrid
Teléfono: 91 347 55 41
Fax: 91 347 57 22

Diseño y maquetación:

Los autores

Tienda virtual: www.magrama.es
centropublicaciones@magrama.es

Impresión y encuadernación:

Talleres del Centro de Publicaciones del MAGRAMA

NIPO: 280-14-137-0 (papel)

NIPO: 280-14-136-5 (línea)

Depósito Legal: M-21419-2014

Catálogo de Publicaciones de la Administración General del Estado:

<http://publicacionesoficiales.boe.es/>

Datos técnicos: Formato: 21x29,7 cm. Caja de texto: 16x25,5 cm. Composición: una columna. Tipografía: Times New Roman a cuerpo 12 y Cambria cuerpo 14. Encuadernación: fresado. Papel: interior en papel reciclado Igloo de 90 g. Cubierta en cartulina gráfica de 250 g. Tintas: 4/4.

Impreso en papel reciclado al 100%

CONTENIDO

- 1. Introducción**
 - 2. Origen de la información**
 - 3. Importancia del Mn**
 - 4. Fuentes de Mn. Ciclo del Mn**
 - 5. El Mn en el Suelo**
 - 5.1. Formas y factores de control
 - 5.2. Determinación, calibrado y contenido
 - 5.3. Deficiencia y exceso. Corrección
 - 5.4. Distribución del Mn
 - 6. El Mn en la planta**
 - 6.1. Funciones
 - 6.2. Extracción
 - 6.3. Concentración
 - 6.4. Carencia y toxicidad
 - 7. El Mn en el producto**
 - 7.1. En la Uva y en las pepitas
 - 7.2. En el mosto y en el vino
 - 8. Conclusiones específicas**
 - 9. Conclusiones generales y propuestas**
 - 10. Bibliografía**
- Apéndice A. Datos de análisis de Mn en vinos**

1. Introducción

El seguimiento de los niveles de manganeso en el vino en algunos canales comerciales y la superación de los límites impuestos por determinados países ha generado un problema que ha trascendido las fronteras.

Es lo que denominamos “*la cuestión del Manganeso*” y a propósito de ello se nos plantea una pregunta: ¿la cuestión del manganeso en el vino es sólo un problema comercial o es algo más?

A través del análisis de la información disponible sobre el manganeso pretendemos acercarnos a esta situación y desarrollar algunas ideas que permitan fijar unas bases sólidas para que la cuestión del manganeso no se convierta en “*el problema del manganeso*”.

Los resultados fueron presentados por los autores como miembros de la delegación española del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente en la Reunión de la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) del 3 de abril de 2014.

2. Origen de la información

Se han consultado las publicaciones disponibles (preferentemente posteriores a 1995) relacionadas con el manganeso que tratan aspectos de la roca, del suelo, de la atmósfera, de la planta y de los diferentes productos (madera de poda, pepitas, uva, mosto, vino...) y más de un centenar relacionadas fundamentalmente con la metodología analítica del manganeso en los medios citados.

Con ellas se ha obtenido información de los datos analíticos de manganeso de **4.205** muestras DTPA de suelo, de numerosas (sin especificar) muestras de plantas (hojas, limbos, pecíolos), de muestras de diferentes productos (más de **233** de uvas, más de **23** semillas, de mostos, y **2.674** muestras de vino de **25** países). En relación con el contenido en Mn de los alimentos hay mucha información sobre Se, As y Hg y menos sobre Co, I, **Mn**, Fe, Zn, Cu y Mo.

Una primera conclusión es que la información sobre el manganeso está demasiado dispersa y en general es muy sesgada: en las referencias consultadas existen muchos datos pero muy focalizados hacia objetivos concretos y la mayoría de ellos sin georreferenciar y por ello difícilmente relacionables:

- Sobre los suelos: los datos referidos a rocas y suelos se obtienen generalmente con objetivos ligados a la minería, a la contaminación, al medio ambiente, sobre todo al tema de los residuos y a la agricultura, en particular a la fertilización, enmiendas, déficits y excesos.

- Sobre las plantas: se observan preferentemente los relacionados con las carencias y los daños debido a toxicidades, en particular con sus correcciones y el abonado foliar.
- Sobre uvas y subproductos: sobre todo relacionados con la calidad y el aprovechamiento de residuos (escasos)
- Sobre mostos y vinos: con una preocupación particular centrada en la elaboración, pero también en la salud (dieta) y en la asignación de vinos a zonas: zonificación, fraudes...

Sin embargo faltan datos relacionados directamente con la *cuestión del manganeso*, en concreto con el seguimiento de este elemento desde el momento y lugar de su aparición hasta su llegada al consumidor de vino.

Queda fuera del ámbito de este trabajo de forma directa todo lo relacionado con el manganeso durante la elaboración del vino y en su manejo posterior (embotellado, almacenamiento, comercialización...) aunque en determinados momentos será inevitable aludir a estos aspectos.

La pretensión de que, en la era de la información, la revisión bibliográfica pueda ser exhaustiva es demasiado presuntuosa, particularmente por la premura del encargo, y por ello es obligado hacer una advertencia en el sentido de que las conclusiones sólo pueden ser provisionales y deben tomarse con precaución.

3. Importancia del manganeso

El manganeso, de símbolo químico Mn, fue descubierto y aislado en 1774 por K.W. Scheele y J. G. Gahn respectivamente. El manganeso es un elemento metálico dentro de los de transición del sistema periódico (Figura 1) y como cualquiera de ellos tiene unas propiedades específicas (Tabla 1).

Tabla 1. Algunas propiedades del Manganeso (Mn)

| Propiedad | Dato | Propiedad | Dato |
|---------------------|---------------|--------------------------|-----------------------|
| Nombre/Símbolo | Manganeso/Mn | Punto de fusión | 1.245 °C |
| Número atómico | 25 | Punto de ebullición | 962 °C |
| Radio covalente | 1,39 Å | Densidad | 7,2 g/cm ³ |
| Radio atómico | 1,26 Å | Electronegatividad | 1,5 |
| Masa atómica | 54,938 g/mol | | |
| Valencias | 2, 3, 4, 6, 7 | Se corroe en aire húmedo | |
| Estado de oxidación | +2 | Se disuelve en ácidos. | |

Los efectos del manganeso se manifiestan sobre el medio natural, la flora y la fauna y el hombre (varios autores; tabla 2):

- Los compuestos del manganeso existen de forma natural en los minerales que componen las rocas, en el suelo, en el agua y en el aire (polvo). El hombre aumenta su concentración sobre todo en el aire por actividades industriales y a través de la quema de productos fósiles y además en el aire, en el suelo y en el agua mediante prácticas agrícolas como el uso de abonos, herbicidas, pesticidas y plaguicidas.
- En las plantas y como veremos más adelante, el manganeso produce efectos no deseados por exceso (toxicidad) y por defecto (deficiencia) y entre ambos sólo hay un estrecho intervalo de concentración para el que el crecimiento de la planta es óptimo. Concentraciones muy tóxicas pueden causar una inflamación de las paredes celulares, marchitamiento y amarronamiento en las hojas; los síntomas de la deficiencia de manganeso son bastante similares.

| Grupo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|---------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Periodo | 1 | H | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| | 2 | Li | Be | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| | 3 | Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| | 4 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| | 5 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| | 6 | Cs | Ba | L | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| | 7 | Fr | Ra | A | | | | | | | | | | | | | | | |

Figura. 1. Tabla periódica indicando los elementos esenciales para el ser humano (fondo blanco) y los oligoelementos (caracteres en negrita) según (Fuente: Fraga, 2005).

- Para los animales el manganeso es un componente esencial de más de treinta y cinco enzimas que son usadas para el metabolismo de carbohidratos, proteínas y grasas. En animales que comen alimentos con muy poco manganeso interfiere en el crecimiento normal, en la formación de huesos y en la reproducción. Sin embargo, la dosis letal de manganeso para algunos animales es bastante baja, lo que significa que disminuyen sus posibilidades de supervivencia cuando se excede la dosis esencial. El manganeso puede causar problemas en los pulmones, hígado y elementos vasculares, disminución de la presión sanguínea, fallos en el desarrollo de fetos y daños cerebrales. Cuando el manganeso es tomado a través de la piel puede causar temblores y fallos en la coordinación. Finalmente, las pruebas de laboratorio con animales han mostrado que diversos envenenamientos con manganeso pueden causar en ellos ciertos tumores.
- El manganeso, al igual que otros microelementos, es esencial en la alimentación humana y, aunque es necesario, en concentraciones elevadas es tóxico. El consumo de

manganeso por el hombre se realiza mayoritariamente a partir de los alimentos que lo contienen en mayor cantidad. Después de ser absorbido en el cuerpo humano el manganeso es transportado a través de la sangre al hígado, a los riñones, al páncreas y a las glándulas endocrinas. Los efectos del manganeso afectan principalmente a las vías respiratorias y al cerebro (Rabin *et al.*, 1993). Los síntomas por envenenamiento con manganeso son alucinaciones, pérdida de memoria y daños en los nervios; el manganeso puede causar la enfermedad de Parkinson (Aschner, 2000), embolia pulmonar y bronquitis. Cuando hay una exposición prolongada al manganeso el daño puede llegar a ser importante. Un síndrome que es causado por el manganeso tiene los siguientes síntomas: esquizofrenia, depresión, debilidad de músculos, dolor de cabeza e insomnio. Al ser el manganeso un elemento esencial para la salud de los humanos, su deficiencia (menos de 0,11 mg de Mn por día para un adulto) puede también causar efectos sobre la salud como sobrepeso y alteraciones en el crecimiento, intolerancia a la glucosa, coágulos de sangre, problemas en la piel, bajos niveles de colesterol, desórdenes óseos, alteraciones en la reproducción, cambios en el color del pelo y síntomas neurológicos (FOREGS, 2008).

- Insistiendo en el tema, Fraga (2005) considera que el manganeso es un elemento traza (fig 1) y su cantidad es muy limitada en los seres humanos. Las actividades biológicas del manganeso están fuertemente asociados con la presencia de electrones desapareados que permiten su participación en las reacciones redox. En los sistemas biológicos estos metales están unidos principalmente a proteínas, formando metaloproteínas. Muchos de los metales en metaloproteínas son parte de los sistemas enzimáticos, tienen funciones estructurales y de almacenamiento, o utilizan la proteína para ser transportados a su destino en el organismo. En los seres humanos el manganeso (y además Fe, Cu, Zn, y Se) cumple funciones decisivas para mantener la salud humana. La deficiencia conduce a condiciones patológicas indeseables que pueden prevenirse o revertirse con suplementos adecuados. En las personas suficientemente nutridas, este suplemento debe ser controlado cuidadosamente, teniendo en cuenta los efectos tóxicos atribuidos cuando está presente en cantidades superiores a las necesarias para el cumplimiento de sus funciones biológicas.
- Asimismo y según Ruzik (2012), el manganeso activa muchas enzimas que intervienen en los procesos metabólicos, lo que es necesario para las proteínas y el metabolismo de las grasas, para que el sistema nervioso e inmunológico sea saludable y para la regulación del azúcar en la sangre. El manganeso está implicado en la utilización de las vitaminas B1 y E y se requiere para el crecimiento óseo normal.
- Igualmente, según Gupta & Gupta (2014), el manganeso es un metal traza esencial que se encuentra en todos los tejidos, y es necesario para el metabolismo normal de aminoácidos, lípidos, proteínas e hidratos de carbono. Desempeña un papel importante en el desarrollo de huesos y cartílagos y la cicatrización de heridas y es un oligoelemento esencial para todas las formas de vida en la tierra. Sólo se necesita en

muy pequeñas cantidades en el cuerpo humano, tan poco, de hecho, que la deficiencia de manganeso rara vez se ha documentado en los seres humanos. Para estos el manganeso es a la vez un elemento traza esencial y, en dosis más altas, un metal tóxico. Debido a la ubicuidad del manganeso en los productos alimenticios, la absorción diaria de manganeso de la dieta en los países industriales es mayor en comparación con el requerimiento diario estimado. Por lo tanto, la deficiencia de manganeso es extremadamente rara. En contraste, la toxicidad crónica de manganeso, que afecta principalmente el sistema nervioso central, es más frecuente. Posibles ejemplos de deficiencia de manganeso son el bajo consumo y/o la baja absorción de manganeso, baja actividad de la superóxido dismutasa de manganeso, nutrición parenteral deficiente en manganeso y alta de hierro, mientras que los ejemplos de toxicidad pueden incluir dieta vegetariana, suplementos adicionales con manganeso y disfunciones biliares y hepáticas. La neurotoxicidad es el efecto más adverso del exceso de manganeso ingerido, pero la hepatotoxicidad, la toxicidad pulmonar y la toxicidad de manganeso reproductiva y del desarrollo también pueden ser relevantes en el ser humano.

Tabla 2. Funciones más importante del manganeso en los humanos.

| |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ El Mn es necesario para: <ul style="list-style-type: none"> ▪ el metabolismo de las grasas y proteínas, ▪ tener un sistema inmunológico saludable ▪ la regulación de azúcar en la sangre ▪ el crecimiento normal de los huesos: está involucrado en el uso de las vitaminas B1 y E |
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ La deficiencia de Mn rara vez se ha documentado. |
| <ul style="list-style-type: none"> ➤ Las toxicidades propias del Mn se relacionan con: <ul style="list-style-type: none"> ▪ la neurotoxicidad (es la más frecuente). ▪ la hepatotoxicidad, ▪ la toxicidad pulmonar ▪ la toxicidad reproductiva ▪ la toxicidad del desarrollo |

El ser humano toma el manganeso principalmente en la dieta (tabla 3). Para Ruzik (2012), el requerimiento de la dieta humana para el manganeso es de **2-3 mg d⁻¹**, mientras que la ingesta típica es de **5.4 a 12.4 mg d⁻¹**, por lo tanto, la ingesta de la mayoría de las personas en los países desarrollados proporciona suficientes cantidades de manganeso y generalmente no es necesario un suplemento adicional.

También Kalanquin *et al.*, (2013) opina que el manganeso es esencial para la buena salud (menos de 0,11 mg d⁻¹ de manganeso para un adulto es causa de deficiencia) y sugiere que la recomendación de ingesta para adultos sea de 2 mg.d⁻¹ (Directiva de la UE 2008/100/CE).

Así mismo, según Gupta & Gupta (2014), debido a la baja exigencia de manganeso y al aporte suficiente en la dieta, opinan que una dieta equilibrada no conduce ni a la intoxicación, ni a la deficiencia de manganeso. Estos autores toman los datos de dieta e ingesta recomendadas de Lenntech (1998) y de Balch & Balch (2000), en concreto, **5 mg d⁻¹** y **3-10 mg d⁻¹**, respectivamente.

Tabla 3. Necesidades de manganeso en los humanos.

| |
|--|
| <p>➤ Deficiencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ el intervalo de concentración (de 0 a nivel tóxico) es muy pequeño: métodos de análisis necesariamente precisos y exactos. ▪ el Mn no se absorbe fácilmente, pero su deficiencia rara vez se ha documentado en los seres humanos ▪ < 0,11 mg d⁻¹ de Mn para un adulto [<i>Directiva de la UE 2008/100/CE en Kalanquin et al. (2013)</i>] |
| <p>➤ Ingesta :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ para el Mn es de 2-3 mg d⁻¹; 5 mg d⁻¹ (<i>Lenntech, 1998</i>); 3-10 mg d⁻¹ (<i>Balch & Balch, 2000</i>); La ingesta típica es de 5.4 a 12.4 mg d⁻¹ ▪ En los EEUU, el Mn el valor de ingesta recomendado (Adequate Intake, AI) es 2.3 (hombres)/ 1.8 (mujeres) mg d⁻¹ [<i>DRI de Food and Nutrition Board (2000, 2001)</i>] ▪ en países desarrollados la dieta proporciona suficientes cantidades de Mn ▪ En Francia el aporte de Mn del vino a la dieta es de 0,281 mg d⁻¹ (<i>Cabrera-Vique et al., 2000</i>) |
| <p>➤ Exceso:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ en concentraciones elevadas es tóxico |
| <p>➤ Medio de ingesta:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Consumo (principal vía de ingesta de Mn) ▪ por exposición y por inhalación |

Aunque la principal vía de ingesta de manganeso es a través del consumo de alimentos, también se puede realizar por la exposición por inhalación. Los seres humanos mantienen niveles estables de manganeso a través de un estrecho control homeostático de absorción y excreción. Sin embargo, está bien establecido que la exposición a altas concentraciones de manganeso de aire ambiental, oral o parenteral puede dar lugar a aumentos de los niveles de manganeso en los tejidos.

En términos de nutrición, las bases de datos relacionadas con el contenido de elementos traza en los alimentos están relativamente bien establecidos (ver por ejemplo: www.fao.org/infoods/directory_en.stm; www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp), aunque estos sean muy variables. Este elemento esencial no se absorbe fácilmente, pero está presente en una

amplia gama de alimentos sobre todo de origen vegetal. Buenas fuentes alimenticias de manganeso son las espinacas, el té y otras verduras, como las judías verdes, los granos y el arroz, las semillas de soja, los huevos, los frutos secos como nueces, el aceite de oliva y ostras, los arándanos, el jengibre, las legumbres, los plátanos, las aceitunas y los aguacates (ver por ejemplo la tabla 4).

Distintos países y regiones han delimitado los requisitos y los límites del aporte de suplementos de elementos traza. Tal es el caso de, por ejemplo, Japón (www.dietitian.or.jp/english/jp_health_nutrition/sixth-revision.html); el Reino Unido (archive.food.gov.uk/maff/archive/food/infosheet); y Australia y Nueva Zelanda (www.moh.govt.nz/moh.nsf/0/CC515A13536B3CB4CC256F6D000-ABDE0). Aunque estos requisitos y los valores de referencia de toxicidad pueden diferir ligeramente para algunos micronutrientes, en general los valores son bastante homogéneos.

Tabla 4. Contenido de manganeso en un grupo de alimentos (Lebranc (Ed) INRA)

| GRUPO DE ALIMENTOS | Dieta (%) | Mn (mg kg ⁻¹ MF) | GRUPO DE ALIMENTOS | Dieta (%) | Mn (mg kg ⁻¹ MF) | GRUPO DE ALIMENTOS | Dieta (%) | Mn (mg kg ⁻¹ MF) |
|--------------------|-----------|-----------------------------|--------------------|-----------|-----------------------------|----------------------|-----------|-----------------------------|
| Pan | 98,6 | 7,75 | Margarina | 10,5 | 0,04 | Agua | 63,0 | 0,79 |
| Cereales | 93,0 | 2,54 | Carne | 82,6 | 0,13 | Bebidas sin alcohol. | 95,9 | 0,82 |
| Pasta | 99,2 | 2,54 | Aves y caza | 84,2 | 0,13 | Bebidas alcohol. | 60,8 | 0,55 |
| Arroz | 100,0 | 4,41 | Fiambres | 60,7 | 0,57 | Café | 100,0 | 0,30 |
| Cereales | 88,4 | 19,63 | Pescado | 57,1 | 0,30 | Bebidas calientes | 99,7 | 0,58 |
| Bollería | 99,7 | 4,39 | Mariscos | 66,3 | 2,68 | Pizzas | 33,6 | 1,62 |
| Galletas | 81,6 | 3,51 | Verduras | 86,1 | 1,83 | Sandwiches | 48,1 | 3,84 |
| Tortas | 75,4 | 1,99 | Verduras starchy | 98,6 | 1,43 | Sopa | 97,9 | 0,97 |
| Leche | 99,6 | 0,09 | Legumbres | 95,4 | 4,20 | Platos combinados | 82,9 | 1,18 |
| Lácteos | 51,1 | 0,16 | Frutas | 99,1 | 2,05 | Ensaladas | 40,8 | 2,20 |
| Quesos | 61,6 | 0,25 | Nuez y F. oleag. | 75,2 | 10,81 | Postres | 77,3 | 0,75 |
| Huevos | 98,4 | 0,28 | Helados | 85,7 | 1,44 | Compota de frutas | 97,6 | 3,06 |
| Mantequilla | 51,5 | 0,03 | Chocolate | 72,3 | 2,38 | Salsas | 68,9 | 0,46 |
| Aceite | 12,9 | 0,06 | Azucars | 100,0 | 2,31 | Sucedáneos | 76,6 | 0,57 |

Tabla 5. Ingestas dietéticas de referencia (*Dietary Reference Intakes*, DRI) para manganeso, hierro, cobre y zinc (Las cifras separadas por una barra indican valores para hombres y mujeres). Los datos se han obtenido de los DRI de *Food and Nutrition Board (2000)* y *Food and Nutrition Board, (2001)* y modificados de Fraga (2005).

| | EAR ¹ | RDA ² | AI ³ | UL ⁴ |
|--------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| Mn (mg d ⁻¹) | | | 2.3/1.8 | 11 |
| Fe (mg d ⁻¹) | 6/8.1 | 8/18 | | 45 |
| Cu (mg d ⁻¹) | 0.7 | 0.9 | | 10 |
| Zn (mg d ⁻¹) | 9.4/6.8 | | 11/8 | 40 |

| |
|---|
| ¹ Requerimiento promedio estimado (<i>Estimated Average Requirement, EAR</i>), un valor de ingesta de nutrientes que se estima que cumple con el requisito de la mitad de los individuos sanos de una etapa de la vida y de género. |
| ² Ración dietética recomendada (<i>Recommended Dietary Allowance, RDA</i>), el nivel de consumo de la dieta que es suficiente para satisfacer los requerimientos nutricionales de las personas sanas en casi toda una etapa de la vida y el grupo de género; |
| ³ Ingesta o consumo adecuado (<i>Adequate Intake, AI</i>): un valor de ingesta recomendada basada en aproximaciones o estimaciones de la ingesta de nutrientes por un grupo (o grupos) de las personas sanas que se supone que es adecuada (se utiliza cuando una RDA no se puede determinar) observadas o determinadas experimentalmente; |
| ⁴ Nivel superior de consumo tolerable (<i>Tolerable Upper Intake level, UL</i>), el mayor nivel de ingesta de nutrientes que es probable que no represente ningún riesgo de efectos adversos para la salud de casi todos los individuos de la población general. Cuando la ingesta aumenta por encima de la UL, el riesgo de efectos adversos aumenta. |

En los EEUU, el Instituto de Medicina ha definido cuatro tipos de ingestas dietéticas de referencia (*Dietary Reference Intakes, DRI*) para algunos elementos traza como los que se incluyen en la Tabla 5. Para el Mn sólo se indican la ingesta o consumo adecuado (*Adequate Intake, AI*) y el nivel superior de consumo tolerable (*Tolerable Upper Intake level, UL*). Es importante señalar que si bien los valores de referencia publicados se basan en datos científicos, estos datos son a menudo escasos o extraídos de estudios que tenían determinadas limitaciones. Sin embargo estos datos pueden guiar el consumo normal para evitar la toxicidad.

Ni el vino, ni la uva se citan entre los alimentos que mayor concentración tienen de manganeso y que por lo tanto puedan considerarse como fuentes importantes de manganeso en la dieta.

El contenido de manganeso se encuentra regulado hasta en el agua potable y la Directiva Europea 98/83/CE da el valor indicativo de 0,05 mg L⁻¹ por razones técnicas (obstrucción de redes y otros dispositivos) y organolépticas. También la Norma del Codex para el agua mineral natural es de 0.4 mg L⁻¹. En el vino sólo se conoce el límite reglamentario establecido por China en relación con el manganeso (2 mg L⁻¹) y en la discusión sobre *la cuestión del manganeso* se sobreentiende su existencia.

En este sentido Cabrera-Vique *et al* (2000) se refieren a la contribución del consumo de vino a la ingesta dietética de manganeso total de la población francesa y citan una estimación de **0,281 mg d⁻¹**.

Finalmente es importante incidir en el sobreentendido de que el intervalo de concentración para este elemento, desde cero hasta niveles tóxicos, es muy pequeño y, por lo tanto, los métodos de análisis diseñados para su medida deben ser altamente precisos y exactos.

El examen de la especiación de los elementos traza en los alimentos es muy importante para la comprensión de la actividad biológica. Desafortunadamente, algunos elementos traza son estudiados extensamente, como Se, As y Hg, mientras que otros no atraen la atención de los analistas. Según Ruzik (2012) el número de documentos relativos a la especiación de los

elementos citados en los productos alimenticios ha aumentado significativamente con una tasa de crecimiento de 90 artículos por año; los demás elementos (Co, I, **Mn**, Fe, Zn, Cu y Mo) han recibido poca atención hasta ahora.

4. Fuentes de manganeso. Ciclo del manganeso

El manganeso es el undécimo elemento más común en la corteza terrestre, con una concentración media de 0,09 %, o mejor 900 mg kg⁻¹ (Barber, 1984). El radio iónico de Mn²⁺ (67 pm) es comparable al del Fe²⁺ y Mg²⁺ (61 y 72 pm, respectivamente) y el manganeso sustituye fácilmente al Fe²⁺ y Mg²⁺ en algunos minerales (Ure y Berrow 1982). El manganeso está presente principalmente como óxidos y sulfuros y por lo dicho frecuentemente asociado al hierro.

Tabla 6. Minerales más importantes del manganeso

| Dominantes en Rocas | | Neoformados en Suelos y Mn accesorio | | |
|---------------------|---|--------------------------------------|---|---|
| Mineral | Fórmula | Estructura/Mineral | Fórmula | |
| Bixbyita | Mn ₂ O ₃ | <i>Capas y pseudocapas</i> | Birnessita | (Na,Ca)Mn ₇ O ₁₄ ·2.8H ₂ O |
| Blenda de Mn | MnS | | Vernadita | δMnO ₂ ·nH ₂ O |
| Braunita | 3Mn ₂ O ₃ ·MnSiO ₃ | <i>Híbridos</i> | Litioforita | LiAl ₂ (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺)O ₆ (OH) ₆ |
| Hauerita | MnS ₂ | <i>En túnel</i> | Criptomelano | K(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₈ ·(O, OH) ₁₆ |
| Hausmanita | Mn ₃ O ₄ | | Holandita | |
| Knebelita | (MnFe) ₂ SiO ₄ | | Todorokita | (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₆ O ₁₂ ·3H ₂ O (a ₀ =9,75 Å) (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₁₄ O ₂₈ ·9H ₂ O (a ₀ =24,4 Å) |
| Manganita | Mn ₂ O ₂ ·H ₂ O | | Mn accesorio en: Granates, Olivinos, Piroxenos, Anfíboles, Calcita | |
| Pirolusita | MnO ₂ | | | |
| Rhodamita | ~MnSiO ₃ | | | |
| Rodocrosita | MnCO ₃ | | | |
| Tefroita | ~MnSiO ₃ | | | |

En la corteza terrestre existen más de 30 minerales de manganeso conocidos (Post, 1999) y además forma parte de un gran número de minerales como elemento accesorio. Los más importantes se incluyen en la tabla 6 y en ella se han separado los que se ha comprobado que se forman en el suelo.

Los minerales forman las rocas y, como no podía ser menos, su contenido de manganeso es un reflejo de su composición mineralógica. El manganeso divalente (Mn²⁺) es el estado de oxidación más estable para el manganeso durante los procesos magmáticos. El manganeso se reparte entre los silicatos ferromagnesianos y los óxidos de Fe-Ti, llegando a

ser más rico en rocas máficas y ultramáficas que en litologías félsicas. El contenido de manganeso de las rocas sedimentarias se controla por la geoquímica de la roca fuente y las condiciones redox de los ambientes deposicionales (Wedepohl, 1978). El manganeso también puede estar en los materiales detríticos, como silicatos máficos, magnetita e ilmenita, pero la mayor parte aparece normalmente como óxidos Mn^{4+} secundarios que se forman, o como concreciones, o como recubrimientos superficiales de los minerales primarios y de los fragmentos de roca. El esquisto y la grauwaca generalmente tienen niveles más altos de manganeso en relación con las areniscas cuarcíticas gruesas y las rocas carbonatadas, en particular la dolomía, también pueden contener altas concentraciones de manganeso (Tabla 7).

Tabla 7. Contenidos medios de manganeso en rocas y suelo según ¹Krauskopf (1972); ²Mielke (1979); ³FORENG (2014).

| Roca | | Mg kg ⁻¹ | | Roca | Mg kg ⁻¹ |
|--------------------|---------------------------|--|---------------------|-----------------------|---|
| Rocas ígneas | Granitos | 400 ¹ 390-540 ² | Rocas sedimentarias | Caliza ¹ | 1.100 |
| | Nefelina ² | 850 | | Grauwaca ³ | 700 |
| | Basalto ^{1,2} | 1.500 | | Arenisca | 10-100 ¹ 170 ³ |
| | Ultramáficas ² | 1.600 | | Dolomita ³ | 550 |
| Rocas metamórficas | Pizarra ¹ | 850 | | Loess ³ | 560 |
| | Esquisto ³ | 700 | Suelos ¹ | | 20-3000 |

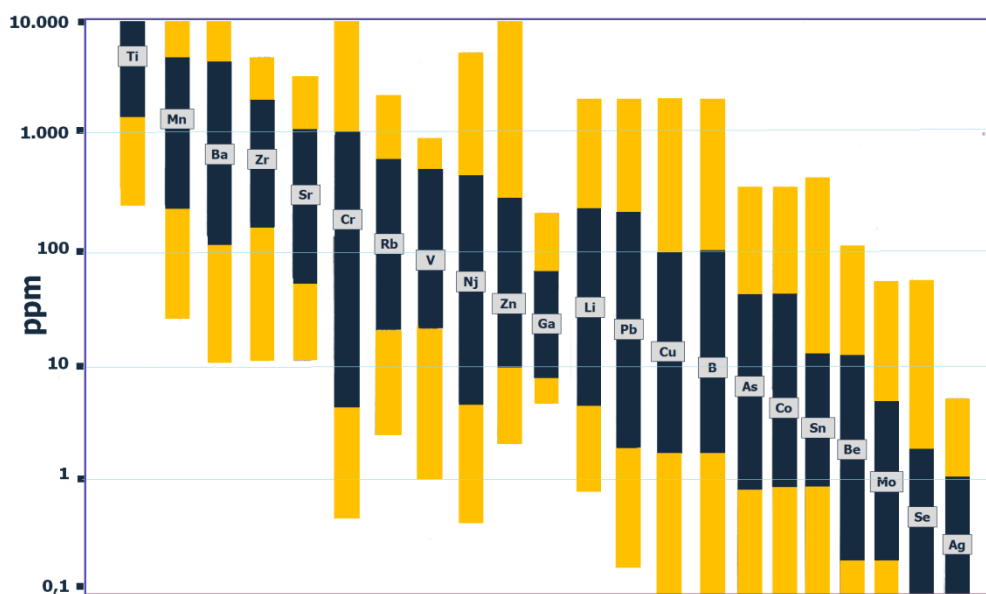


Figura 2. El Mn es uno de los microelementos más abundantes (Mod. de Mitchell).

El manganeso antropogénico procede principalmente de la minería y la fundición, la ingeniería, el tráfico y la agricultura y también se utiliza en la fabricación de acero, vidrio,

baterías y productos químicos. El permanganato es un agente oxidante poderoso y se utiliza en analítica y en medicina. El manganeso puede ser una impureza indeseable en los suministros de agua, la formación de óxido negro precipita en las tuberías que pueden desprenderse, dando lugar a problemas técnicos de obstrucción y de manchas, de sabor y de olor. Sin embargo, las fuentes geogénicas de manganeso en la naturaleza son mucho más importantes que las antropogénicas.

La capacidad relativamente baja de hidrólisis de Mn (II) conduce a la formación de óxidos en lugar de hidróxidos de este elemento en los suelos y los minerales del Mn son mucho menos diversos en los suelos que en las rocas. Vodyanitskii, (2009) ha demostrado la formación de siete óxidos de Mn en el suelo, dentro de tres grupos estructurales, de más a menos estables (tabla 6): en capas y pseudocapas (Birnessite y vernadita), híbridos o mezcla de capas (lithiophorite) y con estructura en túnel (criptomelano, holandita y todorokita). Aunque el contenido total de manganeso en el suelo es importante (figura 2), también es muy variable y en la bibliografía se citan extremos importantes que van desde 0,55 hasta 8.870 mg kg⁻¹ con valores más frecuentes entre 20 y 3000 mg kg⁻¹ (tablas 7 y 8).

Tabla 8. Algunos contenidos de manganeso total en el suelo según las referencias citadas

| Fuente | Origen | Nº de suelos | Tipo de suelo | Mn Total (mg kg ⁻¹) Intervalo/Media |
|---------------------------------|-------------------|--------------|-----------------------------|---|
| Heintz y Mann (1951) | Inglaterra | 18 | Suelos de MO variable | 163-2320/ - |
| Walker & Barber (1960) | USA | 12 | Histosol y S. sobre calizas | 60-1320/ - |
| Duangpatra <i>et al.</i> (1979) | Kentucky | 15 | | 640-3040/ - |
| Lindsay (1979) | | | | 20-3000/600 |
| Mitsios <i>et al.</i> (2003) | Tesalia, Grecia | 102 | | 550-8870/3300 |
| Nadaska <i>et al.</i> (2009) | Eslovaquia | 5 | Hor A y B; ricos en Mn | 278,6-3219,8/ - |
| Huang <i>et al.</i> (2010) | China | 14 | Horizonte A | 512,2-1367,8/666,0 |
| Fardous <i>et al.</i> (2011) | Punjab, Pakistan | 20 | Horizonte A | 54,75-68,38/ - |
| FOREGS (2014) | Europa (tabla 10) | 837 | Horizonte A | < 10-6.480/382 |
| Intervalo | | 1023 | | 20-8.870/ - |

El manganeso se encuentra en el suelo en tres estados de oxidación: Mn²⁺ o Mn (II), Mn³⁺ o Mn (III) y Mn⁴⁺ o Mn (IV). Los estados predominantes en la mayoría de los suelos son la forma reducida o manganesosa (Mn⁺²) y la mangánica (Mn⁺⁴). Por lo tanto, el manganeso total de suelo está formado por el manganeso mineral, el manganeso complejado orgánicamente, el manganeso intercambiable y el manganeso en solución. El equilibrio entre el Mn⁺² en solución, el Mn⁺² intercambiable, el manganeso orgánico y el manganeso mineral determinan la disponibilidad del manganeso en el suelo para las plantas (Figura 3).

Los principales procesos a los que está sometido el manganeso son la oxido-reducción y la complejación con quelatos orgánicos: el reciclado continuo de la materia orgánica

contribuye a la solubilidad del manganeso. Los factores que afectan la solubilidad del manganeso en el suelo incluyen, por lo tanto, el pH, las condiciones redox y la complejación orgánica. La humedad del suelo, la aireación y la actividad microbiana influyen en las condiciones redox, mientras que la materia orgánica y la actividad microbiana afectan la complejación (ver más adelante).

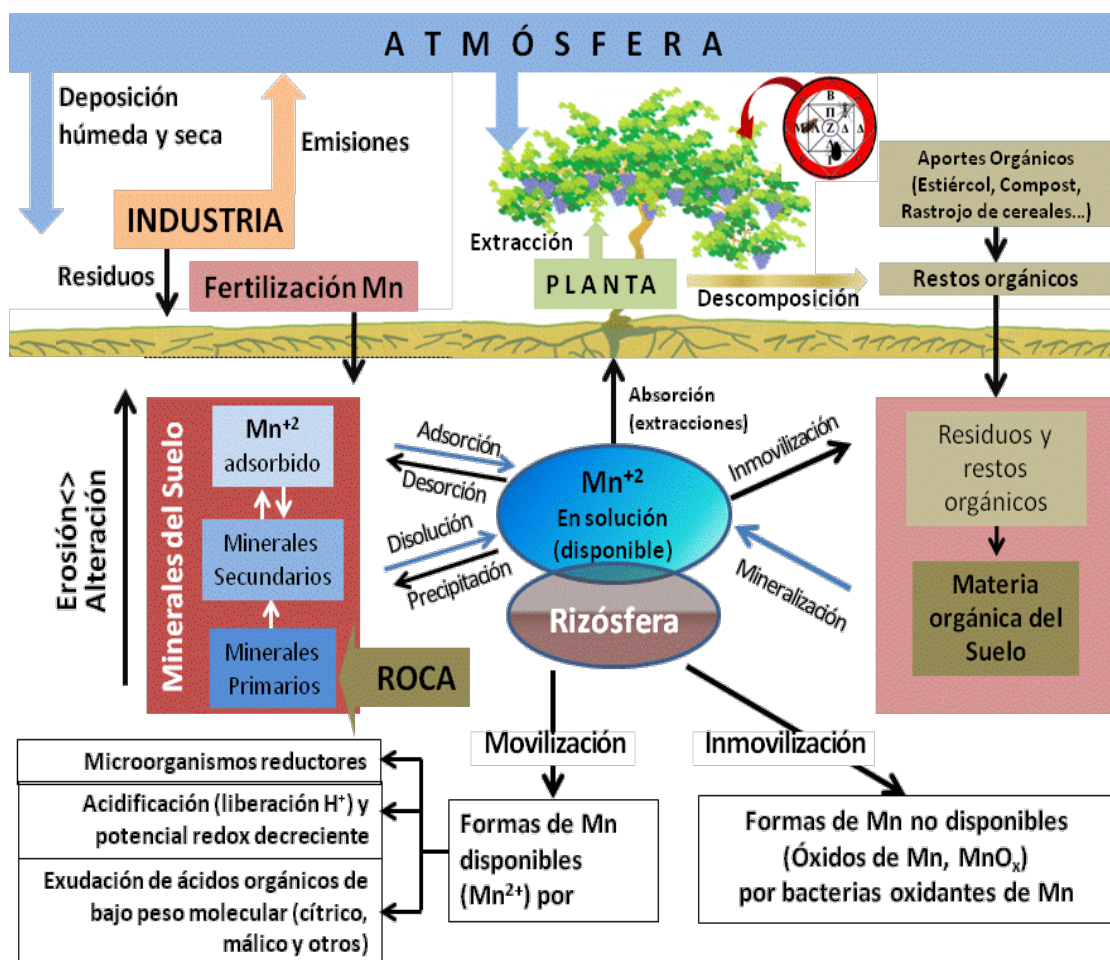


Figura 3. Dinámica del manganeso. El manganeso en el suelo se encuentra en tres estados de oxidación –Mn (II), Mn (III) y Mn (IV). Las raíces de las plantas lo toman principalmente como Mn (II) y en los suelos ácidos se favorece su presencia, mientras que en los suelos oxidantes y alcalinos predominan los óxidos precipitados de Mn (II) y Mn (IV); la rizosfera del suelo juega un papel importante en la movilización e inmovilización del manganeso en suelos (ver además Norvel, 1988; Millaleo *et al.*, 2010; Herndom & Brantley, 2011).

En presencia de oxígeno y con un pH superior a 8, el Mn²⁺ se oxida a Mn⁴⁺ y forma un dióxido insoluble en agua (MnO₂) fuera del alcance de las plantas.

Como se ha dicho, los óxidos de manganeso son los minerales de manganeso más comunes en el suelo y hay una serie de óxidos de manganeso que varía de acuerdo con

sustituciones de O^{2-} por OH^- . Cuando el manganeso entra en ambiente aeróbico, se oxida y precipita, en parte por la acción de los microorganismos. Los óxidos de manganeso también pueden aparecer como revestimientos sobre otros minerales. En determinados materiales con ambiente anóxico se forman nódulos, algunos suelos contienen concreciones de hierro-manganeso que varían en tamaño de 0,1 a 15 mm de diámetro (Szymanski *et al.*, 2014), frecuentemente del tamaño de un guisante (pisolitas).

5. El Manganeso en el suelo

5.1. Formas y factores de control del Mn del suelo

Como se ha indicado en repetidas ocasiones, el manganeso total del suelo comprende el Mn mineral, el complejado orgánicamente, el intercambiable y el que está en solución. Así mismo, las formas predominantes presentes en el suelo son en forma catiónica como Mn^{2+} y una serie de óxidos de manganeso en los que el manganeso se presenta en formas trivalentes (Mn III) o tetravalentes (Mn IV) y como manganeso intercambiable. Además parte del manganeso se puede asociar con la materia orgánica del suelo (quelatos). La química del manganeso puede verse con más detalle en Barber (1984).

Manganeso mineral. Como se ha dicho, el manganeso se encuentra en minerales primarios, arcillas, óxidos e hidróxidos y en la mayoría de las principales rocas ferromagnesianas y se libera por alteración para formar minerales secundarios. El contenido total de manganeso varía considerablemente según lo hacen las propiedades del suelo y su comportamiento en el suelo es muy complejo y está controlado por factores ambientales.

Manganeso complejado orgánicamente. Las formas de manganeso divalente se complejan con compuestos orgánicos del suelo, que pueden ser solubles o insolubles. La cantidad de manganeso complejado se puede medir mediante el desplazamiento con un ion más fuertemente adsorbido, tal como zinc. Walker y Barber (1960) midieron la cantidad de manganeso orgánicamente complejado en doce suelos Indiana e ilustraron su gran variabilidad: de 0 a 24 mg kg^{-1} .

Manganeso intercambiable. El manganeso divalente está presente en el complejo de intercambio del suelo (adsorbido en las superficies de las arcillas) y es la forma común presente en la solución del suelo; existe esencialmente como Mn^{2+} . Se puede medir por desplazamiento con acetato de amonio y también es muy variable: en suelos muy ácidos hay valores por encima de 1000 mg kg^{-1} , mientras que en suelos orgánicos de pH alto no pasan de 0,1 mg kg^{-1} . El manganeso intercambiable puede no aumentar de forma apreciable al añadir Mn^{2+} al suelo porque se oxida fácilmente a Mn^{4+} y precipita como un óxido. El manganeso intercambiable disminuye a medida que aumenta el pH del suelo (Barber, 1984).

Manganeso en solución. Barber *et al.* (1967) encontraron que el manganeso total de los extractos de saturación de muestras de seis suelos Indiana variaron desde 0,18 a 790 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (horizontes A) y desde <0,18 a 236 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (horizontes B). El manganeso total medido en la solución del suelo incluye Mn^{2+} y manganeso orgánicamente complejado: del manganeso de la solución del 84 al 99% en horizontes A y del 39 al 73% en horizontes B era complejado (Geering *et al.* 1969). Ver también la tabla 9.

Tabla 9. Fraccionamiento del Mn en suelos tomado de Negra *et al.* (2005)

| Suelo | Mn total reducible | Mn fácilmente reducible | Mn intercambiable | pH |
|----------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------------|
| | mmol kg^{-1} | | | 0,01 M Ca Cl₂ |
| Maple-B | 231,2 | 17,3 | 0,04 | 7,1 |
| Maple-O | 213,9 | 31,0 | 0,20 | 6,9 |
| Barber | 206,8 | 37,4 | 0,03 | 5,8 |
| Pease | 141,5 | 59,2 | 0,28 | 4,4 |
| Ridge | 47,5 | 18,4 | 0,03 | 5,8 |
| Beech | 29,6 | 23,8 | 0,24 | 5,0 |
| Holiday | 28,7 | 16,9 | 0,09 | 5,4 |
| Hickory | 25,8 | 11,3 | 0,08 | 7,2 |

En general, el Mn^{2+} y los óxidos de manganeso (sobre todo el MnO_2) se hallan en equilibrio dinámico (figura 4; tabla 9) que depende sobre todo del estado de oxidación-reducción del suelo (la reducción del suelo desplaza el equilibrio hacia el Mn^{2+} , cuyo contenido aumenta en los suelos saturados), del pH del suelo (disponibilidad de Mn^{2+} decrece cien veces por cada unidad de incremento del pH, particularmente si el pH se incrementa por encima de 6.2 y el pH creciente también aumenta la complejación del manganeso sobre las superficies de la materia orgánica) y la adsorción en las superficies orgánicas. Es decir, la acidez y la falta de oxígeno aumentan la cantidad de Mn^{2+} disuelto y la alcalinidad y la aireación favorecen la conversión a formas menos solubles, como Mn^{3+} y Mn^{4+} ; las bajas temperaturas del suelo y los altos contenidos de materia orgánica también pueden reducir la disponibilidad del elemento (ver más adelante).

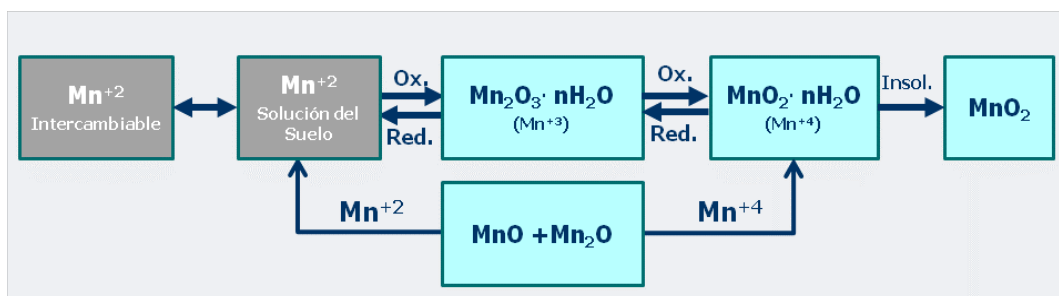


Figura 4. Equilibrio dinámico de las formas de manganeso en el suelo según Navarro & Navarro (2013)

En los suelos ácidos y neutros la concentración de Mn^{2+} en solución oscila entre 0,01 y 1 ppm, con el Mn^{2+} orgánicamente complejoado (quelatos) que comprende aproximadamente 90 % de la solución de Mn^{2+} . La ocurrencia frecuente de deficiencia de manganeso en los materiales mal drenados y en los suelos orgánicos a menudo se atribuye a los bajos niveles de manganeso resultantes de la lixiviación de Mn^{2+} soluble; además el MnO_2 sólido se puede convertir en Mn^{2+} soluble según la reacción $[MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O]$ de equilibrio (Uchida & Hue, 2000).

Por lo tanto, el Mn^{2+} tiene cierta movilidad en el suelo y puede lixiviarse fácilmente en condiciones extremas y por ello, las condiciones que favorecen la formación de Mn^{+2} y la lixiviación pueden reducir el contenido total de manganeso del suelo. Así sucede, particularmente, en los suelos ácidos.

La mayoría del manganeso es absorbido por las planta como Mn^{2+} . Hay autores que sugieren que para una nutrición de manganeso adecuada el de solución y el intercambiable deben estar entre 2 y 3 ppm y 0.2 y 5 ppm, respectivamente. Los factores siguientes controlan la disponibilidad de manganeso en el suelo (ver también Katyal & Randhawa, 1986):

- **pH.** El Mn^{2+} en solución varía con el pH (figura 5)
 - » La disponibilidad de manganeso es mayor en los suelos ácidos, en los cuales su exceso puede ser un problema para los cultivos.
 - » A medida que aumenta el pH disminuye notablemente la disponibilidad de Mn en el suelo: aproximadamente un incremento de 100 veces por la disminución de una unidad en el pH (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).
 - » las prácticas de manejo que afectan al pH influyen en disponibilidad de Mn^{2+} :
 - Encalado. El encalado de los suelos muy ácidos disminuye el Mn^{2+} en solución e intercambiable, debido a la precipitación como MnO_2 . El encalado excesivo (sobrecalado) de suelos ácidos es una causa corriente de deficiencias de manganeso.
 - Fertilización con abonos acidificantes o que contengan el elemento
 - Tratamientos con pesticidas acidificantes o que contengan el elemento
 - Enmiendas orgánicas
 - Riego
 - Contaminación (Mn, ácida...)
 - Cubiertas vegetales (Plantas ferroeficientes)
 - » Además, los organismos del suelo que pueden convertir el manganeso disponible en óxidos no disponibles alcanzan su eficacia máxima cuando el pH del suelo es aproximadamente de 7,0.
- **Eh.** Eh bajo (potencial redox bajo): en condiciones reductoras con bajos contenidos de O_2 se

favorece la movilización del manganeso incrementando el Mn^{2+} soluble (Lavado de manganeso); el problema en suelos hidromorfos (Gleyzación, Bg, Cg) se puede corregir mediante el drenaje; en suelos compactados mediante el laboreo (Ap). La materia orgánica de fácil descomposición, como fuente de energía, intensifica la reducción del suelo y acentúa la liberación de manganeso en la solución de suelo.

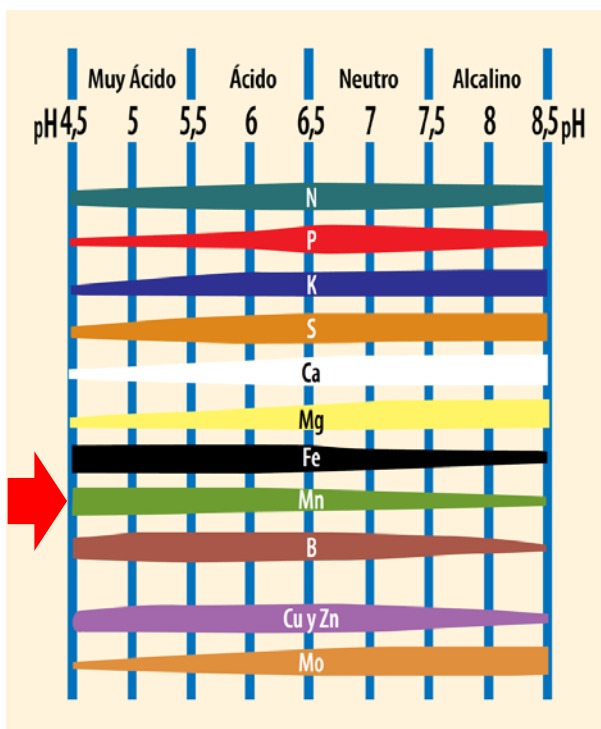
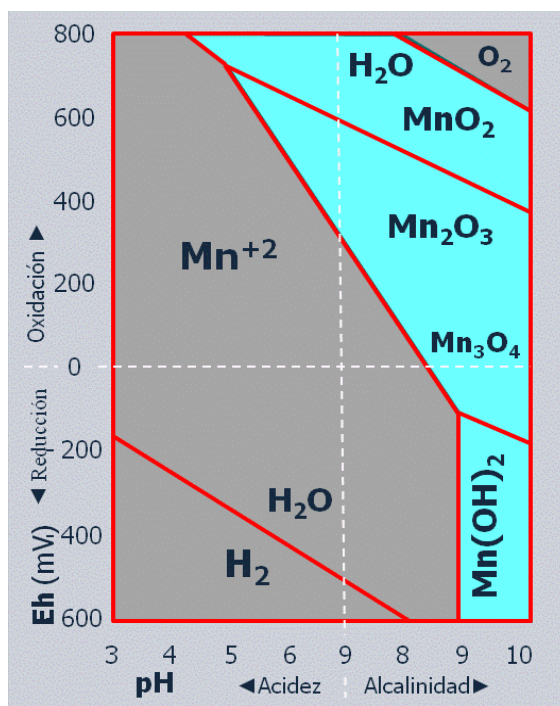


Figura 5. Diagrama de Truog: disponibilidad de (macro y micro) elementos en función del pH. La disponibilidad de manganeso es mayor en los suelos ácidos. Cuando aumenta el pH, baja la disponibilidad de manganeso en el suelo. Las prácticas de manejo que afectan al pH pueden convertir el manganeso disponible en óxidos no disponibles.

Figura 6. Diagrama Eh-pH de Pourbaix para el manganeso (Navarro & Navarro, 2013): soluble (gris oscuro) e insoluble (azul)



- **Materia orgánica.** La disponibilidad de Mn^{2+} está muy influenciada por la materia orgánica y en los suelos orgánicos se observa a veces deficiencias de manganeso. La baja disponibilidad de manganeso en suelos con alto contenido de materia orgánica se atribuye a la formación de compuestos quelados de Mn^{2+} no disponibles. Ello está relacionado con la reducción de la disponibilidad de manganeso a medida que aumenta el pH. El nivel óptimo de pH para los suelos orgánicos es más bajo que para los suelos minerales, y si el pH es alto los suelos tienden a acusar deficiencia de manganeso. Por el contrario, adiciones de materiales orgánicos naturales como turba, compost o residuos de cosecha de cereales y leguminosas aumentan el manganeso en solución e intercambiable (ver humedad del suelo).
- **Textura del suelo.** Los suelos de textura arenosa y pobres en materia orgánica adolecen obviamente de un complejo de cambio débil (Capacidad de Intercambio catiónico, CIC, baja) y generalmente tienen un bajo contenido en manganeso. Los suelos arenosos en general, y los suelos arenosos ácidos en particular, tienen un bajo contenido total de manganeso y, si además se tratan con un exceso de cal, podrán llegar a ser deficientes en manganeso.
- **Humedad del suelo.** Se ha hablado antes de la relación entre el manganeso y el estado de oxidación-reducción del suelo. Los suelos inundados o encharcados (hidromorfía, gleyzación), tienen una pobre aireación (suelos anóxicos) y, por lo tanto, muestran condiciones reductoras con bajos contenidos de O_2 (potencial redox más bajo, bajo Eh), lo que favorece la movilización del manganeso incrementando el Mn^{2+} soluble especialmente en suelos ácidos. De forma similar, la aireación deficiente en suelos compactados también aumenta la disponibilidad del elemento (Figura 6). La presencia de materia orgánica de fácil descomposición, como fuente de energía, intensifica la reducción del suelo y acentúa la liberación de manganeso en la solución de suelo. Simultáneamente, una concentración alta de manganeso disuelto favorece las pérdidas por lixiviación, lo que explica el agotamiento del manganeso disponible que se suele dar en suelos húmedos y en otros suelos mal drenados de zonas húmedas.
- **Interacciones con otros nutrientes.** Existen interacciones importantes entre el manganeso y otros nutrientes. En particular, los altos niveles de Fe, Cu o Zn pueden reducir la extracción de manganeso. Se considera que para el crecimiento óptimo de la planta la relación Fe/Mn en el suelo debe estar entre 1,5 y 2,5: por encima de 2,5 se induce la deficiencia de manganeso y por debajo de 1,5 la toxicidad. Algo similar sucede con el cobre o el cinc. Como se ha dicho, la adición de materiales acidificantes puede mejorar la absorción de manganeso. En el mismo sentido, las sales neutras aplicadas a los suelos ácidos pueden aumentar la disponibilidad de manganeso para las plantas. El orden relativo de las sales potásicas que afectan al aumento de manganeso disponible es $KCl > KNO_3 > K_2SO_4$. El efecto de KCl en la extracción de manganeso puede ser lo suficientemente fuerte como para producir toxicidad de Mn en los cultivos sensibles.

- **Sensibilidad del cultivo.** Las plantas muestran diferencias en cuanto a su respuesta al contenido bajo o alto de manganeso del suelo (Tabla 10). Las diferencias de sensibilidad o tolerancia a la deficiencia de Mn se deben también a factores internos de la planta causadas por el metabolismo particular de cada una de ellas. La capacidad reductora en la raíz puede ser un factor importante de la restricción de la extracción y la traslocación de Mn y también puede haber diferencias significativas en las cantidades y propiedades de los exudados de la propia raíz, que pueden influir en la disponibilidad de Mn^{2+} . (ver para la vid p.e. Campbell & Strother, 1996). Características propias de las planta ferroeficientes pueden influir de manera similar en la extracción de Mn en plantas tolerantes.

Tabla 10. Sensibilidad de los cultivos carencia de manganeso (Fuente: varios autores)

| POCO SENSIBLES | MEDIANAMENTE SENSIBLES | | ALTAMENTE SENSIBLES | | |
|----------------|------------------------|------------|---------------------|---------------|------------|
| Algodón | Alfalfa | Hortícolas | Alfalfa | Guisantes | Pomelo |
| Arándanos | Arroz | Menta | Avena | Habas | Rábanos |
| Arroz | Avena | Maíz dulce | Cebolla | Lechuga | Remolacha |
| Cebada | Cebada | Nabo | Cítricos | Manzanas | azucarera |
| Centeno | Centeno | Patatas | Espinacas | Melocotoneros | Soja |
| Espárragos | Coles | Tomate | Frambuesa | Naranjas | Sorgo |
| Hortícolas | Coliflores | Trébol | Fresa | Patatas | Trigo |
| Maíz | Frutales | Trigo | Frutales | Pepino | Vid |

(*) Algunos cultivos se incluyen en más de una categoría porque las diferencias entre variedades o en los tipos de suelo o en las condiciones de cultivo causan diferentes respuestas

- **Los efectos de las condiciones climáticas.** Una alta intensidad de la luz favorece la absorción de manganeso. En condiciones climáticas frías y aunque las plantas muestran poca capacidad para utilizar el manganeso del suelo en caso de tiempo frío, el manganeso se elimina de la zona de alteración y del suelo por las soluciones ácidas como bicarbonatos o como un complejo con ácidos orgánicos derivados de la descomposición de las plantas. El aumento de la temperatura del suelo durante la estación de crecimiento favorece la solubilidad y mejora la absorción de manganeso, probablemente debido a un mayor crecimiento de las plantas y la actividad radicular. El clima húmedo beneficia la disponibilidad de Mn^{2+} , mientras que las condiciones secas favorecen la oxidación y la formación de formas oxidadas de manganeso menos disponibles, que pueden inducir o agravar la deficiencia de manganeso (retrasa la absorción de manganeso).
- **Las prácticas de manejo que afectan al pH** [Eh (potencial redox), actividad de los microorganismos, materia orgánica, nivel y tipo de nutrientes (Fe, P, Cu, Zn), sales neutras, abonos acidificantes añadidos o extraídos, temperatura y humedad, determinadas texturas (baja CIC)] condicionan la disponibilidad del manganeso y por ellos es necesario realizar estudios integrados que relacionen todos los elementos implicados [Suelo ► Planta ► Uva ► Mosto ► Vino]. En concreto:

- Encalado excesivo (sobreenalado)
- Fertilización: La fertilización del suelo de la viña es una práctica vitícola comúnmente utilizada pero que no contempla los aportes “colaterales” de elementos traza, microelementos o elementos pesados (tabla 16.2)
- Aportes de manganeso (fertilización, abonado foliar, tratamientos...): ¿Es posible el consumo de lujo de manganeso en la viña?
- Enmiendas orgánicas
- Riego (dosis y calidad de agua)
- Contaminación (mangánica, ácida...)
- Cubiertas vegetales (plantas ferroeficientes)
- Laboreo (compactación)
- Drenaje (aireación)

5.2. Determinación, calibrado y contenido de manganeso en suelos

La literatura para la determinación y fraccionamiento del manganeso en rocas, suelos, plantas y productos es muy amplia y en el apartado correspondiente se incluyen múltiples referencias relacionadas con el tema.

En la tabla 11 se incluye el contenido total de manganeso de una relación de muestras de diferente origen que ilustra su gran variabilidad. Sin embargo, la utilización del contenido total de manganeso de un suelo no es un buen criterio para determinar la disponibilidad de manganeso para las plantas

Tabla 11. Manganeso total en algunos suelos según los autores citados

| Fuente | Origen | Nº | Tipo de suelo | Mn Total (mg kg ⁻¹) Intervalo/Media |
|---------------------------------|------------------|-------------|-------------------------|--|
| Heintz y Mann (1951) | Inglaterra | 18 | Suelos de MO variable | 163-2320/ - |
| Walker & Barber (1960) | Indiana | 12 | Histosol y S. s/calizas | 60-1320/ - |
| Duangpatra <i>et al.</i> (1979) | Kentucky | 15 | - | 640-3040/ - |
| Lindsay (1979) | - | - | - | 20-3000/600 |
| Mitsios <i>et al.</i> (2003) | Tesalia, Grecia | 102 | | 550-8870/3300 |
| Nadaska <i>et al.</i> (2009) | Eslovaquia | 5 | Hor A/B; ricos en Mn | 278,6-3219,8/ - |
| Huang <i>et al.</i> (2010) | China | 14 | Horizonte A | 512,2-1367,8/666,0 |
| Fardous <i>et al.</i> (2011) | Punjab, Pakistan | 20 | Horizonte A | 54,75-68,38/ - |
| FOREGS (2014) | Europa | 837 | Horizonte A | < 10-6.480/524 |
| | | 784 | Horizonte A | <10-4.390/466 |
| Intervalo total | - | 1807 | - | 20-8.870/ 19,8-3.300 |

Como ya se ha indicado, el Mn^{2+} es la fracción más importante de manganeso en la nutrición de las plantas y el manganeso de fácil reducción contribuye también a su suministro. Estas dos formas de manganeso pueden considerarse como manganeso activo. No existe ningún método universal para determinar el nivel de manganeso “verdaderamente disponible” en el suelo y la cantidad crítica varía considerablemente según el método que se emplee. Por este motivo, tan importante como el método de extracción es su calibrado, es decir, la relación de la extracción con las necesidades de la planta, la respuesta de la planta a la diferencia entre extracción y necesidad. Algunos de los métodos de análisis de suelos que permiten estimar una parte de esta fracción activa y su calibrado fueron recogidos ya por Katyal & Randhawa (1986) y se incluyen en la tabla 12. Se describen brevemente a continuación:

Tabla 12. Algunos extractantes para la determinación del manganeso: condiciones y calibrado

| Extractante | Suelo/ Extr. (g S/mL Ex) | Tiempo de agitación (min) | Nivel crítico (mg kg ⁻¹) |
|--|-----------------------------|---------------------------------------|--|
| Agua | 10/100 | 30 min | 2 |
| <u>N</u> NH ₄ OAc (pH 7,0) | 10/100 | 30 min+180 min (intermitentemente) | 3,5 |
| 0,2 por ciento Hidroquinona + <u>N</u> NH ₄ OAc (pH 7,0) | 10/100 | 30 min+180 min (intermitentemente) | 25-65 |
| 0,1 <u>N</u> H ₃ PO ₄ | 10/100 | 60 min | 15-20 |
| Acido doble (0,05 <u>N</u> HCl + 0,025 <u>N</u> H ₂ SO ₄) | 5/20 | 5 min | 5-9 |
| DTPA(0,005 M DTPA+0,1 <u>N</u> TEA+0,01 M CaCl ₂) (pH 7,3) | 10/20 | 120 min | 2 |

- Agua. El manganeso disuelto se puede estimar mediante extracción del suelo con agua, pero las concentraciones suelen ser bajísimas. Este método es más adecuado para los **suelos áridos**. Se considera que valores de manganeso soluble en agua inferiores a 2 ppm son bajos, por lo menos por lo que respecta a los cultivos sensibles al manganeso, mientras que los inferiores a 1 ppm indican una deficiencia grave de manganeso con probabilidad de respuesta de los cultivos a la aplicación de manganeso.
- Acetato amónico. Con acetato de amonio N (pH 7,0) se puede extraer el manganeso intercambiable y soluble en agua. Se considera que un suelo es deficiente si en las pruebas da menos de 3,5 ppm de manganeso extraído con acetato de amonio. Este método ha demostrado ser útil para una **amplia variedad de suelos**.
- Hidroquinona. La hidroquinona del acetato amónico aísla el manganeso activo. Los

límites críticos del manganeso, por debajo de los cuales cabe esperar que el cultivo responda a la adición de manganeso, son muy variables y pueden oscilar entre 25 y 65 ppm. Se considera que este método es más adecuado para **suelos orgánicos**.

- **Soluciones fosfatadas.** Se han utilizado este tipo de soluciones (ácido fosfórico, fosfato dihidrogenoamónico) para estimar la disponibilidad de manganeso en el suelo. El nivel crítico varía entre 15 y 20 ppm. Los extractantes fosfatados ayudan a obtener una estimación mejor del manganeso disponible, particularmente en el caso de los **suelos minerales**.
- **Ácido doble.** El manganeso extraíble con ácido doble, clórico y sulfúrico, junto con el pH, puede utilizarse satisfactoriamente para predecir la respuesta a la adición de manganeso. El límite crítico es de aproximadamente 5 ppm a pH 6 y 9 ppm a pH 7 en el caso de cultivos sensibles.
- **DTPA (ácido dietilenotriaminepentaacético).** El extractante DTPA ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$) se ha utilizado satisfactoriamente en el caso de varios cultivos y en toda una diversidad de suelos. El valor umbral del manganeso es 2,0 ppm y diversos calibrados se incluyen en las tablas 13.1, 13.2 y 13.3 tanto para el manganeso como para otros microelementos. Los agentes quelantes, el DTPA y el EDTA (ácido etilenodinitrotetracético, $C_{10}H_{16}NO_8$), son actualmente muy utilizados como extractantes.

La extracción de manganeso intercambiable con acetato amónico de 1 mol L^{-1} a pH 7,0 o un agente de extracción ácido, tal como H_3PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, se ha utilizado para medir el manganeso presuntamente disponible para las plantas. Sin embargo, los extractantes ácidos probablemente extraen algo más que manganeso intercambiable. El secado al aire del suelo aumenta la cantidad de manganeso intercambiable. Este aumento se correlaciona con la cantidad total de manganeso presente en el suelo.

En un ensayo citado por Salgado *et al.* (2006), por ejemplo, se evalúa el manganeso en varios suelos diferentes por cuatro métodos (EDTA 0.01M; EDTA 0.05M; DTPA 0.05M y Carolina del Norte, CN). La gradación de valores obtenidos es la siguiente (tabla 13.4):

(alto) EDTA 0.05M > EDTA 0.01M > DTPA 0.05M > CN **(bajo)**

Los autores concluyen que los agentes quelatantes son los mejores extractantes para predecir la disponibilidad de nutrientes para las plantas; sin embargo, no existe acuerdo sobre el método de análisis de suelos más adecuado para el Mn ni sobre su calibración.

En la tabla 14 se incluyen los resultados de 4.205 muestras de diferentes suelos vitícolas con intervalo medio de **14,8-557,4** mg L^{-1} y el intervalo absoluto de **0,0-5443,0** mg L^{-1} .

Tabla 13.1. Clasificación de algunos elementos asimilables DTPA basada en la clasificación MAFF (*Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries*) según Mitsios *et al.* (2003)

| | Mn | Zn | Cu | Fe |
|------------|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | (mg kg ⁻¹ de suelo seco) | | | |
| Muy bajo | <5 | <1 | <0,3 | <3 |
| Bajo | 5-15 | 1-3 | 0,3-0,8 | 3-12 |
| Suficiente | 15-30 | 3-5 | 0,8-1,5 | 12-25 |
| Alto | 30-50 | 5-8 | 1,5-3 | 25-50 |
| Muy alto | >50 | >8 | >3 | >50 |

Tabla 13.2. Límites críticos de micronutrientes en el suelo extraídos con DTPA tomados de Dafonte *et al.* (2010) citando a van Raij *et al.* (1996) y a Alloway (1995).

| | Mn | Zn | Cu | Fe |
|----------|------------------------|-----------|------------|-----------|
| | (mg dm ⁻³) | | | |
| Bajo | 0,0-1,29 | 0,0-0,59 | 0,0-0,29 | 0,0-4,9 |
| Medio | 1,3-5,0 | 0,6-1,29 | 0,30-0,89 | 5,0-12,9 |
| Alto | 5,1-9,90 | 1,3-2,39 | 0,90-1,59 | 13-24,9 |
| Muy alto | 10-50 | 2,4-15,9 | 1,60-15,90 | 25-60 |
| Tóxico | - | > 130 | >50 | - |

Tabla 13.3. Criterios de referencias sugeridas para nutrientes DTPA del suelo y status para producción de uva para vino. La combinación de las recomendaciones sugeridas suponen que el estado nutricional del pecíolo se relaciona linealmente con el estado de nutrientes del suelo (Lanyon *et al.*, 2004)

| | Mn | Zn | Cu | Fe |
|------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | (mg kg ⁻¹) | | | |
| Deficiente | | < 0,5 | < 0,1 | |
| Marginal | < 2 | 0,5-1 | 0,1-0,2 | |
| Adecuado | 2-4 | 1-2 | 0,2-0,4 | >0,4 |
| Alto | - | 2-20 | >0,4 | |
| Tóxico | - | > 20 | | |

Tabla 13.4. Análisis y Calibrado: Extracción de Mn (mg kg⁻¹) por dos métodos (cit. Salgado *et al.*, 2006)

| | Muestras de Suelos | | | | |
|---------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| EDTA 0.05M | 87,8 | 10,3 | 19,4 | 148,8 | 178,0 |
| Carolina del Norte | 10,0 | 0,2 | 0,0 | 8,7 | 10,6 |

Tabla 14. Manganeso extraído con DTPA en algunos suelos vitícolas según los autores citados

| Fuente | Origen | N | Muestra | Intervalo/Media (mg kg⁻¹) |
|----------------------------------|---------------------|--------------|----------------|---|
| Borges et al 1994 | Tenerife/Sp | 357 | Hor. A | 11,7-560,0/110,4 |
| Mitsios <i>et al.</i> (2003) | Tesalia/Gr | 102 | Hor. A | 6,4-128,0/ 26,4 |
| Dafonte <i>et al.</i> (2010) | Coruña/Sp | 65 | Hor. A | 8,04-130,7/39,85 |
| Huang <i>et al.</i> (2010) | China | 14 | Hor. A | 59,5-176,4/104,4 |
| Gómez-Miguel & Sotés (1990-2013) | DO Arribes/Sp | 453 | Hor. A | 0,6-551,0/50,0 |
| | DO Bierzo/Sp | 299 | | 2,2-40,3/14,8 |
| | DO Cigales/Sp | 149 | | 0,0-181,4/36,4 |
| | RD Douro/Pt | 1213 | | 0,0-237,8/23,0 |
| | DO Rueda/Sp | 442 | | 0,0-999,9/117,4 |
| | Somontano/Sp | 189 | | 0,4-27,4/9,84 |
| | DO Toro/Sp | 169 | | 0,0-348,0/92,2 |
| | DO R del Duero_P/Sp | 246 | | 0,4-27,8/3,5 |
| | DO Almansa_LP/Sp | 206 | | 2,4-124,2/19,8 |
| | DO R. Guadiana/Sp | 66 | | 8,1-55,5/32,6 |
| Queijeiro (2014) | Ribeira Sacra/Sp | 7 | Hor A | 12,5-169,8/88,3 |
| | | 11 | Hor B | 14,0-5443,0/557,4 |
| | Ribeiro/Sp | 27 | Hor A | 8,0-121,3/44,7 |
| | | 42 | Hor B | 11,0-113,8/48,5 |
| | Ribeiro/Sp | 74 | Hor A-B-C | 2,5-194,0/47,2 |
| Queijeiro (2014) | Sedimentos | 15 | Hor A-B-C | 8,7-85,7/38,1 |
| | Granodiorita | 14 | | 24,4-99,9/45,9 |
| | Granito | 12 | | 2,5-78,6/40,0 |
| | Esquisto | 18 | | 7,2-194,0/63,3 |
| | So | 15 | | 19,3-127,0/44,1 |
| Intervalo | | 4.205 | | 0,0-5443,0/14,8-557,4 |

5.3. Deficiencia y exceso de manganeso en el suelo. Corrección

La deficiencia o falta y el exceso de manganeso en el suelo se relacionan obviamente con los efectos que ambas situaciones pueden producir en la planta (carencia y toxicidad) y con sus necesidades, sin embargo, no es exactamente lo mismo. La capacidad del suelo para cubrir adecuadamente estas necesidades evita los efectos perjudiciales de la deficiencia y del exceso de manganeso del suelo sobre la planta.

Las necesidades de manganeso de la vid son bajas, una cifra de referencia puede ser por ejemplo 80 g/ha/año, pero una asimilación demasiado débil o demasiado fuerte de este oligoelemento causa trastornos fisiológicos característicos (Kalanquin *et al.*, 2013).

La cuestión se aborda desde dos perspectivas diferentes, por un lado, conseguir que el suelo esté en las condiciones más favorables en cuanto a contenido y disponibilidad y, en segundo lugar, que la planta pueda acceder y/o tome la cantidad de manganeso adecuada. El abonado de fondo se relaciona con la primera y el de mantenimiento con la segunda.

La carencia severa de manganeso (hay poco manganeso o si lo hay no está disponible) se corrige abonando el suelo o pulverizando las hojas con productos que contengan manganeso y la carencia ligera se puede corregir mediante el uso de fertilizantes ácidos y algunas otras prácticas de manejo relacionadas con los factores que afectan a la disponibilidad y que se han visto antes (p.e.: la adición de una fuente fosforada puede incrementar la disponibilidad y absorción del manganeso).

Existen algunos fertilizantes utilizados como fuente de manganeso en condiciones de deficiencia del mismo. Las aplicaciones directas al suelo pueden ser ineficientes debido entre otros factores a la inactivación del elemento y por ello a veces la mejor forma de aplicación es por vía foliar.

En la tabla 15 se relacionan varias fuentes de manganeso tomadas principalmente de Katyal & Randhawa (1986) y Brouder *et al.* (2003):

- El sulfato de manganeso es la fuente de manganeso de uso más frecuente. Son eficaces aplicaciones al suelo y foliares: se puede disolver en agua y se puede utilizar para abonar el suelo o pulverizar las hojas. Aplicado en bandas es más eficaz que las aplicaciones a voleo.
- El óxido de manganeso es sólo ligeramente soluble en agua. Es preferible al sulfato de manganeso, especialmente en suelos ácidos deficientes en manganeso.
- El carbonato de manganeso, el cloruro de manganeso y el dióxido de manganeso son fuentes de manganeso de uso menos corriente.
- El uso de virutas, fritas o chips de manganeso presenta ventajas en algunos casos, por ejemplo cuando se trata de suelos ácidos de alto coeficiente de filtración.
- Los quelatos de manganeso, en general, resultan poco eficaces para el abonado del suelo, y en algunos casos llegan a agravar la deficiencia de manganeso en vez de corregirla. Ello se atribuye a la sustitución del manganeso por hierro o calcio en los quelatos, con el resultado de que aumenta la disponibilidad de hierro para las plantas. Una alta disponibilidad de hierro en el suelo reduce la absorción de manganeso por parte de las plantas. Los quelatos de manganeso dan buenos resultados en pulverizaciones foliares.

- No se puede ignorar el valor de los estiércoles orgánicos como fuentes de manganeso (ver tabla 16.2). La aplicación de abonos orgánicos puede suplir los requerimientos de manganeso. De forma similar a lo que sucede para Fe y Cu, el principal beneficio de la aplicación de abonos orgánicos es el incremento de los valores de materia orgánica que está relacionada con las propiedades de quelación de manganeso disponible y de otros micronutrientes; sin embargo, los problemas de contaminación en función del tipo de abono pueden ser importantes (ver p.e. Ramos, 2006). En los suelos tropicales deficientes en materia orgánica, se ha demostrado que estos estiércoles promueven la disponibilidad de manganeso en el suelo.

Tabla 15. Fertilizantes de manganeso y sugerencias para su uso
(Mod. Katyal & Randhawa (1986) & Brouder et al., 2003)

| Fuente | Mn (%) | Aplicación preferente | Observaciones |
|---|-------------|-----------------------|--|
| Sulfato de Mn ($MnSO_4 \cdot 3H_2O$) | 23-28 | Bandas /Foliar | Fuente efectiva para suelo o aplicación foliar. Potencial para antagonismo fuerte de glyfosato |
| Oxisulfato de Mn | 28-40 | Bandas | Para su efectividad en el tratamiento en bandas al menos 35-50 % del Mn debe estar en forma de (sulfato) soluble en agua |
| Quelato de Mn (Mn EDTA) | 5-12 | Foliar | El quelato de Mn no es tan efectivo como el sulfato de Mn para aplicación foliar pero el Mn puede ser el material elegido cuando se mezcla con glyfosato |
| Complejos de Mn: lignosulfonato | 5-9 | Bandas /Foliar | No es un verdadero quelato. Es igualmente efectivo al sulfato de Mn cuando se utiliza en aplicación foliar o al suelo |
| Óxido de manganeso (MnO) Óxido de manganeso (MnO_2) | 41-68 63 | Bandas | Cuando está finamente molido, es aceptable, pero es menos eficaz que el sulfato de Mn. Difícil mezclarlo con fertilizante granular. Se recomienda adhesivo de Fertilizantes. |
| Carbonato de Mn ($MnCO_3$) | 31-35 | Bandas /Foliar | Tan eficaz como sulfato de Mn de pulverización de calidad |
| Metoxifenilpropano de Mn ($MnMPP$) | 10-12 | | |
| Cloruro de manganeso ($MnCl_2$) | 17 | | |
| Virutas o chips de manganeso | 10-25 | | |
| <i>NB: La composición elemental de algunos materiales fertilizantes de Mn puede variar. Se recomienda leer las etiquetas del fabricante para confirmar el análisis y la formulación. No se recomiendan aplicaciones de difusión</i> | | | |

En suelos deficientes la fertilización con manganeso resulta frecuentemente beneficiosa para la mayoría de los cultivos y se pueden duplicar e incluso triplicar los rendimientos si se tratan con manganeso.

El manganeso se aplica a voleo o en bandas (tabla 16.1). El nivel óptimo de manganeso varía considerablemente según la fuente de manganeso que se utilice y según el método de aplicación, aunque también el pH del suelo, el contenido de materia orgánica y muchos otros factores pueden modificar dicho nivel (ver más arriba). La colocación en bandas es más eficaz que el lanzado a voleo. La tasa óptima de aplicación de manganeso es más baja cuando se coloca en bandas que cuando se lanza a voleo. El abonado a voleo con manganeso es, por consiguiente, poco recomendable. La eficacia del manganeso colocado en bandas mejora aún más si se usa en combinación con fertilizantes acidificantes. Katyal & Randhawa, (1986) recomiendan no utilizar quelatos de manganeso para el tratamiento de suelos.

Tabla 16.1. Tasas óptimas de aplicación de manganeso (Murphy y Walsh, 1972)

| Fuente | Fórmula | Tasa de aplicación de Mn sugerida (Kg de Mn ha ⁻¹) | | |
|----------------------|---|--|----------------|----------------|
| | | Voleo | Bandas | Foliar |
| Sulfato de manganeso | MnSO₄•3H₂O | 22-130 | 6-11 | 0,5 - 2,0 |
| Oxido de manganeso | MnO | 84 | 11 | No Recomendado |
| Quelato de manganeso | Mn EDTA | No Recomendado | No Recomendado | 0,1 - 0,5 |

Tabla 16.2. Micronutrientes presentes en algunos fertilizantes y estiércoles según Salgado *et al.* (2003)

| Fertilizantes | Mn | B | Cu | Zn | Co | Ni |
|---------------------|-------------------------------------|----|----|-----|----|----|
| | mg kg ⁻¹ de materia seca | | | | | |
| Nitro-cal | 24 | - | 22 | 15 | 0 | 2 |
| Nitrato de sodio | 8 | - | 3 | 1 | 0 | 0 |
| Sulfato de amonio | 6 | 6 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| Superfosfato | 11 | 11 | 44 | 150 | 4 | 13 |
| Cloruro de potasio | 8 | 14 | 3 | 3 | 1 | 0 |
| Sulfato de potasio | 6 | 4 | 4 | 2 | 0 | 0 |
| Estiércol de granja | 410 | 20 | 62 | 120 | 6 | 10 |

El problema de la toxicidad debida al exceso de manganeso también se puede abordar con diferentes prácticas de manejo. Por ejemplo, si el problema que se presenta es en los suelos ácidos, se puede prevenir mediante encalado. De todos modos hay que evitar el empleo excesivo de cal, ya que como hemos dicho la toxicidad y la deficiencia están muy próximas y puede originarse una deficiencia de manganeso. Las distintas variedades de una misma especie muestran diferentes tolerancias a la toxicidad debida al manganeso. Desconocemos la tolerancia de los diferentes patrones y/o variedades de vid a la toxicidad del manganeso. El empleo de plantas tolerantes sería una forma práctica de resolver los problemas de toxicidad de manganeso en el suelo.

La fertilización del suelo de la viña es una práctica vitícola comúnmente utilizada pero que no contempla los aportes de microelementos, elementos traza y/o elementos pesados (tabla 16.2).

Otro efecto “colateral” es el denominado consumo de lujo. El suministro de Mn para las raíces por el flujo de masa y difusión se ve afectado por su concentración en la solución del suelo. Para Maas *et al.* (1968) la extracción por determinadas plantas aumenta asintóticamente con la concentración de Mn en solución (alcanzando un máximo a 2,5 mmol L⁻¹).

En un estudio sobre alfalfa, cebolla, maíz y tomate se observa que existe una relación directa entre la disponibilidad de Mn (y otros nutrientes) en el suelo y la acumulación de estos en la planta. No se conocen datos sobre la vid pero la pregunta obligada es ¿Sucedo algo parecido? Existen pruebas indirectas que inclinan la balanza hacia una respuesta afirmativa.

5.4. Distribución geográfica del Mn

La distribución del manganeso en la naturaleza es en general similar a la de sus fuentes de origen (rocas y suelos) y a sus modificadores naturales (alteración, erosión y distribución a través de la red de drenaje y atmósfera) y antropogénicos (industrias, residuos, contaminación).

En este apartado analizamos de forma somera debido a la escasez de datos georreferenciados la distribución espacial del manganeso considerando su variabilidad vertical, es decir, dentro del perfil del suelo, y su variabilidad horizontal, es decir su distribución geográfica.

5.4.1. Variabilidad vertical (el perfil)

La variabilidad del manganeso dentro del perfil es importante (tabla 17) y está relacionada con la procedencia del propio manganeso. Si su origen es geogénico parece razonable que el contenido total de manganeso se incremente con la profundidad, mientras que si su origen es antropogénico los contenidos más elevados se deberían localizar en los horizontes superiores del suelo.

Tabla 17. Variabilidad vertical (dentro del perfil) de los contenidos de Mn en dos suelos vitícolas de Jazbina (Zagreb, Croacia) según Bazón *et al.* (2013)

| Perfil | Horizonte | Profundidad cm | pH (H ₂ O) | Materia orgánica % | Al-extraíble (mg kg ⁻¹) | | Cationes extraíbles (cmol(+) / kg ⁻¹) | | | | CIC cmol(+) / kg ⁻¹ | Arena Gruesa % | Arena Fina % | Arcilla % | Mn mg kg ⁻¹ |
|--------|-----------|-------------------|--------------------------|-----------------------|--|------------------|--|------|-------|------|-----------------------------------|-------------------|-----------------|--------------|---------------------------|
| | | | | | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Ca | K | Mg | Na | | | | | |
| 1 | Ap | 0-50 | 6,28 | 1,81 | 28,60 | 154 | 10,7 | 0,43 | 4,66 | 0,06 | 17,2 | 7 | 5 | 26 | 628 |
| | Btg | 50-90 | 5,93 | 0,79 | 23,50 | 120 | 12,0 | 0,27 | 7,95 | 0,15 | 21,7 | 6 | 6 | 35 | 608 |
| | Ctg | 90-130 | 6,02 | 0,33 | 30,70 | 144 | 18,1 | 0,37 | 15,90 | 0,29 | 35,8 | 3 | 4 | 40 | 783 |
| | Cg | 130-160 | 6,40 | 0,38 | 19,60 | 121 | 18,1 | 0,33 | 15,20 | 0,37 | 33,7 | 3 | 8 | 32 | 1334 |
| | 2Cg | > 160 | 6,89 | 5,14 | 34,90 | 91 | 16,9 | 0,24 | 12,40 | 0,28 | 30,4 | 19 | 10 | 22 | 1261 |
| 2 | Ap | 0-60 | 6,67 | 5,34 | 36,80 | 180 | 12,1 | 0,44 | 4,86 | 0,90 | 18,3 | 4 | 2 | 32 | 409 |
| | Btg | 60-110 | 5,88 | 2,36 | 19,70 | 174 | 11,9 | 0,46 | 8,12 | 0,16 | 21,2 | 3 | 2 | 41 | 281 |
| | Cg | 110-160 | 6,23 | 4,10 | 15,70 | 112 | 10,1 | 0,31 | 10,40 | 0,35 | 21,6 | 2 | 3 | 36 | 201 |
| | Cg2 | > 160 | 7,20 | 3,15 | 21,70 | 79,1 | 8,1 | 0,20 | 6,35 | 0,43 | 16,0 | 6 | 5 | 29 | 544 |

La justificación de situaciones concretas es frecuentemente complicada debido principalmente a la complejidad del ciclo del manganeso y a todos los factores de influencia implicados en el movimiento y en el equilibrio dinámico de los compuestos que hemos revisado en apartados anteriores. En los perfiles de la tabla 17, por ejemplo, la justificación de la irregularidad de los valores de manganeso se dificulta por las variables presentes que afectan a su solubilidad y precipitación: hidromorfía, materia orgánica en profundidad, pH, contenido elevado de arcilla y posibilidad de compactación, etc.

5.4.2. Variabilidad horizontal (geografía)

La distribución geográfica del manganeso a pequeña escala se puede relacionar con el origen litológico del manganeso y con su redistribución por la red de drenaje. Algo similar subyace en los resultados del *Geochemical Atlas of Europe* (FOREGS, 2008).

La tabla 18.1 compara las concentraciones medias de MnO en las muestras FOREGS y en algunos conjuntos de datos de referencia y las figuras 7 muestran la distribución geográfica de los resultados por interpolación.

Tabla 18.1. La concentración mediana de MnO en las muestras FOREGS (2008) y en el conjunto de datos de referencia: ¹Rudnick & Gao, 2004; ²Koljonen, 1992; ³Salminen *et al.*, 2004; ⁴Ivanov, 1996; ⁵Garret, 2006.

| Manganeso | Origen-Fuente | Nº de muestras | Fración(mm) | Extracción | Mediana (%) |
|-----------------------------------|----------------------|----------------|-------------------|----------------------|----------------------------|
| Corteza ¹ | Continental superior | n.a. | n.a. | Total | 0.10 |
| Subsoil (Mn) | FOREGS | 784 | <2. | Agua regia (ICP-MS) | 337 mg kg ⁻¹ |
| Topsoil (Mn) | FOREGS | 837 | <2. | Agua regia (ICP-MS) | 382 mg kg ⁻¹ |
| Soil ² | World | n.a. | n. | Total | 0.07 |
| Soil, C-horizon(Mn) ³ | Región de Barents | 1357 | <2 | Agua regia (ICP-AES) | 167 mg kg ⁻¹ |
| Water (Mn) | FOREGS | 804 | Filtered <0.45 µm | | 15.9 (µg l ⁻¹) |
| Water (Mn) ⁴ | World | n.a. | | | 10 (µg l ⁻¹) |
| Stream sediment (Mn) | FOREGS | 845 | <0.15 | Agua regia (ICP-AES) | 452 mg kg ⁻¹ |
| Floodplain sediment (Mn) | FOREGS | 747 | <2. | Agua regia (ICP-AES) | 446 mg kg ⁻¹ |
| Stream sediment (Mn) ⁵ | Canada | 82 462 | <0.18 | Agua regia (ICP-AES) | 430 mg kg ⁻¹ |

Tabla 18.2. La concentración de Mn y de MnO en las muestras FOREGS

| Media | Parametro | Unidad | n | Minimo | Mediana | Mediana | SD | Percentil 90 | Maximo |
|------------------------|-----------|--------|-----|--------|---------|---------|-------|--------------|--------|
| SUBSUELO | MnO | % | 788 | 0.003 | 0.06 | 0.074 | 0.06 | 0.143 | 0.604 |
| SUBSUELO | Mn (AR) | mg/kg | 784 | <10.0 | 337 | 466 | 445 | 998 | 4390 |
| SUELO SUP | MnO | % | 845 | 0.004 | 0.065 | 0.081 | 0.067 | 0.155 | 0.778 |
| SUELO SUP | Mn (AR) | mg/kg | 837 | <10. | 382 | 524 | 540 | 1131 | 6480 |
| AGUA | Mn | µg/l | 804 | <0.05 | 15.9 | 56.7 | 155 | 132 | 3010 |
| SEDIAMENTO SDE | MnO | % | 850 | <0.01 | 0.079 | 0.112 | 0.137 | 0.215 | 2.37 |
| CORRIENTES | Mn (AR) | mg/kg | 845 | 24 | 452 | 716 | 1062 | 1405 | 18900 |
| SEDIMENTOS DE LLANURAS | MnO | % | 747 | <0.01 | 0.071 | 0.095 | 0.251 | 0.155 | 6.61 |
| | Mn (AR) | mg/kg | 747 | <10. | 446 | 630 | 1880 | 1040 | |

Figura 7.1. El mapa muestra el manganeso en la parte superior del suelo ($n = 837$ muestras; media = 380 mg kg^{-1}) en Europa según FOREGS (2008). Los círculos abiertos indican la ubicación de cada muestra de suelo utilizado en este análisis y el mapa se ha creado usando IDW (*Inverse Distance Weighted*) para extrapolar entre los diferentes sitios de muestreo.

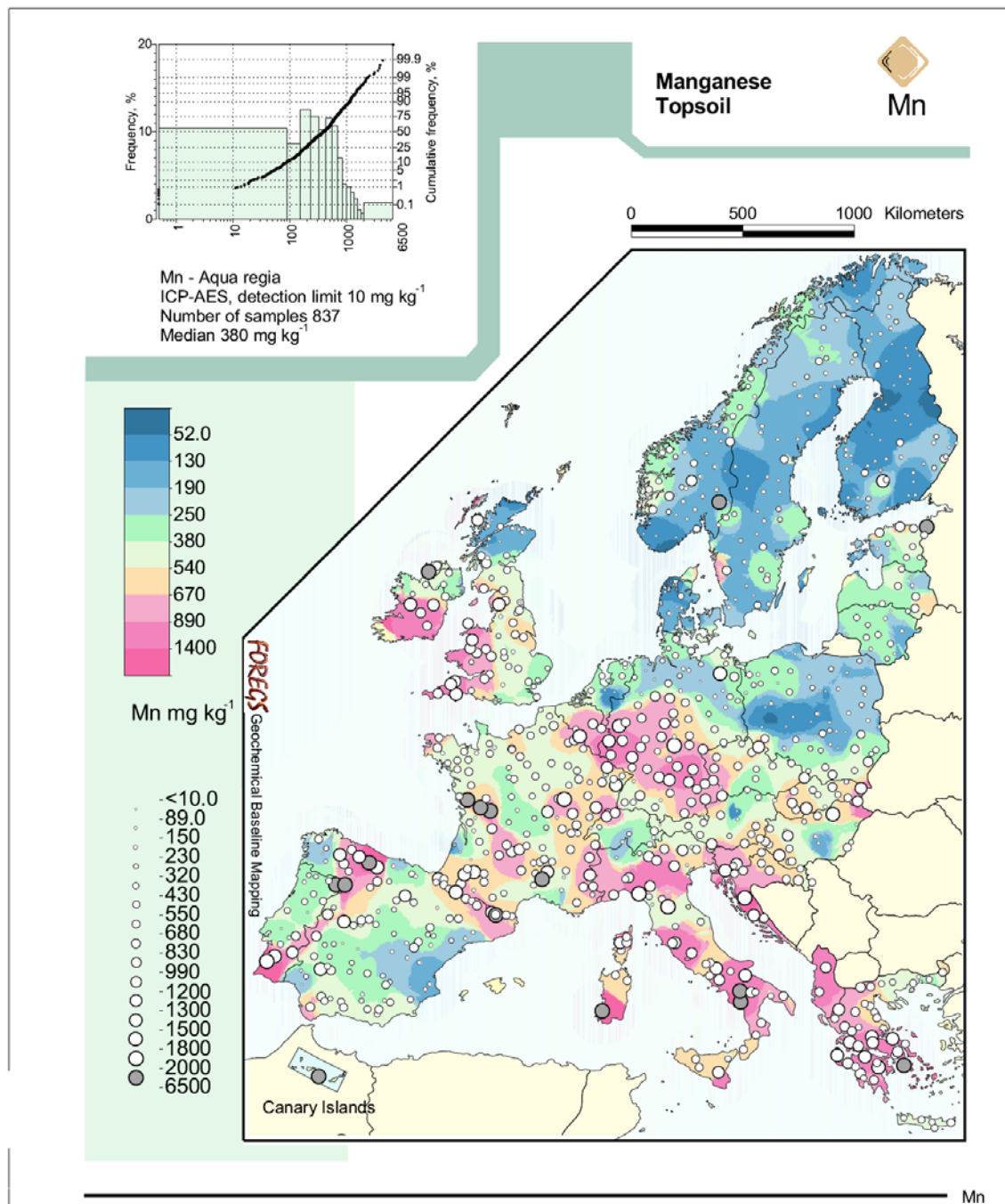


Figura 7.2. El mapa muestra el manganeso en el subsuelo (n = 784 muestras; media = 340 mg kg⁻¹) en Europa según FOREGS (2008). Los círculos abiertos indican la ubicación de cada muestra de suelo utilizado en este análisis y el mapa se ha creado usando IDW (*Inverse Distance Weighted*) para extrapolar entre los diferentes sitios de muestreo.

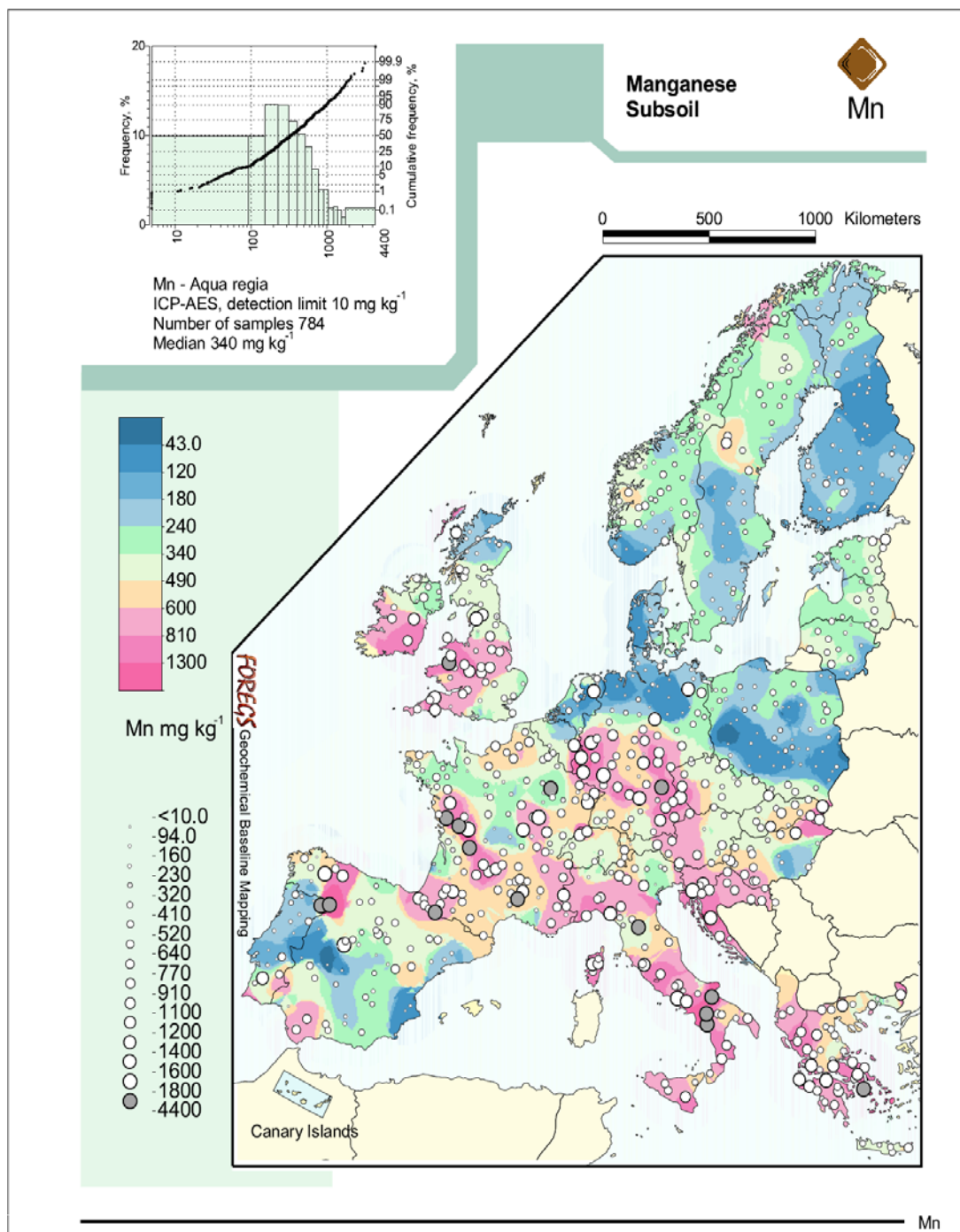


Figura 7.3. El mapa muestra el manganeso en los sedimentos de la llanura de inundación (n = 747 muestras; media = 450 mg kg⁻¹) en Europa según FOREGS (2008). Los círculos abiertos indican la ubicación de cada muestra de suelo utilizado en este análisis y el mapa se ha creado usando IDW (*Inverse Distance Weighted*) para extrapolar entre los diferentes sitios de muestreo.

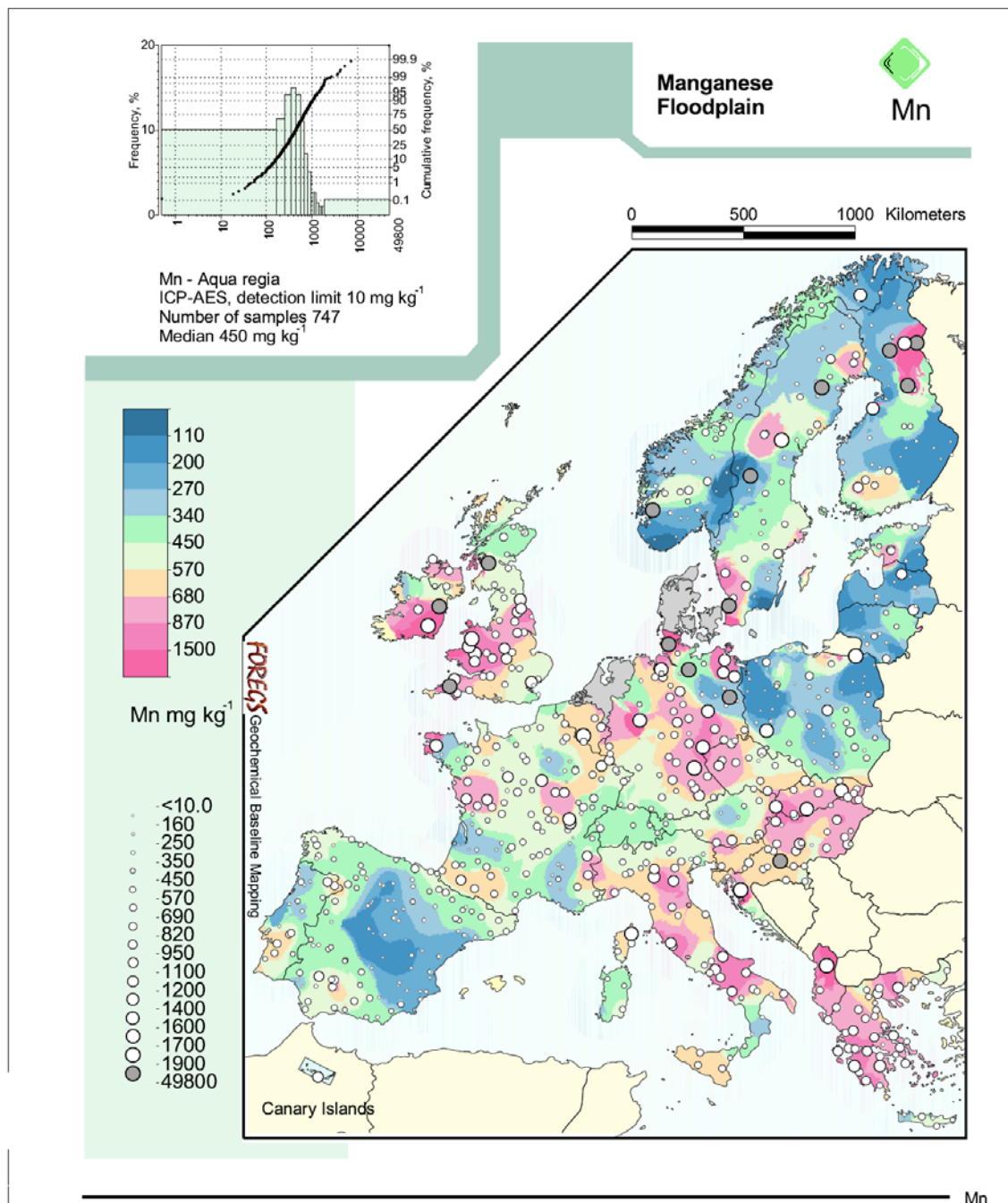
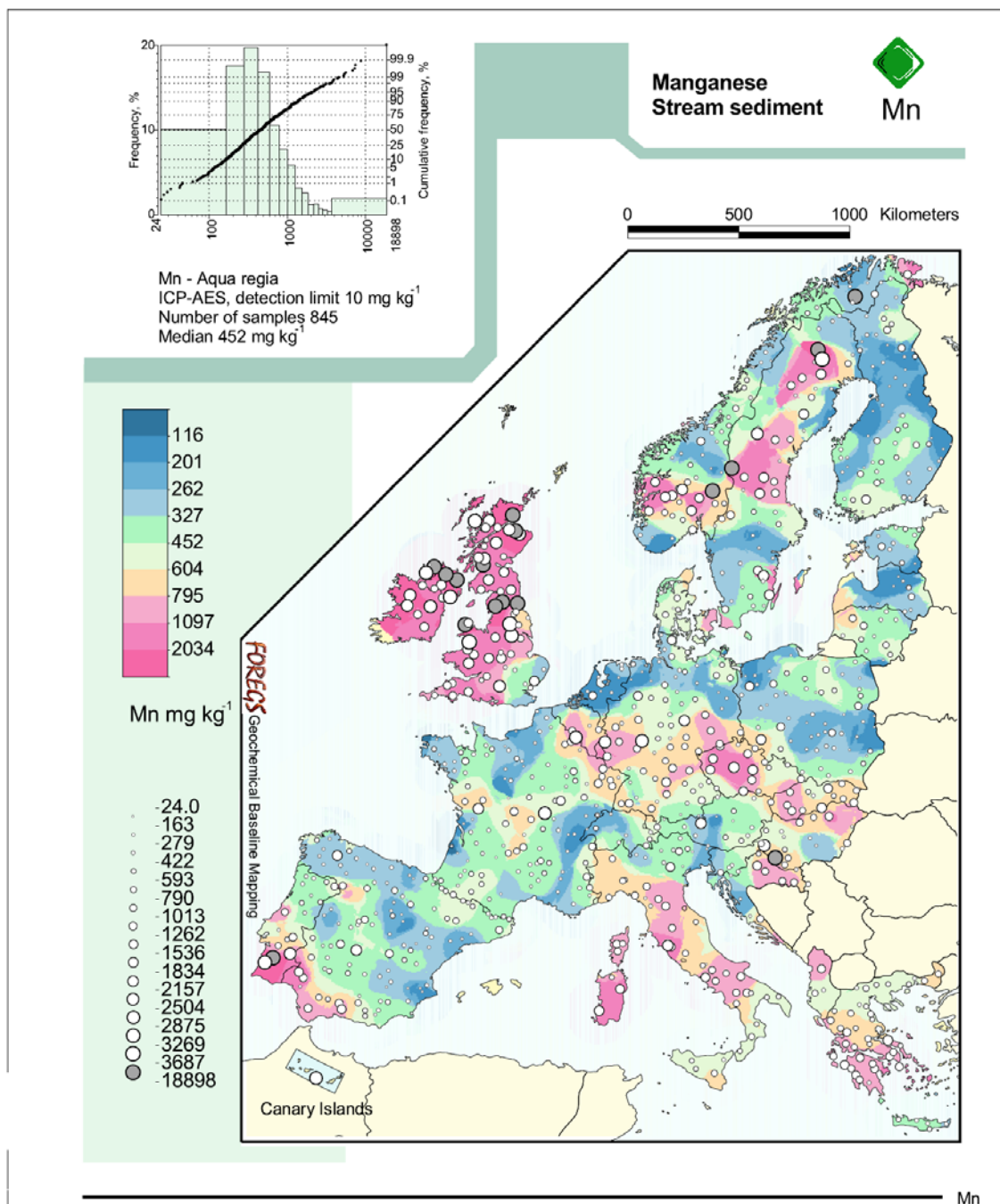


Figura 7.4. El mapa muestra el manganeso en los sedimentos del sistema de drenaje (n = 845 muestras; media = 452 mg kg⁻¹) en Europa según FOREGS (2008). Los círculos abiertos indican la ubicación de cada muestra de suelo utilizado en este análisis y el mapa se ha creado usando IDW (*Inverse Distance Weighted*) para extrapolar entre los diferentes sitios de muestreo.



El contenido de MnO total medio (determinado por XRF) es 0,065 % en el horizonte superficial (Fig 7.1) y 0,060 % en subsuelo (fig 7.2), con un rango de 0,004 hasta 0,778 % en el horizonte superficial y desde 0,003 a 0,604 % en subsuelo. El promedio de la relación horizonte superficial / subsuelo es 1.075.

El mapa de la distribución de MnO del subsuelo muestra valores bajos MnO (< 0,040 %) en todo el sur de Suecia y el sur de Finlandia, la llanura del norte de Europa de Polonia a los Países Bajos, la parte oriental de Hungría, el extremo noreste de Escocia, y en todo Portugal y la mayoría de los de España, sobre todo la mitad sur calcárea. Los valores altos MnO en el subsuelo (> 0,090 %) se producen en los Caledonidas noruegos, centro y suroeste de Inglaterra, Gales e Irlanda (estratos arcillosos del Carbonífero), un cinturón a través de Alemania central del Rin Schiefergebirge a Baviera y en los Alpes orientales, karst de Eslovenia y la costa de Croacia, Italia (actividad hidrotermal en el sur de Italia, especialmente cerca de Nápoles), Grecia y algunas anomalías dispersas en España, entre ellos una zona de Asturias a Portugal - noreste - (numerosas mineralizaciones de Mn- Fe asociados con calizas del Cámbrico Medio, que se precipita y se moviliza en sus espacios cársticos y fracturas; Mn volcánico-sedimentario en el Silúrico y Devónico cerca de Zamora en España-Portugal frontera). En Grecia, el MnO se asocia con el suelo terra rossa –rhodoxerals- (Kefallinia), la mineralización de metales básicos (Laurion en Attica), mineralización de Mn, Fe y Fe-Ni. Desde el sur de Bretaña hacia Poitou y el Macizo Central en Francia, las anomalías de Mn en el suelo están vinculadas con la mineralización relacionada con la inconformidad del Cretácico (karst Fe-Mn-Co), el paleosol rico en hierro es también anómalo en Mn, Sc, V en la zona Vauclusiana de la Provenza.

El mapa del horizonte superficial es menos anómalo respecto de MnO en Noruega y Croacia, pero muestra un enriquecimiento adicional en Cerdeña, Gran Canaria y en el Peloponeso de Grecia. En general, el horizonte más superficial del suelo muestra un ligero enriquecimiento en Mn en relación con el subsuelo, con una media proporción horizonte superficial / subsuelo de 1.075. Esto contrasta con una ligera disminución de Fe, donde esta relación es de 0.923.

La distribución de MnO en el suelo está estrechamente relacionada con la de Fe₂O₃, con el que tiene una fuerte correlación. En el subsuelo, el coeficiente de correlación de Fe- Mn es de 0,62 y en la capa superior del suelo 0.63. El manganeso precipita en el suelo en condiciones oxidantes, causando anomalías locales, además de anomalías debido a la roca. El manganeso en el subsuelo también muestra una fuerte correlación con Co (0,64), y una buena correlación (> 0,4) con Ti, V, Sc, Al, In, Cu, Zn, Nb, Te, Y y las REE. En la superficie del suelo, el patrón de correlaciones es lo mismo, pero Zn y las REE tienen una correlación más fuerte con Mn, y también hay una buena correlación con Cd y P₂O₅.

El contenido de Mn (mediana) en el suelo después de su extracción con agua regia (análisis ICP- AES) es 337 mg kg⁻¹ de Mn-metal para el subsuelo y 382 mg kg⁻¹ para la capa

superior del suelo, que corresponde a 0,043 % y 0,049 % MnO respectivamente, con un rango que va desde < 10 a 4.390 mg kg^{-1} de Mn de metal en el subsuelo, y desde < 10 a 6480 mg kg^{-1} en el horizonte superficial. Esto significa que, en promedio, alrededor del 70 % del Mn es extraíble, pero algunos valores extraíbles son aparentemente más altos que el contenido total. Los mapas de distribución de Mn extraíble son muy similares a los de contenido total, excepto en Escandinavia, donde Mn extraíble es mucho menor, sobre todo en la sierra Caledoniana.

Los valores de manganeso en las corrientes de agua cubre una sorprendente gama de cinco órdenes de magnitud desde $<0,05$ a 698 mg L^{-1} (con exclusión de tres valores extremos de hasta 3010 mg L^{-1}), con un valor medio de $15,9 \text{ mg L}^{-1}$. Los datos de manganeso tienden a correlacionarse en cierta medida con F.

El contenido de MnO total medio en los sedimentos de la red de drenaje (Figura 7.4), determinados por XRF, es 0,08%, equivalente a 620 mg kg^{-1} como Mn metal, con un rango de $<0,01$ a 2,37% (<77 a $18.372 \text{ mg kg}^{-1}$ Mn metal). Los valores bajos de Mn en estos sedimentos ($<0,05\%$) se producen en grandes zonas del norte y el este de España, al sur-oeste y el noroeste de Francia, la zona de los Alpes del Jura-occidental, la costa de Croacia y Eslovenia con Austria e Italia adyacente, Creta, la Países Bajos, partes de Polonia y el este de Alemania, Letonia, y pequeñas áreas en el este de Finlandia y el sudeste de Suecia.

Los valores de MnO total en sedimentos llanura de inundación (Figura 7.3), determinados por XRF, varían de $<0,01$ a 6,61%, con una mediana de 0,070%, lo que corresponde a un rango de <77 a 55.193 mg de Mn de metal kg^{-1} con una mediana de 542 mg kg^{-1} . Las concentraciones de Mn de los sedimentos de llanura de inundación extraíble con agua regia muestran una gama desde <10 a $49.800 \text{ mg kg}^{-1}$ de Mn metal con una mediana de 450 mg kg^{-1} de Mn metal, que corresponde a un rango de entre 0,0013 y 6,43% MnO, con una mediana de 0,058% MnO. En general, los valores de Mn obtenidos por extracción con agua regia son aproximadamente un 30% inferiores a los de la extracción total.

La distribución geográfica del manganeso media y gran escala permiten relacionar los valores no sólo con una litología más detallada sino también con los factores de influencia de variabilidad local.

Los estudios de Zonificación del Terroir en España que se iniciaron en los años ochenta y que continúan actualmente incluyen el análisis del manganeso extraído con DTPA (Gómez-Miguel & Sotés (1992-2014).

Hasta el momento se han cartografiado a escala 1:50.000 o 1:25.000 diez Denominaciones de Origen de España (DO Arribes, DO Bierzo, DO Campo de Borja, DO Cigales, DO Ribera del Duero, DO Ca Rioja, DO Rueda, DO Somontano, DO Toro) y la Región Demarcada de Douro en Portugal. Además y hasta completar 4,5 millones de

hectáreas se han cartografiado explotaciones vitícolas pertenecientes a una parte importante del resto de las DO españolas a escalas entre 1:10.000, 1:5.000 y 1:2.500.

Estos trabajos nos permiten estudiar la distribución del Mn en el suelo por unidades cartográficas (SMU, USDA, 1993), por unidades taxonómicas (series de suelos *según Soil Taxonomy*, 2010) y profundidades, por horizontes, etc y además relacionar el contenido con hasta sesenta parámetros que incluyen el pH, la Materia Orgánica, N, P, B, Cu, Fe, Pb, Zn,...

Obviamente no podemos incluir aquí todos los resultados pero si confirmar la enorme variabilidad que venimos comentando a lo largo del trabajo (Tabla 14) y apreciar la distribución geográfica de manganeso DTPA de suelo en algunas de las DO españolas (figuras 8).

Los mapas se han realizado por interpolación IDW (*Inverse Distance Weighted*) de los sitios de muestreo de forma similar a los mapas de Europa de la figura 7 y para los intervalos de variación de manganeso se ha utilizado la distribución de la tabla 13.1.

En la DO Arribes (figura 8.1) existen zonas de muy alta disponibilidad de manganeso y riesgo de que se presenten situaciones de toxicidad máxima cuando hay una coincidencia de la zona vitícola con los valores más elevados. Observando el histograma los valores excesivamente altos son raros pero no así los elevados (media: 50,0 mg kg⁻¹; intervalo: 0,6-551,0 mg kg⁻¹).

En la RD Douro sin embargo (Figura 8.2), el riesgo de coincidencia entre la viña y los valores altos de manganeso es menor y además estos parecen muy localizados. En el histograma los valores excesivamente altos son aislados y los elevados erráticos (media: 23,0 mg kg⁻¹; intervalo: 0,0-237.8 mg kg⁻¹).

En el resto de las DO (Figura 8.2) puede haber problemas de toxicidades especialmente en la DO Rueda cuyo valor medio (117, 4 mg kg⁻¹) es muy elevado y hay valores extremos excepcionalmente altos (media: 50,0 mg kg⁻¹; intervalo: 0,6-551,0 mg kg⁻¹), sin que exista una clara justificación para ello.

Si aumentamos la escala de la observación (1:10.000-1:5.000) y nos centramos en explotaciones especialmente vitícolas como las dos que se muestran en la figura 8.2, en ninguna de ellas hay problemas especiales por el exceso de manganeso e incluso la zona de la DO Ribera de Duero llama la atención por los bajos valores de manganeso.

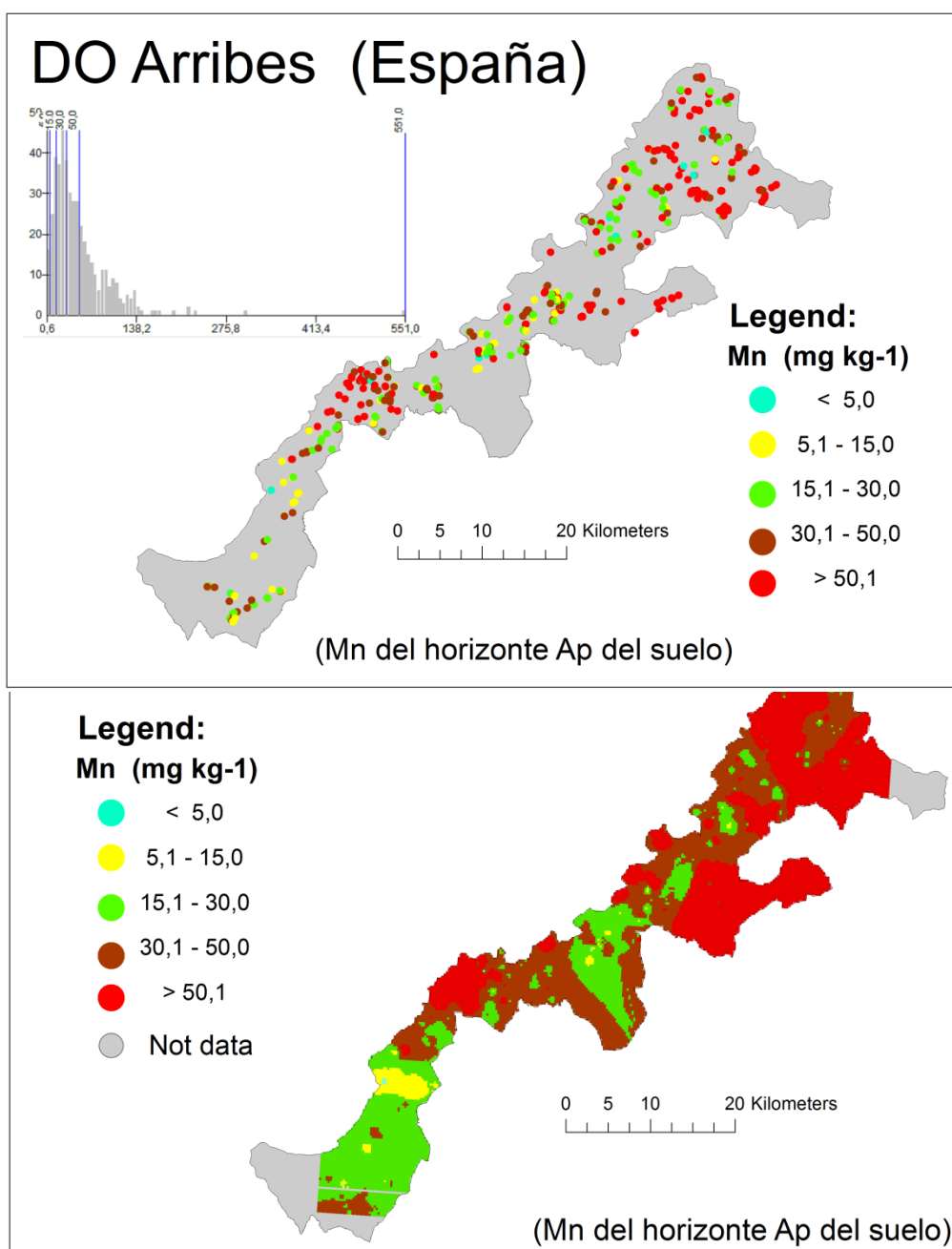


Figura 8.1 Distribución geográfica de Mn DTPA de suelo de la DO Arribes (España): (A) mapa e histograma de frecuencias en los horizontes Ap de los perfiles y (B) mapa por interpolación IDW (*Inverse Distance Weighted*) de los sitios de muestreo de forma similar al mapa Europa en la figura 2. Para los intervalos de Mn ver la tabla 13.1 (Escala original 1:25.000; Gómez-Miguel & Sotés, 1992-2014).

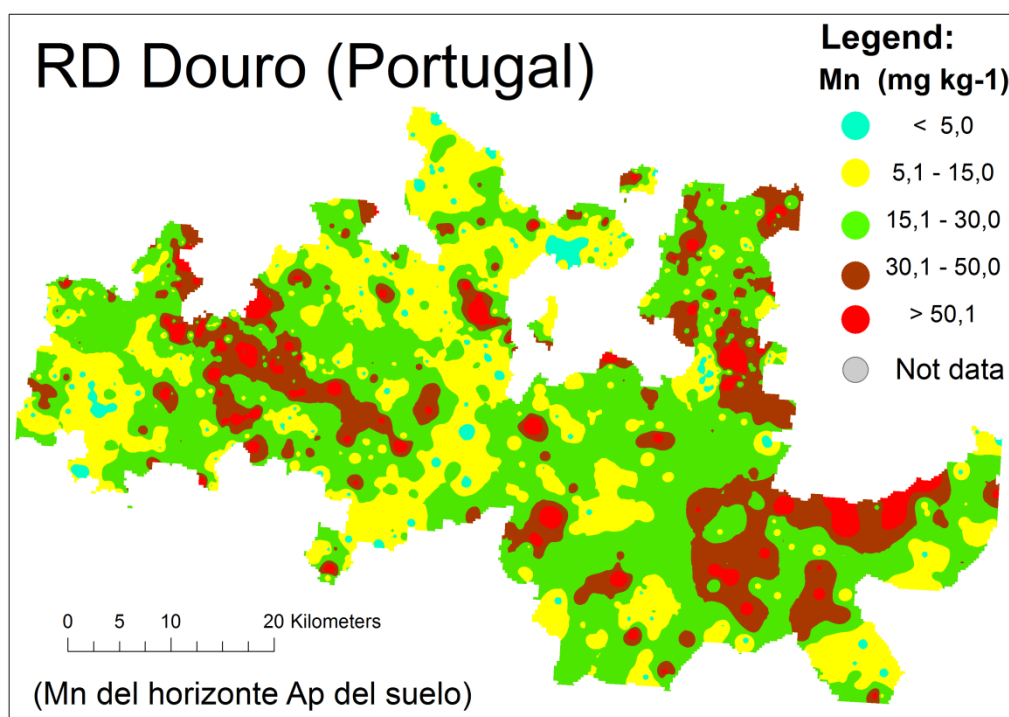
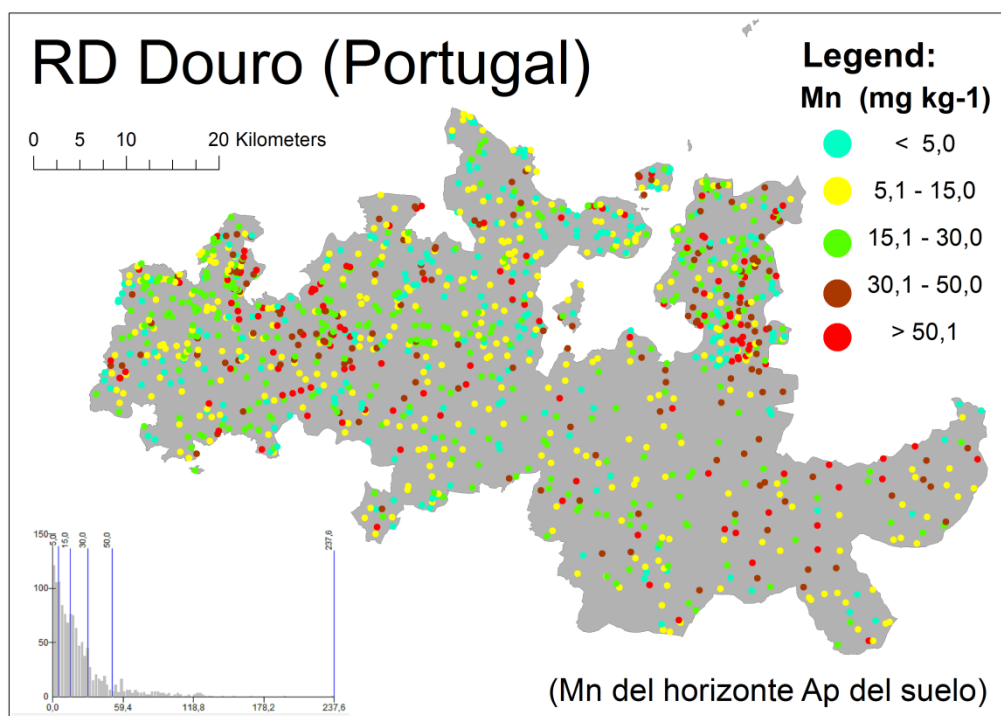


Figura 8.2. Distribución geográfica de Mn DTPA de suelo de la RD Douro (Portugal): (A) mapa e histograma de frecuencias en los horizontes Ap de los perfiles y (B) mapa por interpolación IDW (*Inverse Distance Weighted*) de los sitios de muestreo de forma similar al mapa Europa en la figura 2. Para los intervalos de Mn ver la tabla 13.1 (Escala original 1:25.000; Gómez-Miguel & Sotés, 1992-2014).

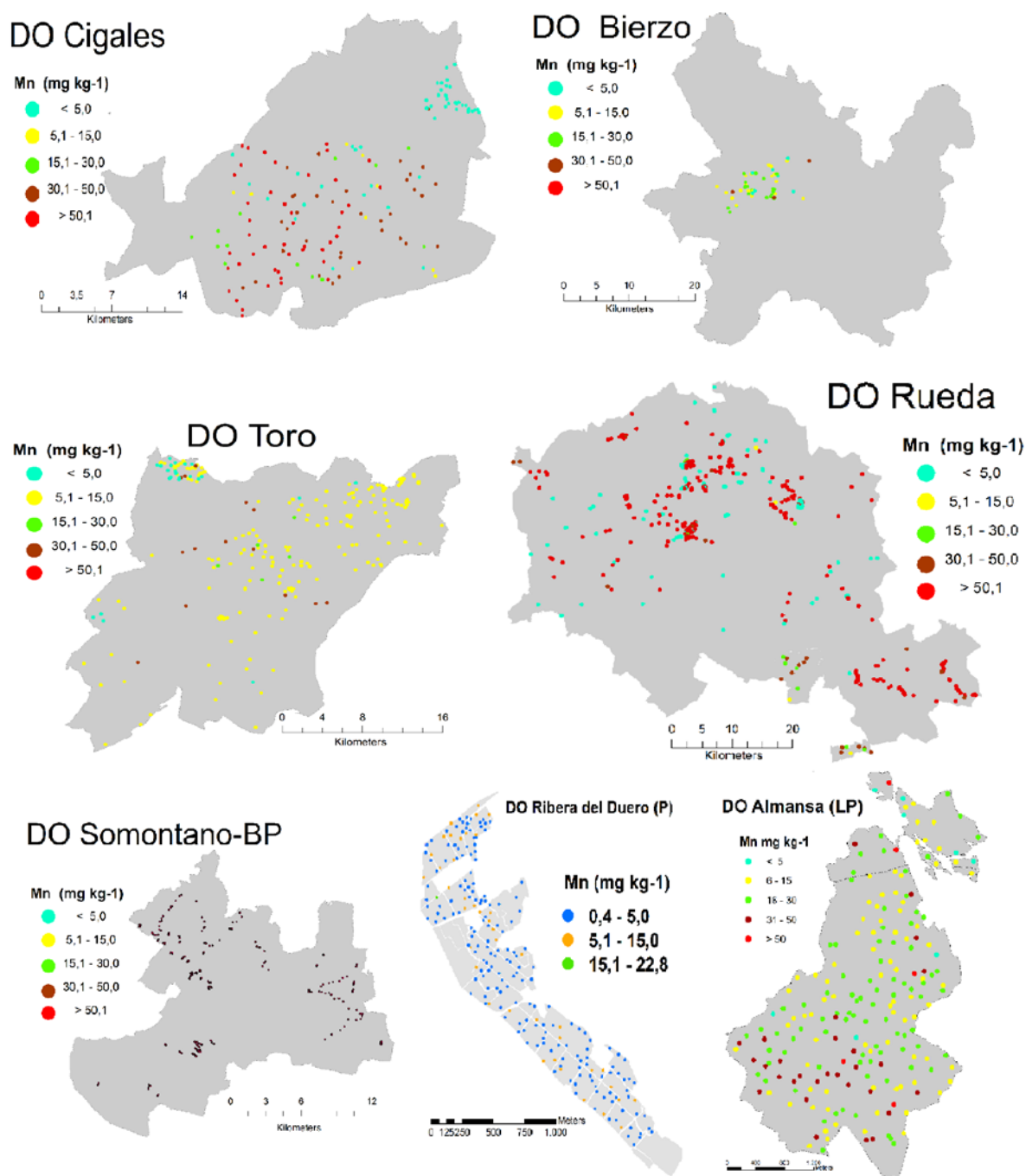


Figura 8.3. Distribución geográfica de Mn DTPA en los horizontes Ap de los perfiles de suelo en las subzonas vitícolas de algunas DO españolas a diferentes escalas: Bierzo, Cigales, Toro y Rueda (1:50.000), Somontano (1:25.000), Almansa (1:10.000) y Ribera de Duero (1:5.000). Para los intervalos de Mn ver la tabla 13.1 y para el número de muestras la tabla 14 (Gómez-Miguel & Sotés, 1992-2014).

6. El Manganeso en la planta

6.1. Funciones

Aunque muchas de las funciones del manganeso no son bien conocidas, sí se sabe que interviene en numerosos procesos metabólicos que llevan a cabo las plantas. En ellos, su comportamiento químico se asemeja en ciertos aspectos al calcio y al magnesio, y en otros al hierro y al cinc. A continuación y siguiendo a Navarro & Navarro (2013) y a otros autores se resumen algunas de sus importantes funciones, muchas de ellas relacionadas (Tabla 19).

- **Fotosíntesis.** El manganeso interviene en la fotosíntesis y participa preferentemente en la etapa correspondiente a la fotólisis del agua que corresponde a la conversión de la energía luminosa absorbida por los sistemas clorofílicos, que inducen un flujo electrónico que es convertido en energía química. En los procesos implicados, el manganeso participa en muchas de sus etapas, activa muchos de los enzimas involucrados en ellas, es importante en la proteína relacionada con la división de agua y está involucrado en la evolución de O_2 durante la fotosíntesis. Durante las diferentes reacciones a nivel celular puede donarse electrones al O_2 formando el radical libre superóxido (O_2^-) que es altamente reactivo y tóxico para las reacciones metabólicas. Para corregir esto el manganeso activa cierto número de enzimas e induce un ciclo de reacciones dentro de la planta, permaneciendo en circulación y actuando como autocatalizador. Las células producen la enzima superóxido dismutasa (SOD) originando O_2 a partir del O_2^- . La Fe-SOD y Cu-SOD se localizan en los cloroplastos, mientras que el Mn-SOD en la mitocondria y constituye un sistema de protección importante para plantas que crecen en presencia de alta radiación lumínica, con elevada producción de radicales libres. Además, al igual que el cobre, el manganeso activa varias enzimas que sintetizan aminoácidos y fenoles esenciales para la producción de lignina, ácidos fenólicos y fenoles que confieren resistencia a la planta a la infección de patógenos.
- **Metabolismo de la auxina.** Se necesita manganeso para la actividad máxima de muchas reacciones enzimáticas en el ciclo del ácido cítrico. En muchos sistemas de enzimas, el magnesio es tan eficaz como el manganeso en la promoción de transformaciones enzimáticas (también el Mn^{2+} puede sustituir a Mg^{2+} en las reacciones de fosforilación y otras reacciones). El manganeso influye en los niveles de auxina en las plantas, y altas concentraciones de manganeso favorecen la descomposición del ácido indolacético. La producción de auxina ejerce una profunda influencia sobre el desarrollo de la planta. Es probable que el manganeso esté involucrado en la inactivación del enzima AIA oxidasa, ya que se ha observado una anormal alta actividad de este enzima en determinadas plantas con exceso de manganeso y una reducción del nivel de AIA y se piensa que puede haber una destrucción de los inhibidores de la oxidasa del AIA. Es muy probable que el cambio de valencia Mn^{2+} a Mn^{3+} esté envuelto en este proceso oxidativo. Un contenido apropiado de Mn^{2+} en la planta es posible que impida la oxidación.

Tabla 19. El manganeso en la planta: funciones, concentración y extracciones

| |
|--|
| FUNCIONES: |
| ➤ Su comportamiento químico se asemeja al Ca , al Mg o al Fe y al Zn (sustitución) |
| ➤ Interviene en numerosos procesos metabólicos que se realizan en las plantas: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Fotosíntesis. ▪ Metabolismo de la auxina. ▪ Metabolismo del nitrógeno y en la asimilación de bióxido de carbono ▪ Síntesis del ácido ascórbico. ▪ Biosíntesis de carotenos y xantofilas, de gran interés en la mejora de la calidad del producto (vitamina C como índice de calidad). Algo similar puede decirse en relación con el color. |
| CONCENTRACIÓN: |
| ➤ Es relativamente pequeña (pero mayores que la de cualquier otro micronutriente) y muy variable |
| ➤ Depende: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Datos “normales” en las hojas entre < 20 (carencia) y >500 (toxicidad) ppm sobre MS. ▪ Varía según la especie y la parte analizada: tejidos verdes (mayor) y tallos y raíces (menor) ▪ Aumenta desde las hojas bajas (más viejas) hasta las más altas (más jóvenes). ▪ El Mn es poco móvil (igual que el Fe): las deficiencias ocurren primero en los puntos de crecimiento, las hojas jóvenes. ▪ Tiende a disminuir con la edad. ▪ En general, está relacionada con su rendimiento. ▪ Se relaciona con el suelo: la vid es poco tolerante (< 5 mM); |
| EXTRACCIÓN |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ En las plantas, el Mn (II) es la forma dominante: en los sistemas biológicos se encuentra como Mn (II) y Mn (IV) [estables] y Mn (III) [inestable]. ▪ El Mn es poco móvil en la planta y las deficiencia aparecen antes en las hojas jóvenes. ▪ El Mn es absorbido por la planta como Mn²⁺ y como quelato (la quelación incrementa el Mn en forma soluble) por las raíces y por las hojas (por ello el abonado foliar) ▪ El Mn se mueve hacia las raíces por difusión (como complejo orgánico de bajo peso molecular) aunque algún Mn es adsorbido en forma intercambiable. ▪ El Mn se suministra a la plantas por flujo de masa y por interceptación radical. ▪ El Mn entra a la planta a través del plasmalema por una proteína transportadora específica. Alta concentración de Ca²⁺ y Mg²⁺ en el apoplasta (suelos con alto pH), pueden reducir la absorción de Mn²⁺ ▪ La degradación microbiana de los exudados de la raíz de la planta en la rizósfera establece condiciones reductoras aportando los electrones para reducir Mn a Mn²⁺ para su absorción por parte de las raíces (en vid: Godo & Reisenauer, 1980; Campbell & Strother, 1996). |

- Metabolismo del nitrógeno. El Mn desempeña un papel importante en la asimilación de bióxido de carbono y en el metabolismo del nitrógeno (Katyál & Randhawa, 1986). Diversos enzimas relacionados con el manganeso participan en el metabolismo nitrogenado de las plantas. Entre ellos se pueden citar la arginasa, que actúa en el desdoblamiento hidrolítico de la arginina, la glutamiltransferasa, que cataliza la reacción

y la glutamina sintetasa, que actúa en la formación de la glutamina. Además se sabe que el manganeso participa en la reducción de nitratos y probablemente en la activación para la reductasa de los nitritos y reductasa de la hidroxilamina: la planta deficiente en manganeso prefiere los compuestos amoniacales que los nitratos, como fuentes de nitrógeno.

- Síntesis del ácido ascórbico. La deficiencia de manganeso conduce a una reducción de vitamina C y cuando la deficiencia se corrige, el nivel de vitamina C se restablece; en cambio el exceso de manganeso ejerce una acción inhibitoria. El manganeso ejerce una influencia similar sobre la biosíntesis de carotenos y xantofilas, de gran interés en la mejora de la calidad del producto (vitamina C como índice de calidad). Algo similar puede decirse en relación con el color.

6.2. Extracción de Manganeso por las plantas

El manganeso, en los sistemas biológicos, se encuentra principalmente en las formas Mn (II) y Mn (IV), que son bastante estables, y Mn (III), inestable. En las plantas, el Mn (II) es con mucho la forma dominante, pero puede ser fácilmente oxidado a Mn (III) y Mn (IV), por lo que juega un papel importante en los procesos redox. Dado su tamaño similar a Mg^{2+} y Ca^{2+} , puede sustituir (o competir), en diversas reacciones en las que participan cualquiera de estos iones (Davis, 1996; Navarro & Navarro, 2013).

El manganeso es un elemento poco móvil en la planta (como el hierro), y por ello los síntomas de deficiencia suelen aparecer primero en las hojas jóvenes.

La extracción del manganeso por las plantas es bastante compleja. El manganeso es absorbido por la planta bajo la forma de Mn^{2+} y como quelato (la quelación incrementa la cantidad de manganeso en forma soluble), tanto por su sistema radicular como directamente por las hojas (por ello el abonado foliar puede ser efectivo, ver más adelante).

El manganeso se mueve hacia las raíces por difusión. El manganeso es suministrado a las plantas principalmente por flujo de masa y por intercepción radical. El catión Mn^{2+} es la forma iónica en la cual las plantas pueden absorberlo y, por lo tanto, desde el punto de vista de su nutrición constituye la fracción más importante para una planta. La mayoría de la difusión del manganeso hacia las raíces se realiza como complejo orgánico de bajo peso molecular, aunque algún manganeso que es adsorbido puede serlo en forma intercambiable por las superficies de las arcillas.

La degradación microbiana de los exudados de la raíz de la planta en la rizósfera establece condiciones reductoras aportando los electrones para reducir Mn a Mn^{2+} para su absorción por parte de las raíces (en vid: Godo & Reisenauer, 1980; Campbell & Strother, 1996). El manganeso entra a la planta a través del plasmalema mediante una proteína

transportadora específica. Altas concentraciones de Ca^{+2} y Mg^{+2} en el apoplasta, especialmente en suelos con alto pH, pueden reducir la absorción de Mn^{2+} (UNAD, 2014).

El suministro de manganeso para las raíces de las plantas por el flujo de masa y difusión se ve afectado por su concentración en la solución del suelo. Para Maas *et al.* (1968) la extracción por determinadas plantas aumenta asintóticamente con la concentración de manganeso en solución (alcanzando un máximo a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$) que, a su vez está influida por el pH del suelo [aumenta desde un pH de 4 a 6, mientras que a un pH por encima de 6, la oxidación de Mn^{2+} reduce la razón de extracción, y por ejemplo, la concentración de Mn^{2+} en la solución de un suelo aireado se reduce teóricamente con un factor 100 por cada unidad de aumento en el pH (Kabata-Pendias y Pendias, 2001)]. Si esto sucediera en los demás suelos, los que tienen un pH alto serían deficientes en manganeso, como esto no es cierto, o bien la relación de solubilidad no controla la concentración de Mn^{2+} , o bien hay otros factores que aumentan la disponibilidad de manganeso en los suelos, como puede ser el aumento de manganeso en solución debido a complejos orgánicos solubles (Barber, 1984).

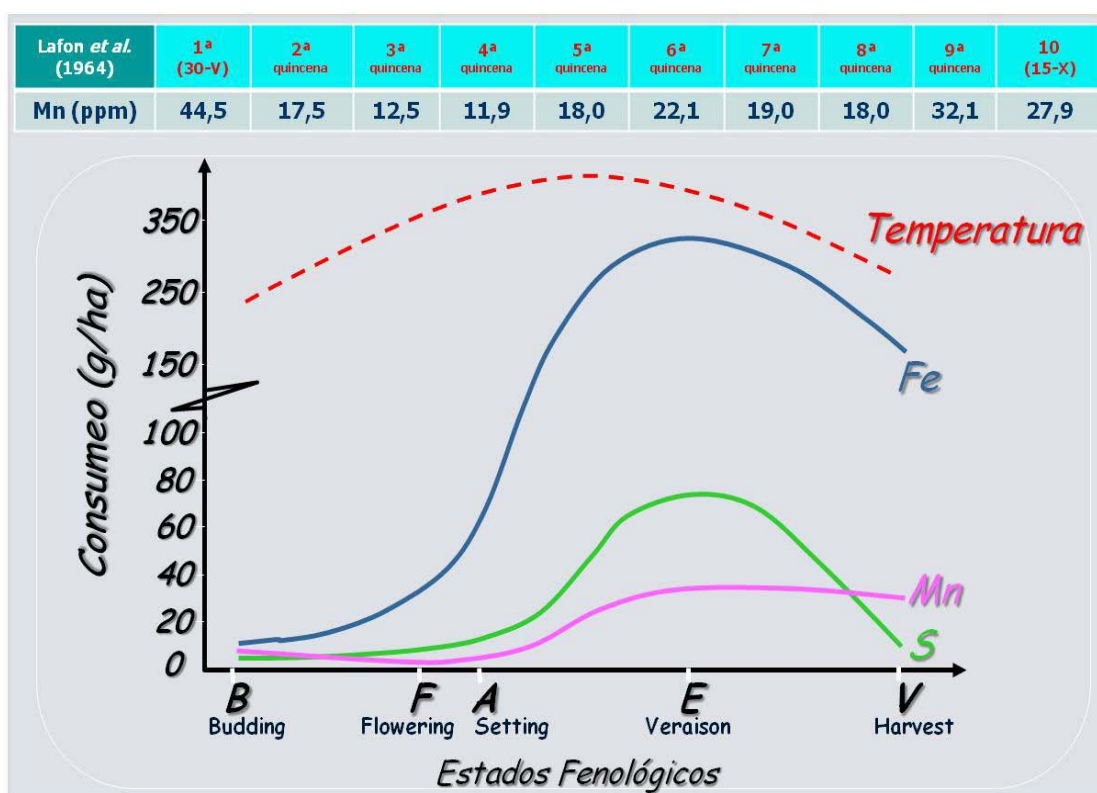


Figura 9. Evolución de la extracción de manganeso (Fe y S) a lo largo del ciclo según Lafon *et al.* (1964) y Fregoni (1985)

Existen referencias que señalan que para una nutrición adecuada el manganeso en solución y el intercambiable debe ser de 2 a 3 ppm y 0,2 a 5 ppm respectivamente. Sin embargo la química de manganeso de los suelos deficientes en este elemento no ha sido bien definida y mientras en algunos suelos la deficiencia de manganeso en las plantas se produce cuando el pH aumenta por encima de 6,2, en otros suelos, el manganeso es adecuado a pesar de que el pH sea 7,5 o superior (Barber, 1984).

Las raíces también pueden afectar a la extracción de manganeso. Godo y Reisenauer (1980) aportan pruebas que apoyan la hipótesis de que los exudados de las raíces reducen Mn^{4+} a Mn^{2+} , y lo hacen más asequible para la planta y consideran que el efecto es más evidente a un pH del suelo por debajo de 5,5.

La evolución de la extracción de manganeso a lo largo del ciclo se incluye en la figura 9: a partir de la floración comienza a incrementarse la absorción que alcanza el máximo antes del envero y se mantiene así hasta la vendimia. Las implicaciones sobre el manejo son importantes no sólo por la necesidad del mantenimiento de manganeso disponible en el momento oportuno del ciclo, sino también por los posibles desequilibrios que se generan en las relaciones con aportes y consumo de los demás elementos.

6.3. Concentración de Manganeso en las plantas

Las necesidades cuantitativas de las plantas en manganeso son relativamente pequeñas y su concentración es muy variable, mayor que la de cualquier otro micronutriente (para la vid ver la tabla 20 y 21) y depende de diferentes factores:

- Se suelen dar datos en las hojas como “normales” de entre 20 y 500 ppm sobre peso de materia seca (MS). Cada planta responde a unos límites críticos muy variables: por debajo del límite inferior (Vg: inferior a 20 ppm) se relaciona con carencia de Mn por encima del superior (Vg: más de 500 ppm de manganeso) se relaciona con toxicidad.
- Los contenidos fluctúan según la especie y la variedad, siendo los tejidos verdes los que contienen la mayor concentración y los tallos y las raíces los más pobres.
- La concentración aumenta desde las hojas bajas (más viejas) hasta las más altas (más jóvenes).
- La concentración tiende a disminuir con la edad.
- La concentración depende del pH del suelo: se reduce si se hace alcalino y aumenta si el pH disminuye.
- En suelos hidromorfos, la naturaleza anóxida del suelo contrarresta los efectos adversos de un pH elevado sobre el contenido de manganeso de las plantas.
- En general, la concentración de manganeso en la planta está relacionada con su rendimiento.
- En determinadas situaciones la concentración de manganeso puede tener relación con la resistencia a plagas y enfermedades y a sus tratamientos (en vid ver p.e. Brouder *et al.*, 2003; Millaneo *et al.*, 2010; Mou *et al.*, 2011; Yaoel *et al.*, 2012).
- La concentración en la planta también es función de la del suelo. En este sentido, hay especies muy tolerantes (Vg: el arroz soporta contenidos de manganeso superiores a 2.500 ppm y la

remolacha valores superiores a 1.250 y hasta 3.020 ppm) y muy sensibles. Hay autores (Sarkar *et al.*, 2004; Mou *et al.*, 2011) que consideran el límite de toxicidad de Mn para la vid 5 mM.

- La deficiencia puede estar inducida por el hierro, el magnesio y el calcio. En concreto, la incidencia de la carencia o toxicidad de manganeso también depende de la concentración de hierro en la planta (antagonismo): un nivel muy alto o muy bajo de hierro en la planta, en relación con el de manganeso, induce carencia o toxicidad de manganeso.
- Las deficiencias ocurren por primera vez en los puntos de crecimiento, las hojas jóvenes.
- Aportes de manganeso a la planta pueden estar relacionados con los tratamientos de pesticidas y plaguicidas (en vid ver p.e. Nasir *et al.*, 2001).

Tabla 20. Contenido de manganeso en las hojas: [¹En ppm sobre MS citados por Fregoni (1996); ²En mg kg⁻¹ según Queijeiro (2014)]

| REFERENCIA | | MEDIA | MÁXIMO | MÍNIMO | Observaciones | |
|---|------------|------------|--------|--------|---|--|
| Badour, & Levy (1964) ¹ | | 21,8 | 35,0 | 8,7 | - | |
| Carles <i>et al.</i> (1964) ¹ | | 39,8 | 89,8 | 27,5 | Suelo no calizo | |
| | | 69,7 | | | Suelo calizo | |
| Lafon, Levy <i>et al.</i> (1964) ¹ | | 28,2 | 44,5 | 11,9 | - | |
| Levy & Chaler (1964) ¹ | | 36,2 | 62,5 | 10,0 | Mínimo en la floración | |
| | | 201,5 | 376,0 | 27,0 | Máximo 1127 ppm con MnSO ₄ en solución nutritiva | |
| Fregoni & Scienza (1977) ¹ | | 104,0 | 343,0 | 34,0 | Cuajado, Viñedos italianos | |
| | | 130,0 | 340,0 | 57,0 | Envero, Viñedos italianos | |
| MA-MMAMRM (2010) ¹ | | 94,0 | 119,0 | 69,0 | Envero- Limbo | La MEDIA se ha obtenido como (máx+mín)/2 |
| | | 47,5 | 74,0 | 21,0 | Envero-Peciolo | |
| Mill & Jones (1996) ¹ | | 59,0 | 100 | 18 | Floración-Peciolo | |
| | | 90,5 | 31 | 150 | ½Jul-½Ag-Peciolo | |
| Queijeiro (2014) | Albariño | 230,6 | 345,5 | 186,1 | n=8 | DO Ribeiro/Sp |
| | Godello | 304,1 | 569,7 | 190,6 | n=8 | |
| | Jerez | 226,6 | 284,1 | 189,2 | n=10 | |
| | Loureira | 258,2 | 303,8 | 219,0 | n=8 | |
| | Torrontés | 313,4 | 342,9 | 276,8 | n=8 | |
| | Treixadura | 229,1 | 375,5 | 119,9 | n=14 | |
| | MEDIAS | 252,0 | 569,7 | 119,9 | n = 56 | |
| Intervalo | | 21,8-313,4 | 569,7 | 8,7 | | |

Slunjski *et al.* (2010) estudiaron la influencia de la reacción de tres tipos de suelos vitícolas (cambisol dístrico, $-pH_{KCl}$ 3,95-, pseudogley - pH_{KCl} 4,68- y rendzina sobre margas - pH_{KCl} 7,35) en las relaciones de fósforo, manganeso y hierro en las hojas de vid durante 2007 y 2008 en el noroeste de Croacia. Las muestras de hojas se tomaron tres veces durante el período de vegetación en la floración, durante el envero, y al final del período de crecimiento. La concentración de manganeso sobre MS más alta ($536,7 \text{ mg kg}^{-1}$) en hojas de vid se observó en el momento de la vendimia de 2007, sobre un suelo muy ácido y era de 3 a 5 veces mayor que la concentración considerada óptima por los autores ($30-100 \text{ mg kg}^{-1}$). La menor concentración de manganeso se apreció en la etapa de floración de 2008, sobre el suelo alcalino ($22,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Los valores de hierro fueron inferiores en los suelos calcáreos que en los suelos ácidos en todas las fases del ciclo en el 2007, mientras que en 2008 la misma tendencia se registró sólo en la vendimia. En ambos años de investigación la relación P:Mn en suelos ácidos fue muy desfavorable y osciló entre 3,12 y 24,31, mientras que en el suelo alcalino fue satisfactoria en todos los muestreos en 2007, y en 2008 fue significativamente mayor que la considerada óptima (25-50). La relación Fe:Mn fue favorable sólo en suelo calcáreo en 2007 en la vendimia (1,38), mientras que en 2008 esta proporción era desfavorable en todas las fases de la vegetación en el suelo ácido (0,25-0,76) y en los suelos calcáreos (3,07-8,83) .

Tabla 21.1. Niveles foliares en viticultura adaptados para California y Australia por Reuter & Robinson (Ojeda-Barrios *et al.*, 2012)

| ELEMENTO | UNIDAD | DEFICIENTE | MARGINAL | ADECUADO | ALTO | TÓXICO |
|-----------------|---------------------|------------|--------------|--------------|--------|------------|
| N | g kg ⁻¹ | | | 8,0-11,0 | | |
| P | | 2,0 | 2,0-2,4 | 2,0-5,0 | 5,0 | |
| K | | 10,0 | 10,0-17,0 | 18,0-23,0 | | |
| Ca | | | | 12,0-15,0 | | |
| Mg | | 3,0 | 3,0-3,9 | 4,0 | | |
| Na | | | | | | 5,0 |
| Cl | | | | | | 10,0 |
| NO ₃ | mg kg ⁻¹ | 340 | 340-499 | 500-1200 | 1200 | |
| Mn | | 20 | 20-29 | 30-60 | | 500 |
| Zn | | 15 | 15-25 | 26 | | |
| Cu | | 3 | 3-5 | 6-11 | | |
| B | | 25 | 26-34 | 35-70 | 71-100 | 120 |
| Fe | | | | 30 | | |

En general, los síntomas visuales aparecen como clorosis entre las nervaduras (internervales) y ha sido descrita de diferentes formas según especie de cultivo. En *Vitis spp* los síntomas de deficiencia también se ven como clorosis internerval con forma de mosaico. Generalmente los síntomas son más severos en las hojas expuestas al sol y las condiciones avanzadas pueden afectar el crecimiento de las bayas y brotes, también puede retrasar el envero. Los síntomas de deficiencia es más probable que ocurran en suelos alcalinos, arenosos con alto contenido de materia orgánica o en suelos calizos que son deficientes en manganeso (Pearson y Goheen, 1988).

Tabla 21.2 Niveles normales de nutrientes (Análisis peciolar) en diferentes momentos del ciclo de la vid adaptados Mill & Jones (1996) y Midwest Grape Production Guide OSU Bull. 919 y Midwest Small Fruit Pest Management Handbook OSU Bull. 861.

| ELEMENTO | UNIDAD | En Floración | Mediados de Julio a Mediados de Agosto |
|----------|--------|-----------------|--|
| N | % | 1,6 a 2,8 | 0,9 a 1,3 |
| P | | 0,20 a 0,60 | 0,16 a 0,29 |
| K | | 1,50 a 5,00 | 1,50 a 2,50 |
| Ca | | 0,40 a 2,50 | 1,20 a 1,80 |
| Mg | | 0,13 a 0,40 | 0,26 a 0,45 |
| Mn | ppm | 18 a 100 | 31 a 150 |
| Zn | | 20 a 100 | 30 a 50 |
| Cu | | 5 a 10 | 5 a 15 |
| B | | 25 a 50 | 25 a 50 |
| Fe | | 40 a 180 | 31 a 50 |

Tabla 21.3 Niveles normales de manganeso (Análisis peciolar) en viticultura según los autores citados

| | | | CARENCIA | CARENCIA LIGERA | OPTIMO | EXCESO LIGERO | EXCESO |
|---------------|-----------------------------------|--------------------|-----------|-----------------|----------------|---------------|-----------|
| Uva para Vino | Fregoni (1996) | Mn ¹ | <20 | 20-30 | 30-200 | 200-500 | >500 |
| | | Fe/Mn ¹ | <1 (Bajo) | | 1 | | >1 (Alto) |
| | Dellavalle Lab., Inc (California) | Mn ¹ | <20 | 20-25 | >25 | | |
| | Sullivan (1971) | Mn ³ | 0-24 | 25-30 | 31-150 | >150 | |
| | Delas (2000) | Mn ⁴ | < 20 | | >100 | | |
| | Slunjski et al. (2010) | | | | 30-100 | | |
| Uva de Mesa | Reuter & Robinson (2012) | Mn ⁵ | 20 | 20-29 | 30-60 | | 500 |
| | Sudáfrica ² | Mn | | | 20-300 | | |
| | Puglia/Italia ² | Mn | | | 200 | | |
| | Abruzos/Italia ² | Mn | | | 30 | | |

1. En limbos; 2. Estándares orientativos de la composición foliar (Fregoni, 1996); 3. En peciolas, citado por Fregoni (1996); 4. En mg kg⁻¹ de MS; 5. Niveles foliares para el Mn en viticultura adaptados para California y Australia citado por Ojeda-Barrios et al. (2012)

6.4. Deficiencia (carencias) y exceso (toxicidad) de Mn en la planta. Corrección

Por el papel esencial del manganeso en la fotosíntesis el crecimiento de raíces y tallos se puede ver afectado en condiciones de deficiencia, se incrementa la acumulación de nitrógeno y fósforo (que puede ser causa de una mayor susceptibilidad a plagas y a enfermedades foliares) y se restringe la formación de lignina y de ácidos fenólicos. Estos hechos son la causa de determinados síntomas visuales como la clorosis intervenal en las hojas jóvenes (debido a su inmovilidad en la planta), moteados y puntos grises e incluso áreas necróticas.

El exceso de manganeso se presenta sobre todo en plantas sensibles cultivadas en suelos ácidos. Los síntomas pueden ser observados en hojas viejas como puntos marrones rodeados por zonas cloróticas y/o manchas negras sobre los frutos.

El alcance de la tolerancia y el grado de adaptación son muy variables y se han citado diferencias inter e intraespecíficas a la tolerancia de manganeso en los cultivos como el maíz, raigrás, diversos cereales y algunas especies leñosas (Pulford y Watson, 2003; Doncheva et al, 2009; Dou et al. 2009;...).

Mou et al. (2011) expusieron plantas de uva (*Vitis vinifera* L.) de tres cultivares (Combiner, Jingshou, Shuijing) a cinco concentraciones de manganeso diferentes para investigar la toxicidad de manganeso y las posibles respuestas de desintoxicación. Los

resultados mostraron que estos cultivares son tolerantes al exceso de manganeso. El crecimiento de las plantas es estimulado por valores tan elevados como 15 o 30 mM de manganeso (sobre un valor de la toxicidad considerada por los autores de 5 mM) y luego deprimido por niveles de manganeso superiores. Estos autores sugieren que la tolerancia de vid a un exceso de manganeso se relaciona tanto con la capacidad de la planta para mantener constante o aumentar el crecimiento de la raíz, como para mantener alta actividad de la raíz. Además, la vid podría emplear algunas estrategias eficaces pero intraespecíficas para desintoxicar el estrés de manganeso celular, o bien excluyendo el exceso de manganeso de los tejidos de las hojas, o bien aumentando la capacidad antioxidante. Por otro lado, el presente estudio mostró que existía un patrón de distribución diferente (o contrario) para el exceso de manganeso en la vid. La mayoría de manganeso se transfiere y se acumula en la parte superior del suelo en *Combiner* y en el sistema radicular en *Jingshou*.

Los síntomas más destacados de toxicidad debida al manganeso consisten en zonas internervales realzadas, que dan a la hoja un aspecto arrugado, y manchas marrones/negras (MnO_2 precipitado) en las hojas más viejas. Entre los trastornos de la nutrición asociados a la toxicidad debida al manganeso figuran la rizadura de la hoja de algodón "*arruga de la hoja*", la necrosis veteada del tallo de la patata y el acorchamiento interno de la manzana (Katyal & Randhawa, 1986).

Para el control de carencias y toxicidades es imprescindible el manejo cuidadoso de la planta. Su estado, y por lo tanto la calidad del producto, está relacionado con una correcta alimentación de manganeso.

Como se ha dicho, el posible consumo de lujo puede explicar la enorme variabilidad del contenido en manganeso en la planta, (tabla 19; mg kg^{-1}):

MEDIA (21,8-313,4); MÁX (569,7); MÍN (8,7)

Las precauciones específicas a considerar están relacionadas con los siguientes aspectos que podrían ser la base de un Manual de Buenas Prácticas (MBP):

- Detección de la carencia o toxicidad (tabla 21).
- Abonado foliar con Mn: dosis y momento de aplicación (tabla 16.1). La pulverización de las hojas con Mn es el método más eficaz para corregir la carencia de este nutriente. A tasas de aplicación relativamente bajas, la aplicación a las hojas es a menudo tan eficaz como el empleo de cantidades mayores para el abonado del suelo. Se considera que la pulverización de 0,5 a 2,0 kg ha^{-1} de manganeso inorgánico es suficiente para corregir la carencia de manganeso en la mayor parte de los cultivos. La tasa de aplicación no tiene que ser necesariamente menor si se usa Mn-EDTA en vez de sulfato de manganeso y este quelato es, sin embargo, unas 15 veces más caro. De dos a tres pulverizaciones con un intervalo de catorce días son a menudo suficientes para corregir completamente los trastornos debidos a la carencia de manganeso. En casos de carencia

grave, ni las pulverizaciones repetidas, ni el abonado del suelo producen rendimientos óptimos. En tales casos se recomienda una combinación de abonado de fondo del suelo seguida por un tratamiento de pulverización (Katyal & Randhawa, 1986).

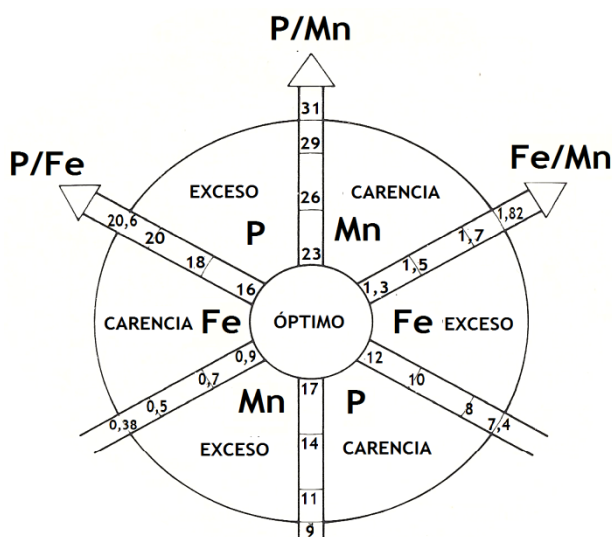


Figura 10. Relaciones entre el P, el Fe y el Mn según Beaufils (1973, 1974, 1996) citado por Fregoni (1996)

- Tratamientos pesticidas como por ejemplo el Mancoceb $[C_4H_6MnN_2S_4]_x(Zn)_y$ que aportan manganeso vía foliar como efecto secundario o colateral respecto a su objetivo primordial, en este caso, fungicida.
- Fertilizantes: sinergias y antagonismos entre diferentes elementos que provocan desequilibrios en la planta. Este es el caso de las relaciones entre P, Fe y Mn con indicación del óptimo (P/Fe entre 17 y 23; P/Mn entre 12 y 16; Fe/Mn entre 0,9 y 1,3), de la situación de carencia y de exceso se representan en la figura 9.
- Otros factores relacionados con el contenido de manganeso en el suelo (ver más arriba): enmiendas calizas y orgánicas, cubiertas vegetales, riego (calidad de agua)...

7. El Mn en el producto

Los estudios sobre el manganeso en los productos vitivinícolas son raros, ya que se ha considerado hasta ahora que su toxicidad es muy baja y apenas causa riesgos para la seguridad alimentaria: el manganeso es uno de los elementos menos tóxicos para los mamíferos y sólo la exposición a concentraciones extremas resultantes de las actividades humanas tiene efectos adversos. (Kalanquin *et al.*, 2013)

En este apartado se incluyen algunos datos de Mn en la uva y en el vino. Obviamente no se pretende ser exhaustivo sino solamente ilustrar el orden de magnitud de los valores a que nos referimos. Lo primero que nos llama la atención es su importante variabilidad y lo segundo, la ausencia generalizada de datos que permitan relacionar suelo-planta-uva-mosto-vino aunque existen bases de datos georreferenciados que incluyen el Mn (p.e. Arrouays *et al.*, 2003).

Uva (Tabla 22). Las referencias son escasas y los resultados muy variables (Tabla 22). Los valores medios varían entre 0,82 y 25,23 mg kg⁻¹ y los valores extremos absolutos desde menos de 0,15 hasta más de 30 mg kg⁻¹.

Tabla 22. Valores del manganeso en muestras de uva según los autores citados

| Mn | n | Mínimo | Máximo | Media | SD | CV |
|--|--------------------|------------------------|-------------------|-------------------|------|------|
| | | (mg kg ⁻¹) | | | | (%) |
| Cabrera–Vique et al. (2000)¹ | | 0,139 | 1,49 | 0,82 | | |
| Cozzolino et al. (2011)² | 120 | 0,27 | 6,53 | 1,16 | 0,94 | 81 |
| | 89 | 0,3 | 1,6 | 1,29 | 0,97 | 75,2 |
| Bin Du & Li (2012)³ | Cabernet Sauvignon | 11,61 | 17,01 | 14,31 | 0,9 | |
| | Cabernet Franc | 9,27 | 10,47 | 9,87 | 0,2 | |
| | Merlot | 4,74 | 8,34 | 6,54 | 0,6 | |
| | Cabernet Gernischt | 6,13 | 10,33 | 8,23 | 0,7 | |
| | Moscatel | 11,04 | 11,46 | 11,25 | 0,07 | |
| | Red Globe | 19,53 | 30,93 | 25,23 | 1,9 | |
| | Vitis labrus.Kyoho | 14,03 | 15,23 | 14,63 | 0,2 | |
| | Milk grape | 7,86 | 12,06 | 9,96 | 0,7 | |
| Intervalos | | 0,139-19,53 | 1,49-30,93 | 0,82-25,23 | | |
| ¹ Uvas de doce variedades; la media se ha calculado como (máx+mín)/2; ² Dos cosechas y diferentes variedades: Cabernet Sauvignon, Shiraz, Merlot, Pinot Noir y Chardonnay ³ El máximo y el mínimo han sido calculados como media ±3SD | | | | | | |

Lachman *et al.* (2013) analizan, entre otros elementos, el manganeso en veintitrés muestras con tres repeticiones de pepitas de doce variedades de uva tinta y blanca cultivadas en seis áreas vitícolas como un subproducto de la elaboración del vino y sugieren que los niveles de manganeso se ven más afectados por la zona de cultivo que por la variedad, aunque las variedades tintas contenían niveles más altos de manganeso (Tabla 23).

Tabla 23. Análisis de pepitas de veintitrés muestras de doce variedades de seis áreas vitícolas de la República Checa según Lachman *et al.* (2013)

| Muestra: Variedad Zona | Mn (X±DS) (mg kg ⁻¹ MS) | Muestra: Variedad Zona | Mn (X±DS) (mg kg ⁻¹ MS) | Muestra: Variedad Zona | Mn (X±DS) (mg kg ⁻¹ MS) |
|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 1: Hiberna, Prague-Grébovka, | 14.147 ± 0.287 | 9: Traminer Red, Karlstejn | 13.396 ± 0.789 | 17: Zweigeltrebe, Karlstejn | 11.445 ± 0.255 |
| 2: Pinot Gris, Karlstejn, | 13.277 ± 0.562 | 10: Welschriesling, Hustopece | 34.573 ± 7.201 | 18: Zweigeltrebe, Prague-Grébovka | 11.461 ± 1.840 |
| 3: Pinot Gris, Prague-Grébovka | 14.212 ± 0.339 | 11: Welschriesling, Melník | 8.093 ± 1.316 | 19: Zweigeltrebe, Velké Bílovice | 17.634 ± 0.335 |
| 4: Müller Thurgau, Karlstejn | 8.385 ± 1.582 | 12: Pinot Noir, Karlstejn | 14.066 ± 0.439 | 20: Laurot, Lednice | 12.566 ± 0.206 |
| 5: Müller Thurgau, Melník, | 7.001 ± 1.109 | 13: Pinot Noir, Prague-Grébovka | 14.022 ± 0.681 | 21: Saint Laurent, Karlstejn | 10.356 ± 0.172 |
| 6: Müller Thurgau, Prague-Grébovka | 13.632 ± 0.543 | 14: Pinot Noir, Velké Bílovice | 17.903 ± 0.507 | 22: Saint Laurent, Velké Bílovice | 16.490 ± 2.056 |
| 7: Müller Thurgau Velké Bílovice, | 19.212 ± 0.487 | 15: Cabernet Sauvignon Velké Bílovice | 17.229 ± 0.374 | 23: Neronet, Prague-Grébovka. | 13.848 ± 2.236 |
| 8: Chardonnay, Hustopece | 23.236 ± 0.112 | 16: Zweigeltrebe, Hustopece | 17.381 ± 0.826 | Media | 14.94±5.708 |
| | | | | Media Tintas | 14.53±2.721 |
| | | | | Media Blancas | 15.38±7.946 |

Vino. El manganeso es uno de los metales menores del vino y las concentraciones de este elemento observadas en el vino son generalmente bajas.

Las muestras de diferentes países implicadas en la revisión que nos ocupa (n=2.674) son en cierta medida erráticas en el sentido de que no se refieren a un muestreo sistemático ni en todos los países, ni dentro de cada país (ver apéndice). Sin embargo, permiten corroborar la gran variabilidad y la existencia de valores extremos tanto por exceso como por defecto (tabla 24).

El intervalo medio de manganeso varía entre 0,458 y 3,28 mg L⁻¹ con la media en 1,361 mg L⁻¹ y los valores extremos absolutos de 0 a 10 mg L⁻¹ lo que amplía el intervalo extremo y está dentro del orden de magnitud propuesto por diferentes autores ya de por sí relativamente amplio: entre 0,1 y 5,5 mg L⁻¹ (Pohl, 2007; Pyrzynska, 2004), entre 0.5 y 5 mgL⁻¹ (OIV, 2014) o aún más restringido, entre 0,5 y 3,5 mg L⁻¹ (Kalanquin *et al.*, 2013; OIV, 2014). En definitiva, en muchos países existen muestras que sobrepasan el límite arbitrario de 2 mg L⁻¹.

Como se ha dicho, las concentraciones de manganeso en vinos están relacionadas con la región de producción, con los diferentes tipos de protección, reflejan las propiedades del suelo y varían con las prácticas vitícolas y con las prácticas enológicas.

Es posible que inicialmente el factor que más influye en las concentraciones de Mn en vinos sea la localización dentro de la región de producción y más concretamente las propiedades del suelo donde se realiza el cultivo (Interesse *et al.*, 1984; González *et al.*, 1988; Galani-Nikolakaki *et al.*, 2002; Rivero Huguet, 2004;...). Los valores de la tabla 24 así lo atestiguan.

Tabla 24. Valores de manganeso en muestras de vino de diferentes países

| PAÍS/ Nº DE MUESTRAS | MEDIA | SD | MÁXIMO | MÍNIMO | (X-2SD) | (X+2SD) |
|----------------------|------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| Alemania (1) | 0,900 | 0,344 | 1,300 | 0,500 | 0,212 | 1,588 |
| Argentina (42) | 0,590 | 0,160 | 1,070 | | 0,270 | 0,910 |
| Australia (126) | 1,615 | 0,780 | 4,100 | 0,300 | 0,055 | 3,175 |
| Brasil (267) | 3,280 | 0,129 | 2,890 | 0,780 | 3,022 | 3,538 |
| Bulgaria (2) | 1,403 | 0,025 | 0,000 | 0,000 | 1,353 | 1,453 |
| Canada (10) | 0,470 | 0,344 | 1,502 | | 0,000 | 1,158 |
| Chile (7) | 0,650 | 0,110 | 0,980 | | 0,430 | 0,870 |
| Croacia (67) | 1,480 | 0,080 | 1,880 | 1,040 | 1,320 | 1,640 |
| Eslovenia (1) | 1,190 | 0,344 | 1,780 | 0,600 | 0,502 | 1,878 |
| España (1241) | 1,237 | 0,294 | 9,500 | 0,100 | 0,648 | 1,826 |
| Francia (303) | 1,287 | 0,465 | 7,836 | 0,100 | 0,357 | 2,217 |
| Grecia (98) | 1,302 | 0,055 | 10,000 | 0,720 | 1,193 | 1,412 |
| Hungría (17) | 1,430 | 0,003 | 5,000 | 0,100 | 1,424 | 1,436 |
| Italia (101) | 1,459 | 0,276 | 2,500 | 0,670 | 0,907 | 2,011 |
| Moldavia (2) | 0,825 | 0,015 | 0,000 | 0,000 | 0,796 | 0,854 |
| Portugal (83) | 1,156 | 0,276 | 1,500 | 0,200 | 0,605 | 1,708 |
| R. Cheka (2) | 1,771 | 0,344 | 3,260 | 0,280 | 1,083 | 2,459 |
| Rumania (60) | 0,825 | 0,535 | 3,078 | 0,280 | 0,000 | 1,895 |
| Serbia (8) | 1,610 | 1,020 | 3,650 | 0,400 | 0,000 | 3,650 |
| Sudáfrica (110) | 1,150 | 0,499 | 2,647 | 0,000 | 0,152 | 2,148 |
| Turquía (36) | 0,458 | 0,024 | 1,822 | 0,021 | 0,411 | 0,506 |
| Ucrania (2) | 0,999 | 0,089 | 0,000 | 0,000 | 0,821 | 1,177 |
| Uruguay (1) | 1,470 | 0,344 | 2,200 | 0,740 | 0,782 | 2,158 |
| Europa (35) | 2,700 | 1,700 | 7,300 | 0,500 | 0,000 | 6,100 |
| America (1) | 2,445 | 0,344 | 4,080 | 0,810 | 1,757 | 3,133 |
| De 15 países (1) | 1,678 | 0,344 | 3,020 | 0,335 | 0,990 | 2,366 |
| MUNDO (2674) | 1,361 (0,458-3,28) | 0,344 | 10,000 | 0,000 | 0,673 | 2,049 |

Si centramos nuestra atención en los países con mayor número de muestras disponibles como España (n=1241), Francia (n=303) y Brasil (n=267) apreciamos en localizaciones concretas que en numerosas ocasiones los valores máximos de manganeso, y a veces los medios, superan el límite arbitrario de 2 mg L⁻¹ (Fig 11). En la mayoría de los casos el factor litología justifica estos valores elevados.

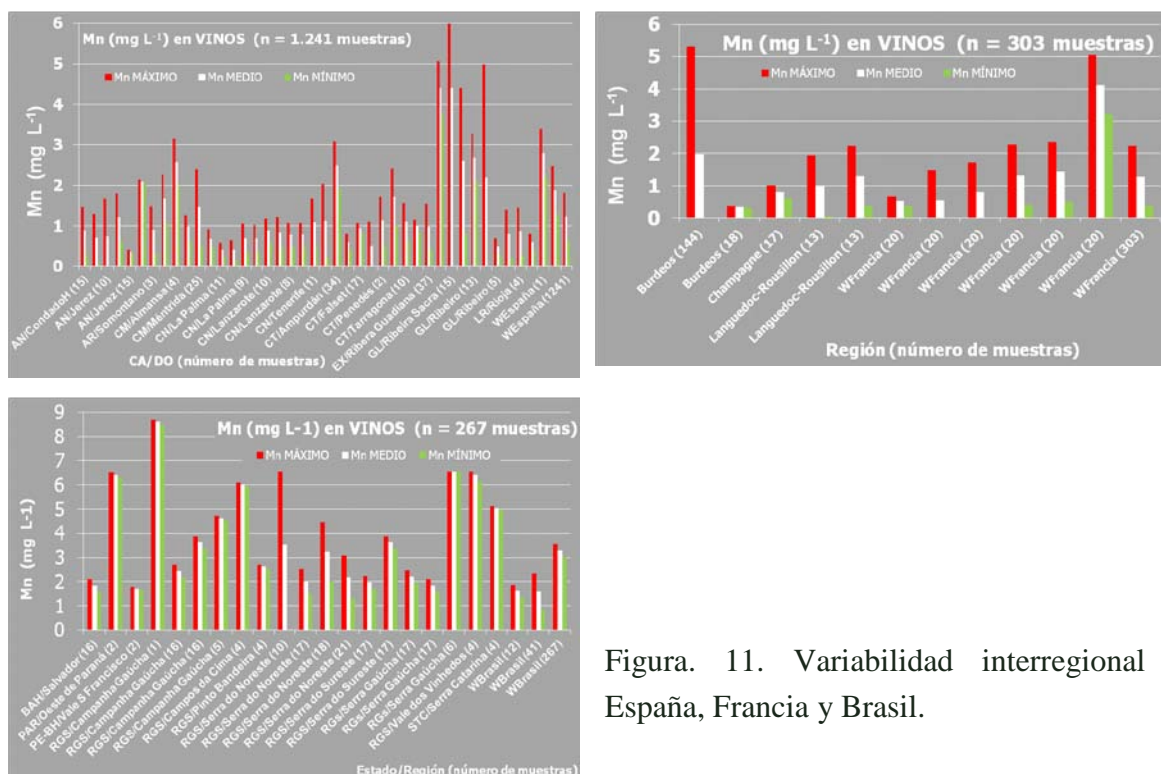


Figura. 11. Variabilidad interregional en España, Francia y Brasil.

En este sentido, en un estudio de treinta y dos vinos no comerciales de Cabernet Sauvignon de la vendimia de 2009 de ocho regiones del sur y noreste de Brasil, Boschetti *et al.* (2013) sugieren que el K, el Mn, el Rb y el Sr son los mejores indicadores para discriminar el origen de los vinos. Los datos de manganeso se obtienen por dos métodos (de resultados similares) y en tres repeticiones con tres mediciones (ver apéndice).

Asimismo, en Rumanía, Geana *et al.* (2013) analizaron sesenta muestras de vinos blancos y tintos. El manganeso junto con otros elementos (Cr, Sr, Ag y Co) fueron utilizados como indicadores de la discriminación entre vinos y suelos de las tres principales regiones productoras de vino de Rumania, sugiriendo una relación entre la composición elemental de la vino y su suelo procedencia (ver apéndice).

También el tipo vinificación y las prácticas vitícolas influyen en el contenido en manganeso (González et al, 1988; Galani- Nikolakaki et al, 2002; Rivero Huguet, 2004). Pohl (2009) sugiere que las mayores cantidades de Mn en los vinos tintos se relaciona con el contacto que mantienen con las partes sólidas de la uva, aunque diferentes tipos de

protección, las prácticas de cultivo, las fumigaciones pesticidas y fungicidas y los aportes fertilizantes sobre planta y fruto, deben ser considerados como una fuente adicional de Mn en el vino que puede dar lugar a alteraciones de su aroma o el contenido de aminoácidos, azúcares y alcohol (Fernández Pereira, 1988).

Stobbaerts *et al.* (1994) analizan por espectrometría de absorción atómica electrotrémica el contenido de manganeso de treinta y cinco diferentes vinos tintos, blancos y rosados producidos en varios países europeos y obtienen una concentración promedio de 2.7 ± 1.7 mg L⁻¹ (rango: 0.5-7.3 mg L⁻¹). Estos autores no observan ninguna diferencia estadísticamente significativa entre los vinos tintos y los blancos, sin embargo, no se explican por qué los vinos de Beaujolais tintos revelan significativamente ($p < 0.01$) un mayor contenido de manganeso.

Cabrera-Vique *et al.* (2000) determinaron el contenido de manganeso en un total de ochenta muestras de vinos de diferentes regiones de Francia y en diferentes años de cosecha y afirman que para un viñedo y bodega dados, existen variaciones del contenido de manganeso durante el período de conservación. Las concentraciones de Mn variaron desde 0,435 hasta 7,836 mg L⁻¹ en vino tinto, 0,674-2,203 mg L⁻¹ en vino blanco, 0,844 a 1,805 mg L⁻¹ en vino rosado y 0,358 hasta 0,733 mg L⁻¹ en champán.

8. Conclusiones específicas

- Origen y calidad de la información:
 - La revisión bibliográfica **no pretende ser exhaustiva** y por lo tanto las conclusiones deben tomarse sólo **como provisionales**
 - Se han consultado publicaciones (preferentemente posteriores a 1995) relacionadas con el Mn que tratan aspectos del suelo, de la planta y de los diferentes productos (semillas, uva, mosto, vino...) y otras relacionadas fundamentalmente con la metodología analítica del Mn.
 - Con ellas se han obtenido **datos analíticos de Mn** de las muestras siguientes:
 - De suelo: **4.205** muestras DTPA
 - De planta: hojas, limbos, pecíolos (sin determinar)
 - De vino: **2.674** muestras de **25** países
 - De productos: uvas (más de **233**); semillas (más de **23**)...
 - De los alimentos: hay mucha información sobre **Se, As y Hg** y menos sobre **Co, I, Mn, Fe, Zn, Cu y Mo**
 - La información está muy dispersa y en general es sesgada. En las referencias existen muchos datos pero están muy **focalizados** hacia objetivos concretos y la mayoría **sin georreferenciar**:
 - **Suelos** ► Fertilización y Enmiendas, Contaminación, Residuos,
 - **Plantas** ► Abonado Foliar (carencias y daños)
 - **Uvas y subproductos** ► Calidad, aprovechamiento de residuos (escasos)
 - **Mostos y Vinos** ► Elaboración; Salud (dieta); Asignación de vinos a zonas-Zonificación; Fraudes...
 - Faltan datos relacionados directamente con la cuestión
- El manganeso en la dieta
 - **Deficiencia:**
 - el **intervalo de concentración** (desde el nivel de deficiencia hasta el nivel tóxico) es **muy pequeño**: métodos de análisis necesariamente precisos y exactos.
 - el Mn **no se absorbe fácilmente**, pero su **deficiencia rara vez se ha documentado** en los seres humanos
 - **< 0,11 mg d⁻¹** de Mn para un adulto [*Directiva de la UE 2008/100/CE en Kalanquin et al. (2013)*]
 - **Exceso:**
 - en **concentraciones elevadas** es tóxico
 - **Ingesta :**
 - para el Mn es de **2-3 mg d⁻¹**; **5 mg d⁻¹** (*Lenntech, 1998*); **3-10 mg d⁻¹** (*Balch & Balch, 2000*); La **ingesta** típica es de **5.4 a 12.4 mg d⁻¹**
 - En los EEUU, el **Mn el valor de ingesta recomendado (Adequate Intake, AI)** es **2.3 (hombres)/ 1.8 (mujeres) mg d⁻¹** [*DRI de Food and Nutrition Board (2000, 2001)*]
 - en países desarrollados la **dieta proporciona suficientes** cantidades de Mn
 - En Francia el aporte de Mn del vino a la dieta es de **0,281 mg d⁻¹** (Cabrera-Vique et al., 2000)
 - **Medio de ingesta:**
 - Consumo (**principal** vía de ingesta de Mn)
 - por exposición y por inhalación
- El manganeso en el suelo
 - El problema del Mn **existe y es importante** aunque posiblemente esté geográficamente **localizado** en determinadas regiones y subregiones
 - El Mn Total **no es indicativo** de su disponibilidad para la planta
 - El rango de valores **medios DTPA** (disponible: **4.205** muestras) en suelos vitícolas es muy variable:
 - **MEDIAS (14,8-557,4); EXTREMOS (0,0-5.443,0)** en mg L⁻¹
 - Los valores máximos afectan a la planta por exceso (**toxicidad**) y los mínimos por defecto (**carencia**)
 - Hay muchas referencias sobre metodología analítica y pocas sobre la calibrado de métodos ► Es necesario **CONSENSUAR Y CALIBRAR LOS MÉTODOS** de Análisis para obtener resultados comparables

- Es necesario **GEORREFERENCIAR** los datos para controlar las fuentes y la movilización del Mn
- Las **prácticas de manejo** que afectan al pH, Eh, actividad de los microorganismos, MO, nivel y al tipo de nutrientes (Fe, P, Cu, Zn), sales neutras, abonos acidificantes añadidos o extraídos, T y Humedad, determinadas texturas (baja CIC).
- **En concreto:**
 - Encalado *excesivo* (sobreenalado)
 - Fertilización
 - Tratamientos
 - Enmiendas orgánicas
 - Riego (dosis y calidad de agua)
 - Contaminación (Mn, ácida...)
 - Cubiertas vegetales (Plantas ferroeficientes)
 - Laboreo (compactación)
 - Drenaje (aireación)
- **No se conocen estudios integrados** que impliquen a todos los factores:
Suelo ► Planta ► Uva ► Mosto ► Vino
- El manganeso en la planta
 - Es imprescindible el **manejo cuidadoso** de la planta.
 - Su **estado**, y por lo tanto la calidad del producto, está relacionado con una **correcta alimentación de Mn**
 - El posible **consumo de lujo** puede explicar la enorme variabilidad (mg kg^{-1}):
MEDIA (21,8-313,4); MÁX (569,7); MÍN (8,7)
 - **Precauciones** específicas a considerar:
 - Abonado foliar con Mn (dosis y momento de aplicación)
 - Tratamientos pesticidas (p.e. Mancoceb)
 - Fertilizantes (sinergias y antagonismos)
 - Enmiendas calizas y orgánicas
 - Cubiertas vegetales
 - Riego (calidad de agua)
- El manganeso en el producto
 - Los restos de la planta llevan una importante carga de Mn: es necesario un **control escrupuloso**.
 - En vinos, las concentraciones de Mn están relacionadas :
 - **Con la zona de producción**
 - **Refleja las propiedades del suelo** (*Interesse et al., 1984; González et al., 1988; Galani-Nikolakaki et al., 2002; Rivero Huguet, 2004;...*)
 - **Con las prácticas vitícolas:** prácticas de cultivo, fumigaciones de pesticidas y plaguicidas, aportes fertilizantes sobre suelo, planta y fruto (*Fernández Pereira, 1988*)
 - **Con las prácticas enológicas** (p.e. control del Mn en el CODEX para las bentonitas)
 - **Con los diferentes tipos de protección**
- El manganeso en el vino
 - Se analiza en demasiado pocas ocasiones porque se considera que no tiene **apenas consecuencias** organolépticas o tecnológicas.
 - Los intervalos propuestos sobre valores medios pueden ser aceptables con matices:
 - entre **0,1 y 5,5** mg L^{-1} (*Pohl, 2007; Pyrzynska, 2004*);
 - entre **0,5 y 5** mgL^{-1} (*OIV, 2014*)
 - entre **0,5 y 3,5** mg L^{-1} (*Kalanquin et al., 2013; OIV, 2014*).
 - en **esta revisión (2.674** muestras de **25** países):
 - Valor Medio: **1,361** mg L^{-1}
 - Intervalo Medio: **0,458 – 3,280** mg L^{-1}
 - Intervalo ABSOLUTO: **0,021-10,000** mg L^{-1}
 - Los valores máximos afectan a la **Ingesta** y pueden influir en la **salud** ► Parece conveniente valorar la necesidad de una **limitación máxima**
 - Para el vino existe un límite arbitrario utilizado por **China** de **2 mg L⁻¹**
 - Es necesario disponer de nuevos datos
 - Es necesario **georreferenciar** los datos para controlar las fuentes y la movilización del Mn

9. Conclusiones generales y propuestas

- ✓ El problema del Mn existe y es importante ► **MBP**
- ✓ Los valores máximos pueden afectar a la salud ► Parece conveniente valorar la necesidad de una limitación máxima
- ✓ Manual de Buenas Prácticas (MBP) sobre el uso del Mn para:
 - El manejo escrupuloso del suelo
 - El manejo cuidadoso de la planta
 - El uso y aprovechamiento escrupuloso de los residuos
 - La elaboración de vino
- ✓ Es necesario uniformizar métodos y calibrar análisis tanto en suelo como en la planta y vino
- ✓ El Sería NECESARIO y URGENTE plantear ESTUDIOS INTEGRADOS:
Suelo ► Planta ► Uva ► Mosto ► Vino

10. Bibliografía consultada

1. Abbasi, S.A. 1988. Synergistic extraction and atomic absorption spectrometric determination of manganese in environmental samples using N-p-aminophenyl-2-furyl-acrylohydroxamic acid and trioctylmethyl ammonium cation. *Anal. Lett.* 2: 1935–1944.
2. Abreu, C.A., Abreu, M.F., Soares, L. H. & Andrade, J.C. 1997. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant.*, 1-11, 28,
3. Adams, F. 1965. Manganese. In C.A. Black *et al.*, editors, *Methods of soil analysis. Part 2. Agron. Monogr.* 9. ASA, Madison, WI. p. 1011–1018.
4. Adams, L.F. & Ghiorse, W.C. 1988. Oxidation state of Mn in the Mn oxide produced by *Leptothrix discophora* SS-1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52:2073–2076.
5. Adriano, D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag. New York, NY.
6. Akis, I.M., Oz, S., Atakol, A., Yilmaz, N., Anli, R.E. & Atakol, O. 2014. Investigation of heavy metal concentrations in some Turkish wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33: 105-110.
7. Alloway, B.J. 1995. Heavy metals in soils. London: Blackie Academic & Professional, 368p.
8. Alori, E. & Fawole, O. 2012. Phytoremediation of Soils Contaminated with Aluminium and Manganese by Two Arbuscular Mycorrhizal Fungi. *Journal of Agricultural Science*, 4, 8: 246-252.
9. Almeida, C. M., Vasconcelos, M. T., Barbaste, M. & Medina, B. 2002. ICP-MS multielement analysis of wine samples- a comparative study of the methodologies used in two laboratories. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374: 314–322.
10. Alvarez, M., Moreno, I. M., Jos, A., Cameán, A. M. & González, A. G. 2007. Differentiation of two ‘Andalusian DOfin’ wines according to their metal content ICP -OES by using supervised pattern recognition methods. *Microchemical Journal*, 87: 72-76.
11. Alvarez, M., Moreno, I. M., Jos, A., Cameán, A. M. & González, A. G. 2007. Study of mineral profile of Montilla-Moriles “fino” wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 5: 391–395
12. Alvarez, M., Moreno, I. M., Pichardo, S., Cameán, A. M. & González, A. G. 2012. Mineral profile of “fino” wines using inductively coupled plasma optical emission spectrometry methods. *Food Chemistry*, 135, 1: 309–313
13. Amonette, J.E., F.A. Khan, H. Gan, J.W. Stucki, and A.D. Scott. 1994. Quantitative oxidation-state analysis of soils. In: J.E. Amonette and L.W. Zelazny (Ed). *Quantitative methods in soil mineralogy*, SSSA miscellaneous publication, SSSA, Madison, WI. p. 83–113AOCC. 2001. *Viticulture Raisonnée: Guide pratique*. Comité Interprofessionnel du Vin de Champagne AOC CHAMPAGNE. 208pp.
14. Arozarena, I., Casp, A., Remedios, M., & Navarro, M. 2000. Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1909–1917.
15. Arrouays D, Jolivet C, Boulonne L, Bodineau G, Ratié C. & Saby N. 2003. Le Réseau de Mesures de la Qualité des Sols (RMQS) de France. *Étude et Gestion des Sols*; 10: 241–50.
16. Aschner, M., 2000. Manganese: brain transport and emerging research needs. *Environ. Health Perspect.* 108 (Suppl. 3), 429–432.
17. Aydin, I., Yuksel, U., Guzel, R., Ziyadanogullari, B., & Aydin, F. 2010. Determination of trace elements in Turkish wines by ICP-OES and HG-ICP-OES. *Atomic Spectroscopy*, 31: 67-71.
18. Balch, P. A. & Balch, J. F. 2000. *Prescription for Nutritional Healing*. 3rd Edition. Avery, New York.
19. Barber, S.A. 1984. *Soil Nutrient Bioavailability: a mechanistic approach*. John Wiley & Sons. Inc. 398pp.
20. Bargar, J.R., Tebo, B.M. & Villinski, J.E. 2000. In situ characterization of Mn (II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:2775-2778.
21. Bargar, J.R., Fuller, C.C. Marcus, M.A. Brearley, A.J. De la Rosa, M.P. Webb, S.M. & Caldwell. W.A. 2009. Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73:889–910.
22. Baxter, J.M., Crews, H.M., Dennis, M.J. Goodall, I. & Anderson, D. 1997. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chemistry*, 60: 443-450
23. Bazon, I., Bakic, H. & Romic, M. 2013. Soil geochemistry as a component of terroir of the Wine-growing Sataion Jazbina, Zagreb. *Agric. Conspec. Sci*, 78, 2: 95-106.
24. Bertoldi, D., Larcher, R., Bertamini, M., Otto, S., Concheri, G. & Nicolini, G. 2011. Accumulation and distribution pattern of macro-and microelements and trace elements in *Vitis vinifera* L. cv. chardonnay berries. *J Agric Food Chem*, 59: 7224-7236.

25. Beyer, W.F. & Fridovich, I. 1988. An ultrasensitive colorimetric assay for manganese. *Anal. Biochem.* 170:512–519.
26. Biddle, V.L. & Wehry, E.L. 1978. Fluorometric determination of manganese (II) via catalyzed enzymatic oxidation of 2,3-diketogulonate. *Anal. Chem.* 50:867–870.
27. Bilinski, H., Giovanoli, R., Usui, A. & Hanžel, D. 2002. Characterization of Mn oxides in cemented streambed crusts from Pinal Creek, Arizona U.S.A., and in hot-spring deposits from Yunō-Taki Falls, Hokkaido, Japan. *Am. Min.* 87:580–591.
28. Bin Du, F.M. & Li, F.Y. 2012. Measurement and Analysis of Mineral Components in Grape Wine by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer. *Advance Journal of Food Science and Technology* 4, 5: 277-280.
29. Bolchetti, W., Rampazzo, R.T., Dessuy, M.B., Vale, M.G.R., Oliveira, A., Hertz, P., Manfroi, V., Celso, P.G. & Ferrão, M.F. 2013. Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame. *Talanta*, 111: 147–155
30. Boonfueng, T., Axe, L. & Xu, Y. 2005. Properties and structure of manganese oxide-coated clay. *J. Colloid Interf. Sci.* 281:80–92.
31. Borges, A., Fernandez, M., Pérez, J.F. & Borges, A.A. 1994. Available micronutrients in agricultural soils of Tererife (Carary Islands). II: Iron and manganese. *Agrochimica*, 38, 5-6: 364-373.
32. Boyles, F.W. & Lindsay, W.L. 1986. Manganese phosphate equilibrium relationships in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 588-593.
33. Bromfield, S.M. 1958. The properties of a biologically formed manganese oxide, its availability to oats and its solution by root washings. *Plant Soil* 9:325–337.
34. Brouder, S.M., Bongen, A.S., Eck, K. J. & Hawkins, S.E. 2003. Manganese deficiencies in Indiana Soils. *Agronomy guide. AY-276-W.* Purdue University Cooperative Extension Service.
35. Bukovcan, R., Kubanovic, V., Banovic, M. Vahcic, N. & Gasparec, L. 2007. Determination of selected metallic ions Croatian white wines by ICP-Oes Method.
36. Buckman, H. O. & Brady, N.C. 1991. *Naturaleza y propiedades de los suelos.* UTEHA Grupo Noriega Ed. México, DF, 590pp.
37. Butu, A. W. & Iguisi, E.O. 2013. Heavy metal concentration in soil and sediment along river Kubanni Zaria, Nigeria, *Comprehensive J. of Environmental and Earth Sciences*, 2, 2: 26-34
38. Cabrera-Vique, C., Teissedre, P. L., Cabanis, M. T. & Cabanis J. C. 2000. Manganese determination in Grapes and Wines from Different Regions of France. *Am. J. Enol. Vitic.*, 51, 2: 103-107
39. Cacho, J., Castell, J.E., Esteban, A., Laguna, B. & Sagrista, N. 1995. Iron, Copper, and Manganese influence on wine oxidation. *Am. J. Enol. Viticul*, 43: 380-384.
40. Cameán, A.M., Moreno, I., López-Artiguez, Repetio, M. & González, A.G. 2001. Differentiation of Spanish brandies according to their metal content. *Talanta*, 54, 1: 53–59
41. Campbell, J.A. & Strother, S. 1996. Xilem exudates concentrations of cofactor nutrients in grapevine are correlated with exudation rate. *J. of Plant Nutrition*, 19, 6: 867-879. (Pub on line 21-11-2008)
42. Carvalho, M. L., Barreiros, M. A., Costa, M. M., Ramos, M. T. & Marques, M. I. 1998. Study of heavy metals in Madeira wine by total reflection XRF analysis. *X-Ray Spectrometry*, 25: 29–32.
43. Castiñeira, M. M., Brandt, R., Jakubowski, N. & Andersson, J. T. 2004. Changes of the metal composition in German white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 2953–2961.
44. Cerrato, J.M., Hochella, M.F., Knocke, W.R. Dietrich, A.M. & Cromer, T.F. 2010. Use of XPS to identify the oxidation state of Mn in solid surfaces of filtration media oxide samples from drinking water treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 44:5881–5886.
45. Chalmin, E., Farges, F. & Brown, G.E. 2009. A pre-edge analysis of Mn K-edge XANES spectra to help determine the speciation of Mn in minerals and glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 157:111–126.
46. Chapnick, S.D., Moore, W.S. & Neelson, K.H. 1982. Microbially mediated manganese oxidation in a freshwater lake. *Limnol. Oceanogr.* 27:1004–1014.
47. Chaudhary, M. & Narwal, R.P. 2004. Micronutrient Status of Soil and Response to Long-term Application of Farmyard Manure (FYM). *Micronutrients in South and South East Asia. Session 3 – Soil Nutrient Management*, 79-86
48. Chen, M., & Ma, L.Q. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 65:491–499.
49. Coetzee, P. & Augustyn, O. 2014. Classification of South African vines according to geographical origin using multi-element chemical analysis. *Wynboer.* University of Johannesburg.
50. Čoga, L., Slunjski, S., Herak Čustić, M., Petek, M., Biško, A. & Šuste, M. 2009. Ratios Between Leaf Mn Concentration and Mn Concentration in Must and Pomace of GrapeVine (*Vitis vinifera* L.). *Proceedings of the 10th Conference in the ICOBTE Series / M.T. Alarcon, G. Pierzynski & E. Lombi*

- (ed) Chihuahua: Centro de Investigacion en Materiales Avanzados, S.C. ; International Society of Trace Element Biogeochemistry, 186-187.
51. Conde, J.E., Estevez, Rodriguez, J.J., García, F.J. & Pérez, J.P. 2002. Characterization of bottled wines from the Tenerife Island (Spain) by their metal ion concentration. *Italian J. of Food Science*, 14: 375-388.
 52. Cozzolino, D., Kwiatkowski, M.J., Damberg, R.G., Cynkar, W.U., Janik, L.J., Skouroumounis, G. & Gishen, M. 2008. Analysis of elements in wine using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. *Talanta* 74: 711-716
 53. Cozzolino, D., Cynkar, W., Shah, N. & Smith, P. 2011. Quantitative analysis of minerals and electric conductivity of red grape homogenates by near infrared reflectance spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 77: 81-85.
 54. Coulter, B.S. & Lalor, S. (Ed). 2008. Major and micro nutrient advice for productive agricultural crops. 3rd Edition. Teagasc, Oak Park, Co Carlow. 116pp
 55. Curtin, D., Ryan, J. & Chaudry, R.A. 1980. Manganese adsorption and desorption in calcareous Lebanese soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 44:947-950.
 56. D'Amore, D.V., Stewart, S.R. & Huddleston, J.H. 2004. Saturation, reduction, and the formation of iron-manganese concretions in the Jackson-Frazier wetland, Oregon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68:1012-1022.
 57. Dafonte, J., Ulloa, M., Paz, J., Machado, G. & Vital, E. 2010. Mapping of soil micronutrients in a European Atlantic agricultural landscape using ordinary kriging and indicator approach. *Bragantia*, Campinas, 69:175-186
 58. Danzer, K., De la Calle-García, D., Thiel, G. & Reichenbacher, M. 1999. Classification of wine samples according to origin and grape varieties on the basis of inorganic and organic trace analyses. *American Laboratory*, 31: 26-34.
 59. Davis, J.G. 1996. Soil pH and magnesium effects on manganese toxicity in peanuts. *Journal of Plant Nutrition*. 19:535-550.
 60. Davis, C.D. & Greger, J.L., 1992. Longitudinal changes of manganese-dependent superoxide dismutase and other indexes of manganese and iron status in women. *Am. J. Clin. Nutr.* 55, 747-752.
 61. Delfino, J.J., & Lee, G.F. 1968. Chemistry of manganese in lake-Mendota, *Environ. Sci. Technol.* 2:1094-1100.
 62. Diata, J.B. 2008. Mutual Cu, Fe and Mn solubility control under differentiated soil moisture status. *J. Elementol.* 13, 4: 473-489
 63. Dixon, J. B. & Skinner, H.C.W. 1992. Manganese Minerals in Surface Environments," in *Biomineralization Processes of Fe and Mn*. *Catena*, 21: 31-50.
 64. Domagala, I. & Gastol, M. 2013. Effect of nitrogen fertilization on the content of trace elements in cv. Bianca grapevine (*Vitis sp.*). *J. Elem. S.* 59-53.
 65. Doncheva, S., Poschenrieder, C., Stoyanova, Z., Georgieva, K., Velichkova, M., & Barceló, J. 2009. Silicon amelioration of manganese toxicity in Mn-sensitive and Mn-tolerant maize varieties. *Envir. Exp. Bot.* 65: 189-197.
 66. Dou, C.M., Fu, X.P., Chen, X.C., Shi, J.Y. & Chen, Y.X., 2009. Accumulation and detoxification of manganese in hyperaccumulator *Phytolacca americana*. *Plant Biol.* 11: 664-670.
 67. Duangpatra, P, Sims, J. L. & Ellis, J. H. 1979. Estimating plant available manganese in selected Kentucky soil. *Soil Sci.* 127:35-40.
 68. Dutra, S.V., Adami, L. Marcon, A.R., Carnieli, G. Roani, C. Spineli, F., Leonardelli, S. Munaro, D. & Vanderlinde, R. 2010. Determination of geographical origin of Brazilian wines using joint isotopic and mineral elements. *Bull OIV* 83, 953-955: 345-353.
 69. Dutra, S.V. 2011. Análisis isotópicas e elementos minerais na determinação da origem geográfica de vinhos brasileiros. *Teiss PG, CRB* 10/1683.
 70. Ebinger, M.H. & Schulze, D.G. 1989. Mn-substituted goethite and Fe-substituted groutite synthesized at acid pH. *Clays Clay Miner.* 37:151-156.
 71. Ebinger, M.H. & Schulze, D.G. 1990. The influence of pH on the synthesis of mixed Fe-Mn oxide minerals. *Clay Miner.* 25:507-518.
 72. El-Taher, A., Ibraheem, A.A. & Abdelkawy, S. 2013. Elemental analysis of marble used in Saudi Arabia by different nuclear analytical techniques. *Appl. Radiat. Isot.* 73:17-20.
 73. Eschnauer, *et al.* 1988. Micro-Elements analysis in Wine and grapes. *Modern Methods of Plant Analysis*, 6: 67-91.
 74. Espinosa, A.J.F., Ternero-Rodríguez, M., Barragan, F.J., & Jimenez-Sanchez, J.C. 2001. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmos. Environ.* 35:2595-2601.

75. Etievant, P., Pascal, S., Bouvier, J. C., Symonds, P. & Bertrand, A. 1988. Varietal and geographic classification of French red wines in terms of elements, amino acids and aromatic alcohols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 45: 25–41.
76. Fabiani, M.P., Toro, M.E., Vázquez, F. Diaz, M.P. & Wunderlin, A. 2009. Differential absorption of metals from soil diverse vine varieties from the valley of Tulum (Argentina): consequences to evaluate wine provenance. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 16: 7409-7416.
77. Fardous, A., Ahmad, K., Gondal, S. Khan, Z.I., Ejaz, A. & Valeem, E.E. 2011. Assessment iron, cobalt and manganese in soil and forage: a case study at a rural livestock farm in Sargodha, Pakistan Pak. *J. Bot.*, 43, 3: 1463-1465.
78. Feng, X.H., Zhu, M. Ginder-Vogel, M. Ni, C., Parikh, S.J. & Sparks, D.L. 2010. Formation of nano-crystalline todorokite from biogenic Mn oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74:3232–3245.
79. Fernandez, C. 1988. The importance of metallic elements in wine. A literature survey. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung A*, 186, 4: 295–300.
80. Ferreira, S.G.L, Souza, A.S., Brandao, S.C., Ferreira, H.S., Santos, W.N.L., Pimentel, M.F. & Vale, M.G.R. 2008. Direct determination of iron and manganese in wine using the reference element technique and fast sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 74: 699–702
81. Fiket, Ž., Mikac, N. & Kniewald, G. 2010. Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chem.*
82. FOREGS 2008. Geochemical Atlas of Europe. <<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/>> (Acceso 19-02-2014).
83. Fournier, J.B., Hirsch, O. & Martin, G.J. 1998. Intérêt de nalyse élémentaire des produits viticoles: dosage de vingt-cinq éléments par spectométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage induit. *Analisis*, 26: 28-32.
84. Fraga, C.G. 2005. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular Aspects of Medicine*, 26: 235–244.
85. Fregoni, M. 1981 *Nutrizione e fertilizzazione della vite*. Edagricole. 418pp: 43-45
86. Frías, S., Pérez-Trujillo, J. P., Peña, E. M. & Conde, J. E. 2001. Classification and differentiation of bottled sweet wines of Canary Islands (Spain) by their metallic content. *European Food Research and Technology*, 213: 145–149.
87. Frías, S., Conde, J.E., Rodríguez-Bencomo, J.J., García- Montelongo, F. & Pérez-Trujillo, J. 2003. Classification of commercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometric techniques using metallic contents. *Talanta*, 59: 335-344.
88. Friedl, G., Wehrli, B. & Manceau, A. 1997. Solid phases in the cycling of manganese in eutrophic lakes: New insights from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61:275–290.
89. Galani-Nikolakaki, S., Kallithrakas-Kontos, N., & Katsanos, A. A. 2002. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of the Total Environment*, 285, 1–3: 155–163.
90. Galgano, F., Favati, F., Caruso, M., Scarpa, T. & Palma, A. 2008. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT- Food Science and Technology*, 41: 1808–1815.
91. Gambrell, R.P. & Patrick, W.H. 1982. Manganese. In: A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney, editors, *Methods of soil analysis*. Part 2. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. p. 313–322
92. García-Rodríguez, G., Hernández, D., Soler, F. & Pérez, M. 2011. Characterization of Ribera de Guadiana and Méntrida Spanish red wines by chomometric techniques base on their mineral contents. *J. of Food and Nutrition Research*, 50, 1: 41-49.
93. Gauthreaux, K., Hardaway, C. Falgoust, T. Noble, C.O. Sneddon, J. Beck, M.J. & Beck, J.N. 2001. Manganese species migration in soil at the Sabine National Wildlife Refuge, Louisiana. *J. Environ. Monit.* 3:487–492
94. Geana, I., Iordache, A., Ionete, R., Marinescu, A., Ranca, A. & Culea, M. 2013. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry* 138: 1125–1134.
95. Ghiorse, W.C. 1984. Bacterial Transformations of manganese in wetland environments. In: C.A. Reddy & King, M.J. (Ed). *Current Perspectives in Microbial Ecology*. American Society of Microbiology, Washington D.C., p. 615–622.
96. Godo, G. H. & Reisenauer, H. M. 1980. Plant effects on soil manganese availability. *Soil Sci. Soco Amer. J.* 44:993-995.
97. Golden, D.C., Chen, C.C. & Dixon, J.B. 1987. Transformation of birnessite to busserite, todorokite, and manganite under mild hydrothermal treatment. *Clays Clay Miner.*, 35: 271–280.
98. Gómez-Miguel, V. & Sotés, V. 1992-2014: Delimitación de zonas vitícolas en la DO Ribera del Duero, en la DO Ca Rioja, en la DO Rueda, en la D.O. Toro, en la D.O. Bierzo, en la DO Somontano, en la

- DO Ribera del Guadiana, en la DO Cigales, en la DO Arribes, en la DO Almansa, en la RD Douro y en la DO Campo de Borja. ETSIA. Universidad Politécnica de Madrid.
99. Gonzalez, M. J., Martinez, C. M., & Aguilar, M. V. 1988. Determination of Fe, Cu, Zn, Mn, and Pb in D.O.C. Mentrída wines. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung A*, 187.4: 325–329.
 100. Gonzalez-Larraina, M., González, A., & Medina, B. 1987. Les ions métalliques dans le différenciation des vins rouges des trois régions d'Appellation d'Origine Rioja. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 21: 127–140.
 101. Goodman, B.A. 1980. Mössbauer spectroscopy. In: J.W. Stucki and W.L. Banwart, editors, *Advanced Chemical Methods in Soil and Clay Mineral Research*. Reidel, Dordrecht, 505 Boston. p. 1–92.
 102. Graham, R.D., Hannam, R.J. & Uren, N.C. 1988. Manganese in soils and plants. *Proceedings of the International Symposium on "Manganese in Soils and Plants"* held at the Waite Agricultural Research Institute, the University of Adelaide, Glen Osmond, South Australia, August.22-26, 1988. Kluwer Academic, Pub. Dordrecht, Netherlands 344 pp.
 103. Grangeon, S., Lanson, B. Miyata, N. Tani, Y. & Manceau, A. 2010. Structure of anocrystalline phyllo-manganates produced by freshwater fungi. *Am. Min.* 95:1608–1616.
 104. Greene, A.C. & Madgwick, J.C. 1988. Heterotrophic manganese-oxidizing bacteria from Groote Eylandt, Australia. *Geomicrobiol. J.* 6:119–127.
 105. Gremaud, G., Quaille, S. & Piantini, U. 2004. Characterization of Swiss vineyard using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *Eur. Food Res. Tech.*, 219: 97-104.
 106. Grill, E.V. 1982. Kinetic and thermodynamic factors controlling manganese concentrations in oceanic waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46:2435–2446.
 107. Grützmán, S., Sidinei, S., Vanderlinde, Rosier, R.J.P. & Bordignon-Luiz, M.T. 2013. Brazilian fortified wines: Chemical composition, chromatic properties and antioxidant activity. *Food Research International*, 53: 164-173.
 108. Guerrero, M., Herece, C., Cameán, A.M., Troncoso, A.M. & González, G. 1997. Multivariate characterization of wine vinegars from the south of Spain according to their metallic content. *Talanta*, 45, 2: 379–386
 109. Guest, C.A., Schulze, D.G. Thompson, I.A. & Huber, D.M. 2002. Correlating manganese X-ray absorption near-edge structure spectra with extractable soil manganese. *Soil Sci. Soc. 518 Am. J.* 66:1172–1181.
 110. Gupta, U.C. & Gupta, S. C. 2014. Sources and Deficiency Diseases of Mineral Nutrients in Human Health and Nutrition: A Review. *Pedosphere* 24(1): 13–38
 111. Hallberg, K.B. & Johnson, D.B. 2005. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Sci. Total Environ.* 338:115–124
 112. Halstead, E. H. & Barber, S.A. 1968. Manganese uptake attributed to diffusion from soil. *Soil Sci. Soco Amer. Proc.* 32:540-542.
 113. Havlin, J.L., Beaton, J.D., Tisdale, S.L. & Nelson, W.L. 2005. *Soil fertility and fertilizers an introduction to nutrient management*. 7th Edition. 515 p. Pearson/Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ.
 114. Heintz, S. G. & Mann, P J. G. 1951. A study of various fractions of the manganese of neutral and alkaline soils. *J. Soil Sci.* 2:234-242.
 115. Hem, J.D. 1981. Rates of manganese oxidation in aqueous systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45:1369–1374.
 116. Hem, J.D. & Lind, C.J. 1983. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41:2037–2046.
 117. Herndom, E.M. & Brantley, S.L. 2011. Movement of manganese contamination through the Critical Zone. *Applied Geochemistry*, 26: 40–43.
 118. Herrero-Latorre, C. & Medina, B. 1990. Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Es-pagne. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 24: 147–156.
 119. Hettipathirana, T. 2011. Determination of metals in soils using the 4100 MP-AES, Australia, PN 5990-8914EN.
 120. Hodges, S.C. 2010. *Soil Fertility Basics*. Soil Science Extension, North Carolina State Univ.
 121. Huang, G. S., Zhang, J., Liu, Y., Jihong, J. & Wang, J. 2010. Bistribution and mobility of heavy metals in soil of sewage irrigation area in Pearl River Delta, China. *Int. Conf on Digital Manufacturing & Automation*, 2010, IEEE Computer Society, 569-572 ISO/WHO/EPA
 122. Iglesias, M., Besalu, E., & Antico, E. 2007. Internal standardization atomic spectrometry and geographical pattern recognition techniques for the multielement analysis and classification of Catalanian red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 219–225.

123. Interesse, F. S., Lamparelli, F., & Alloggio, V. 1984. Mineral contents of some southern Italian wines. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung A*, 178, 4: 272–278.
124. Interesse, F.S., D'Avella, G., Alloggio, V. & Lamparelli, F. 1985. Mineral contents of some Southern Italian wines. Springer Verlag, 181: 470-474.
125. Interesse, F.S., Lawparelli, F. & Alloggio, V. 1994. Mineral contents of some southern Italian wines. *Z. Lebensm Unters Forsch*, 178: 271-278.
126. Ivanova-Petropulos, I., Wiltsche, I., Stafilov, T., Stefova, M., Motter, H. & Lankmayr, E. 2013. Multielement analysis of Macedonian wines by inductively coupled Plasma–mass spectrometry (icp-ms) and inductively coupled Plasma–optical emission spectrometry (icp-oes) for their classification. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32, 2: 265–281.
127. Jaarsveld, F. & Jolly, N. 2011. Metals in wine and other alcoholic beverages. (Acceso on line 14/3/2014).
128. Johnson, D. & Chiswell, B. 1993. A new method for the evaluation of the oxidizing equivalent of manganese in surface freshwaters. *Talanta* 40:533–540.
129. Jos, A., Moreno, I., González, A. G., Repetto, G. & Cameán, A. M. 2004. Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. *Talanta*, 63: 377–382.
130. Junta, J.L. & Hochella, M.F. 1994. Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:4985–4999.
131. Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton
132. Kabede, F. & Yamoah, C. 2009. Soil Fertility Status and Numass Fertilizer Recommendation of Typic Haplusterts in the Northern Highlands of Ethiopia. *World Applied Sciences Journal* 6, 11: 1473-1480
133. Kalanquin, D., Coste, M., Paricaud, T. Dubernet, M., Fil, J., Fourment, J.D., Prabonnaud, S. & Thomas, G. 2013. Le manganèse dans les vins, origine et teneurs. *Revue des Oenologues*, 149: 33-35
134. Katona, R., Abranko, L. & Stefanka, Zs. 2012. Comparison of sample preparation techniques for multielemental analysis of wine samples by ICP-MS. *Acta Alimentaria*, 41, 1: 83-91.
135. Katyal, J.C. & Randhawa, N.S. 1986. *Micronutrientes*. FAO Boletín N° 7.93pp.
136. Kessick, M.A. & Morgan, J.J. 1975. Mechanism of autoxidation of manganese in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 9:157–159. 533
137. Khan, Z.I., Hussain; A., Ashraf, M. Yasin, M. & Rahman, Z. 2005. Seasonal Variation in Manganese Status of Soil, Dietary Components and Grazing Goats. *Pak. J. Life Soc. Sci.*, 2, 1: 9-15
138. Kirk, G. 2004. The biogeochemistry of submerged soils. John Wiley & Sons, Chicester, UK. p. 534 290.
139. Kment, P., Mihaljevič, M. & Ettler, V. 2005 Differentiation of Czech wines using multielement Composition: a comparison with vineyard soil. *Food Chem*, 91: 157–165
140. Kostka, J., Luther, G.W. & Nealson, K.H. 1995. Chemical and biological reduction of Mn (III) - pyrophosphate complexes: Potential importance of dissolved Mn (III) as an environmental oxidant. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:885–894.
141. Kordlaghari, K.P., Salehi, A. & Panahi, M. 2013. Metals concentration of soil irrigated with treated municipal wastewater effluent (TMWE) of Yasouj. *Annals of Biological Research*, 4, 12: 115-122
142. Kraushopf, K.B. 1972. Geochemistry of micronutrients. In: J.J. Mortvent *et al.* (Ed) Soil Science Society of America, Madison, 7-40.
143. Kristl, J., Veber, M. & Slekovec, M. 2003. The contents of Cu, Mn, Zn, Cd, Cr and Pb at different stages of the winemaking process. *Acta Chim Slov*, 50: 123–136
144. Kučera, J., Soukal, L. & Faltejsek, J. 1986. Low level determination of manganese in biological reference materials by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 107:361–546 369.
145. Kwan, W.O. & Kowalski, B. R. 1978. Classification of wines by applying pattern recognition to chemical composition data. *Journal of Food Science*, 43: 1320–1323.
146. Kwan, W.O. & Kowalski, B. R. 1980. Correlation of objective chemical measurements and subjective sensory evaluations. wines of *vitis vinifera* variety 'pinot noir' from france and the united states. *Analytica Chimica Acta*, 122, 2: 215–222
147. Lanyon, D.M., Cass, A. & Hansen, D. 2004. The effect of soil properties on vine performance. Land and water. Report No 34/04. CSIRO. 54pp
148. Lachman, L., Hejtmánková, A., Hejtmánková, K., Horníčková, S., Pivec, V., Skala, O., Dedina, M. & Pribyl, J. 2013. Towards complex utilisation of winemaking residues: Characterisation of grape seeds by total phenols, tocals and essential elements content as a by-product of winemaking. *Industrial Crops and Products*, 49: 445–453.

149. Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J. A., Olsina, R. A., & Martinez, L. D. 2005. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 43: 293-297.
150. Larrechi, M. S., Guasch, J., Rius, F. X. & Solé, A. 1987. Characterization of Catalan red wines by pattern recognition methods. *Vitis*, 26: 172-182.
151. Latorre, M. J., García-Jares, C., Medina, B. & Herrero, C. 1994. Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (Northwestern Spain) with certified brand of origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 1451-1455.
152. Lavi, N., Lux, F. & Al-Fassi, Z.B. 1989. Determination of magnesium, aluminum, phosphorus, copper and manganese in biological fluids by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 129:93-102.
153. Lenntech, B. V. 1998. Recommended daily intake of vitamins and minerals. (citado por Gupta & Gupta, 2014)
154. Lenntech B.V. 2014. Manganese -Mn. Rotterdamseweg. Holanda
155. Li, H., Lee, L.S. Schulze, D.G. & Guest, C.A. 2003. Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines. *Environ. Sci. Technol.* 37:2686-2693.
156. Ligia, M., Carvalho, C. & Vitti, G.C. 2012. Availability of heavy metals in contaminated soil evidenced by chemical extractants. *Rev. Ceres, Viçosa*, 59, 3: 406-413
157. Lindsay, W.L. & Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 421-428, 42.
158. Lindsay, W. L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley-Interscience, New York.
159. López-Artíguez, M., Cameán, A. M. & Repetto, M. 1996. Determination of nine elements in sherry wines by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 79: 1191-1197.
160. Lovley, D.R. 1991. Dissimilatory Fe (III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.* 55:259-287.
161. Lovley, D.R. 1993. Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.* 47: 263-290.
162. Lovley, D.R. 1995. Microbial reduction of iron, manganese, and other metals. *Adv. Agron.* 54:175-231.
163. Lovley, D.R., Giovannoni, S.J., White, D.C., Champine, J.E., Phillips, E.J.P., Gorby, Y.A. & Goodwin, S. 1993. *Geobacter-metallireducens* gen-nov sp-nov, a microorganism capable of coupling the complete oxidation of organic-compounds to the reduction of iron and other metals. *Arch. Microbiol.* 159:336-344.
164. Mackenzie, D.E. & Christy, A.G. 2008. The role of soil chemistry in wine grape quality and sustainable soil management in vineyards. *Water Sci. and Technology*, 51, 1: 27-37.
165. Mackle, P., Charnock, J.M. & Garner, C.D. 1993. Characterization of the manganese core of reconstituted ferritin by X-ray absorption spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 115:8471-8472.
166. Mahashabde, J.P. & Patel, S. 2012. DTPA – Extractable Micronutrients and Fertility Status of Soil in Shirpur Tahasil Region. *International Journal of ChemTech Research*, 4, 4: 1681-1685.
167. Manceau, A., Gorshkov, A.I. & Drits, V.A. 1992a. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: I. Information from XANES spectroscopy. *Am. Min.* 77:1133-1143.
168. Manceau, A., Gorshkov, A.I. & Drits, V.A. 1992b. Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray-diffraction. *Am. Min.* 77:1144-1157
169. Manceau, A., Marcus, M.A. & Tamura, N. 2002. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-Ray Techniques. In: *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49: 341-428.
170. Marcus, M.A., Manceau, A. & Kersten, M. 2004. Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68:3125-3136.
171. Marengo, E., & Aceto, M. 2003. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo based wines. *Food Chemistry*, 81: 621-630.
172. Marisa, C., Almeida, R., Teresa, M. & Vasconcelos, S. D. 2003. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soil and their potentialities as fingerprints of wine origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4788-4798.
173. Marques, J.J., Schulze, D.G. Curi, N. & Mertzman, S.A. 2004. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma* 121:31-43.
174. Marschner, H. 1995. *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press. 2nd Ed. London, New England.
175. Martens, D.C. & Lindsay, L. 1990. *Testing soils for Copper, Iron, Manganese, and Zinc*. In: R. L. Westerman (Edt). *Soil testing and plant analysis*. N° 3 in the Soil Sci. Soc. Of Amer. Book Series. SSSA, Wisconsin. 784pp: 229-264
176. Martin, A.E., Watling, R.J. & Lee, G.S. 2012. The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chemistry*, 133, 3: 1081-1089.

177. Maksymiec W., 2007. Signaling responses in plants to heavy metal stress. *Acta Physiologiae Plantarum* 29, 3: 177-187.
178. McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Nath, B., Grassineau, N. Marshall, J.D. & Banerjee, D.M. 2012. Sedimentological Control on Mn, and Other Trace Elements, In Groundwater of the Bengal Delta. *Environ. Sci. Technol*, 46: 669–676
179. Mekonnen, K.N., Ambushe, A.A., Chandravanshi, B.S., Abshiro, M.R., Plessis, A. & McCrindle, R.I. 2013. Assessment of the concentration of Cr, Mn and Fe in sediment using laser-induced breakdown spectroscopy. *B. Chem. Soc. Ethiopia*. 27:1–13.
180. Milivojević, J.Z., Đalović, I.G., Jelić, M.Z., Trifunović, S.R., Bogdanović, D.M., Milošev, D.S., Nedeljković, B.D. & Bjelić, D.D. 2011. Distribution and forms of manganese in vertisols of Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.* 76, 8: 1177–1190
181. Millaleo, R., Reyes, M., Ivanov, A.G., Mora, M.L. & Alberdi, M. 2010. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 10, 4: 476-494.
182. Mills, H.A. & Jones, J.B. 1996. *Plant analysis handbook*. H. MicroMacro Publishing.
183. Mitsios, J.K., Golia, E.E. & Floras, S.A. 2003. Gis-based monitoring heavy metals content in soils of Tessaly area, (Central Greece). *Proc. Int. Symp. Held at Volos, Greece*, 7-9 Nov.
184. Moreno, I. M., González-Weller, D., Gutiérrez, V., Marino, M., Cameán, A. M., González, A. G. & Hardisson, A. 2007. Differentiation of two Canary DO red wines according to their metal content from inductively coupled plasma optical emission spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry by using probabilistic neural networks. *Talanta*, 72: 263–268.
185. Moreno, I. M., González-Weller, D., Gutiérrez, V., Marino, M., Cameán, A. M., González, A. G. & Hardisson, A. 2008. Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy: Evaluation of preliminary sample treatments. *Microchemical Journal*, 88, 1: 56–61
186. Morgan, J.J. & Stumm, W. 1965. Analytical chemistry of aqueous manganese. *J. Am. Water Works Assoc.* 57:107–119.
187. Mori, I., Fujita, Y. Ikuta, K. Nakahashi, Y. & Kato, K. 1989. Highly sensitive and selective fluorimetric methods for the determination of iron (III) and manganese (II) using fluorescein–hydrogen peroxide–triethylenetetramine and fluorescein–hydrogen peroxide–605 triethylenetetramine/iron, respectively. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 334: 252–255.
188. Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. & Lindsay, W.L. (Edt) 1983. *Micronutrientes en Agricultura*. AGT Editor, S.A. México. 742pp.
189. Mou, D., Yao, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Tian, Ch. & Achal, V. 2011. Plant high tolerance to excess manganese related with root growth, manganese distribution and antioxidative enzyme activity in three grape cultivars. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74: 776-786.
190. Murányi, Z. & Kovács, Z. 2000. Statistical evaluation of aroma and metal content in Tokay wines. *Microchem J.*, 67: 91–96
191. Mundus, S., Lombi, E., Tandy, H., Holm, P.E. & Husted, S. 2010. Assessment of the Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) technique to assess the plant availability of Mn in soils. *World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 1-6 August 2010, Brisbane, Australia*, 34-36.
192. Murray, J.W., Balistrieri, L.S. & Paul, B. 1984. The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:1237–1247.
193. Murray, J.W., Dillard, J.G., Giovanoli, R. Moers, H. & Stumm, W. 1985. Oxidation of Mn (II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49:463–470.
194. Nadaska, G., Polcova, K. & Lesny, J. 2009. Manganese fractionation analysis in specific soil and sediments samples. *Nova Biotechnologica*, 9-3: 295-301.
195. Nagajyoti PC, Lee KD. & Srekanth TVM. 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environ Chem Lett*, 8:199–216.
196. Nasir, F. Al, Jiries, A. G., Batarseh, M. L., & Beese, F. 2001. Pesticides and trace metals residue in grape and home made wine in Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 66: 253-263.
197. Naughton, D. & Petroczi, A. 2008. Heavy metal ions in wines: meta-analysis of target hazard quotients reveal health risks. *Chemistry Central Journal*, 2: 22-29.
198. Navarro, G. & Navarro, S. 2013. *Química agrícola: química del suelo y de los nutrientes esenciales para las plantas*. Ediciones Mundi Prensa, 3ª edición. Madrid. 402pp.
199. Nealon, K.H. & J. Ford, J. 1980. Surface enhancement of bacterial manganese oxidation: implications for aquatic environments. *Geomicrobiol. J.* 2:21–37.
200. Negra, C., Ross, D.S. & Lanzirotti, A. 2005. Oxidizing behavior of soil manganese: Interactions among abundance, oxidation state, and pH. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 69:87–95.

201. Negra, C., Ross, D.S. & Lanzirotty, A. 2005. Soil Manganese oxides and trace Metals: competitive sorption and microfocused synchrotron X-ray Fluorescence Mapping. *Soil Science Soc of Amer. J.* 69, 2: 353-361.
202. Nicholas, D.J.D. & Egan, A.R. (Edt). 1975. *Trace elements in soil-plant-animal systems*. Academic CPress, Inc. New York. 416pp.
203. Nuñez, M., Peña, R.M., Herrero, C. & García-Martín, S. 2000. Analysis of some metals in wine by means of capillary electrophoresis. Application to the differentiation of Ribeira Sacra Spanish red wines. *Analisis*, 28: 432-437.
204. Nuñez, M., Peña, R.M., Herrero, C. & García, S. 2000. Determination of six metals in Galician red wines (in NW Spain). *Lournal of AOAC Int.*, 83, 1: 183-188.
205. OIV 2014. Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis. Accessible en: <<http://www.oiv.int/oiv/info/enplublicationoiv#world>>
206. OIV 2014. International organization of wine and vine. International Oenological Codex. Available on the official: <<http://www.oiv.int/oiv/info/enplublicationoiv#world>> Accessed 28.02.14.
207. Ojeda-Barrios, D.L., Rodríguez, A., López, G.R., Leyva, A.N. & García, S.A. 2012. Aspectos a considerar por los viticultores de Chihuahua en la nutrición de vid para vino. *Tecnología*, 6,2: 77-83
208. Ogbonna, P.C. & Nwosu, A.N. 2011. Metal concentration in soil and plants in abandoned cement factory. *International Conference on Biotechnology and Environment Management. IPCBEE*, 18; IACSIT Press, Singapoore: 146-150.
209. Oliver, S. & Barber, S.A. 1966. Mechanisms for the movement of Mn, Fe, B, Cu, Zn, Al, and Sr from one soil to the surface of soybean roots (*Glycine max*). *Soi/Sci. Soco Amer. Proc.* 30:468-470.
210. Ormerod, J.G. 1966. A simple method for the detection of oxidized manganese in particles on membrane filters. *Limnol. Oceanogr.* 11:635-636.
211. Ortega-Heras, M., González-Sanjosé, M. L. & Beltrán, S. 1999. Metal content of Spanish red wines from certified Denomination of Origin. *Quimica Analitica*, 18: 127-131.
212. Ortiz-Villajos, J.A.A., Navarro, F.J.G., Reyes, C.P., Gallego, J.A.C., Martín, S.B. & Ballesta, R.J. 2012. Geochemical influence of soil on leaf and grape (*Vitis vinifera* L. 'Cencibel') composition in la Mancha region (Spain). *Vitis J Grapevine Res.*, 51: 111-118.
213. Padmavathiamma, P.K. & Li, L.Y. 2010. Phytoavailability and fractionation of lead and manganese in a contaminated soil after application of three amendments. *Bioresource Technology*, 101: 5667-5676
214. Pandey, P.K., Patel, K.S. & Subrt, P. 1998. Trace elemental composition of atmospheric particulate at Bhilai in central-east India. *Sci. Total Environ.* 215:123-134.
215. Paneque, P., Álvare, M.T., Clavijo, A. & Gómez, I.A. 2010. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. *Microchemical Journal*, 94, 2: 175-179
216. Pentrák, M., Pentráková, L. & Stucki, J.W. 2014. Iron and manganese reduction/oxidation. University of Illinois. (i.p.)
217. Peña, R. M., Latorre, M. J., García, S., Botana, A. M. & Herrero, C. 1999. Pattern recognition analysis applied to classification of Galician (NW Spain) wines with certified brand of origin "Ribeira Sacra". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79: 2052-2056.
218. Pérez-Magariño, S. & González- San José, M. L. 2001. Differentiation parameters of Ribera del Duero Wines from other Spanish Denomination of Origin. *Food Science and Technology Inter.*, 7, 3: 237-244.
219. Pérez-Jordán, M.Y, Soldevila J. & Salvador, A. 1998. Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines. *J Anal At Spectrom* 13:33-39
220. Pérez-Magariño, S., Ortega-Heras, M. & González- San José, M. L. 2002. Multivariate classification of rosé wines from different Spanish protected designations of origin. *Analytica Chimica Acta*, 458: 187-190.
221. Pérez-Trujillo, J.P., Conde, J.E. & Frías, S. 2000. Contenido en metales mayoritarios y oligoelementos de los vinos dulces de Lanzarote y La Palma. *Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias. Casa del Vino. Canarias.* 40-49.
222. Pérez-Trujillo, J. P., Barbaste, M. & Medina, B. 2003. Chemometric study of bottled wines with denomination of origin from the Canary Islands (Spain) based on ultra-trace elemental content determined by ICP-MS. *Analytical Letters*, 36: 679-697.
223. Pérez-Trujillo, J. P., Conde, J.E., Pérez, M.L., Câmara, J. & Marques, J. C. 2011. Content in metallic ions of wines from the Madeira and Azores archipelagos. *Food Chemistry*, 124: 533-537.
224. Piper, D.Z., Basler, J.R. & Bischoff, J.L. 1984. Oxidation state of manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:2347-2355.
225. Poerner, N. 2009. Composição mineral e diferenciçiao de vinhos-base produzidos en duas regioes do Rio Grande do Sul e de vinhos espumantes provenientes de diferentes países. *Universidad Federal de Rio Grande do Sul*, 83 pp
226. Pohl, P. 2007. What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*, 26,9: 941-949.

227. Pohl, P. 2009. Suitability of solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry for manganese partitioning in red wines. *Food Chemistry* 114: 996–1001
228. Post, J. E. 1999. Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96: 3447–3454.
229. Pulford, I.D. & Watson, C. 2003. Phytoremediation of heavy metalcontaminated land by trees: a review. *Environ. Int.* 29: 529–540.
230. Pyrzynska, K. 2004. Analytical methods for the determination of trace metals in wine. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 34,2: 69–83.
231. Queijeiro, J. 2014. El Mn en los suelos y plantas vitícolas de diferentes DO de Galicia (España) (Comunicación personal).
232. Rabin, O., Hegedus, L., Bourre, J.M. & Smith, Q.R., 1993. Rapid brain uptake of manganese (II) across the blood–brain barrier. *J. Neurochem.* 61, 509–517.
233. Razić, S., Cokesa, D. & Sremac, S. 2007. Multivariate data visualization methods based on elemental analysis of wines by atomic absorption spectrometry. *J. Serb. Chem. Soc.* 72, 12: 1487–1492.
234. Raij, B. Van, Cantarella, H., Quaggio, J.A. & Furlani, A.M.C. 1996. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo. Campinas: Instituto Agronômico, 285p. (Boletim 100)
235. Ramos MC. 2006. Metals in vineyard soils of the Penedès area (NE Spain) after compost application. *J Environ Manag*, 78: 209–215.
236. Rebolo, S., Peña, R., Latorre, M., García, S., Botana, A. & Herrero, C. 2000. Characterisation of Galician (NW Spain) Ribeira Sacra wines using pattern recognition analysis. *Analytica Chimica Acta*, 417: 211–220.
237. Rhoton, F.E., Bigham, J.M. & Schulze, D.G. 1993. Properties of iron-manganese nodules from a sequence of eroded fragipan soils. *Soil Sci.Soc. Am. J.* 57:1386–1392.
238. Ribero, M.T., Kelly, M.T., Cabanis, M.T., Cassanas, G., Matos, L., Pinheiro, J. & Blaise, A. 2004. Determination of Iron, Copper, Manganese and Zinc in the soils, grapes and wines of the Azores. (i.p.)
239. Rivero Hugueta, M. E. 2004. Monitoring of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in fine Uruguayan wines by atomic absorption spectroscopy. *Atomic Spectroscopy*, 25,4: 177–184.
240. Rodrigues, S.M., Otero, M., Alves, A.A., Coimbra, J., Coimbra, M.A., Pereira, E. & Duarte, C. 2011. Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 4–5: 548–562 (8th International Food Data Conference: Quality food composition data, key for health and trade)
241. Romić M, Romić D, Dolanjski D. & Stričević I. 2004. Heavy metal accumulation in topsoils from the wine-growing regions. Part 1. Factors which control retention. *Agric Conspec. Sci.* 69: 1–10.
242. Ruzik, L. 2012. Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. *Talanta*, 93:18-31.
243. Rule, J. H. & Graham, E. R. 1976. Soillabile pool s of manganese, iron, and zinc as measured by plant uptake and DTPA equilibrium. *Soil Sci. Soco Amer. J.* 40:853-857.
244. Rusjan D, Strlič M, Pucko D, Šelih VS. & Korošec-Koruza Z. 2006. Vineyard soil characteristics related to content of transition metals in a sub-Mediterranean winegrowing region of Slovenia. *Geoderma*, 136: 930–936.
245. Ruzik, L. 2012. Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. *Talanta*, 93: 18-31.
246. Salgado, S., Palma, D.J., Nuñez, R., Lagunes, L., Debernardi, H., & Mendoza, R.H. 2006. Manejo de fertilizantes y abonos orgánicos. Colegio de Postgraduados ISPROTAB. Tabasco, México. 209 pp
247. Santos, W.N.L., Brandao, G.C., Portugal, L.A. David, J.M. & Ferreira, L. C. 2009. A photo-oxidation procedure using UV radiation/H₂O₂ for decomposition of wine samples — Determination of iron and manganese content by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64: 601–604 (10th Rio Symposium on Atomic Spectrometry).
248. Sarkar, D., Pandey, S.K. & Sud, K.C. 2004. In vitro characterization of manganese toxicity in relation to phosphorus nutrition in potato. *Plant Sci.* 167: 977–986.
249. Scăteanu, G.V., Ilie, L. & Călin, C. 2013. An Overview on Manganese in Nature. *American Chemical Science Journal*, 3, 3: 247-263
250. Šebečić B, Pavišić-Strache, D. & Vedrına-Dragojević, I. 1998. Trace elements in wine from Croatia. *Deut Lebensm-Rundsch* , 94: 341–344
251. Sen, I. & Tokatli, F. 2013. Characterization and classification of Turkish wines based on elemental composition. *Am. J. Enol. Vitic*, 65, 1: 134-142.
252. Sheppard, S.C. & Evenden, W.G. 1989. Comparison of partition coefficients for ⁵⁴Mn and soil-extractable Mn, including relationship to plant uptake. *Can. J. Soil Sci.* 69: 351-365.
253. Scheinost, A.C., Stanjek, H. Schulze, D.G., Gasser, U. & Sparks D.L. 2001. Structural environment and oxidation state of Mn in goethite-groutite solid-solutions. *Am. Min.* 648 86:139–146.

254. Schulze, D.G., McCaybuis, T., Sutton, S.R. & Huber, D.M. 1995a. Manganese oxidation-states in gaeumannomyces-infested wheat rhizospheres probed by micro-XANES spectroscopy. *Phytopathology* 85:990–994.
255. Schulze, D.G., Sutton, S.R. & Bajt, S. 1995b. Determining manganese oxidation state in soils using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 656 59:1540–1548.
256. Shuman, L. M. 1977. Effect of soil properties on manganese isotherms for four soils. *Soil Sci.* 124:77–81.
257. Shuman, L. M. 200. Mineral nutrition. In: R.E. Wilkinson (Ed). *Plant-Environment interactions*. Second Edition, Marcel Dekker, Inc. New York, 65-109.
258. Sienkiewicz, S. & Czarnecka, M. H. 2012. Content of available Cu, Zn and Mn in soil amended with municipal sewage sludge. *J. Elem. S.*: 649–657
259. Šíma, J., Diáková, K. & Holcová, V. 2007. Redox processes of sulfur and manganese in a constructed wetland. *Chem. Biodiversity* 4:2900–2912.
260. Sinha, M., Datta, J. & Mondal, N.K. 2012. Status of micronutrients in agricultural soil exposed to the pollution from Durgapur Thermal Power Station, Durgapur, West Bengal. *Int. J. of Environmental Sc.*, 3, 1: 675-684.
261. Sinha, P., Dube, B.K. & Chatterjee, C., 2006. Manganese stress alters phytotoxic effects of chromium in green gram physiology (*Vigna radiata L.*) cv. PU 19. *Env. Exp. Bot.* 57, 1-2: 131-138.
262. Singh, S., Tewari, G., Pande, C. & Singh, C. 2013. Chemical Variation in Volatiles of *Craniotome furcata*: Correlation with Soil Properties. *Rec. Nat. Prod.*, 7, 4: 332-345
263. Slunjski, S., Coga, L., Herak Ćustić, M., Petek, M. & Spoljar, A. 2010. Phosphorus, manganese and iron ratios in grapevine (*Vitis vinifera L.*) Leaves on acid and calcareous soils. XXVIII International Horticultural Congress on Science and Horticulture for People (IHC2010): International Symposium on Environmental, Edaphic, and Genetic Factors Affecting Plants, Seeds and Turfgrass. *ISHS Acta Horticulturae* 938.
264. Soltanpour, P. N. 1991. Determination of nutrient availability and elemental toxicity by AB-DTPA soil test and ICPS. In: B. A. Stewart (Ed). *Advances in Soil Science*. Springer-Verlag, Vol 16:185-190.
265. Srivastava, P.C., Dwivendi, R. & Srivastava, A. 2011. Relationships of labile pool of Mn with some general soil properties and extractable soil Mn contents. *J. Radinazal Nact Chem*, 290: 149-151.
266. Stevenson, F.J. 1986. *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. John Wiley & Sons. Inc. New York. 380pp.
267. Stewart, B.A. (Ed). *Advances in Soil Science*. Vol 16. Springer-Verlag.
268. Stobbaerts, R., Robberecht, H. Haesen, F. & Deetstra, H. 1994. Manganese content of European wines. *Int. J. Vitam Nutr. Res.*, 64, 3: 233-236.
269. Suárez-Luque, S., Mato, I., Huidobro, J.F. & Simal-Lozano, J. 2006. Rapid capillary zone electrophoresis method for the determination of metal cations in beverages. *Talanta*, 68, 4: 1143–1147
270. Sun, F.S., Zhan, Z.Y., Zhan, K.S. & Wang, Yi. 2004. Application of ultrasonic to speciation analysis of heavy metals in soil. *Journal of Envim. aneraalS ciencias*, 16, 6: 957-961
271. Szymański, W., Skiba, M. & Błachowski, A. 2014. Mineralogy of Fe–Mn nodules in Albeluvisols in the Carpathian Foothills, Poland, *Geoderma*, 217-218: 102-110.
272. Tamasi, G., Pagni, D., Carapelli, C., Justice, N.B. & Cini, R. 2010. Investigation on possible relationships between the content of sulfate and selected metals in Chianti wines. *Journal of Food Composition and Analysis* 23: 333–339
273. Tan, H., Zhang, G., Heaney, P.J., Webb, S. M. & Burgos, W.D. 2010. Characterization of manganese oxide precipitates from Appalachian coal mine drainage treatment systems. *Appl. Geochem.* 25:389–399
- Tariba, B. 2011. *Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes*. *Biol Trace Elem Res*, 144: 143–156
274. Thiel, G., Geisler, G., Blechschmidt, I. & Danzer, K. 2004. Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378: 1630–1636
275. Thompson, I.A., Huber, D.M., Guest, C.A. & Schulze, D.G. 2005. Fungal manganese oxidation in a reduced soil. *Environ. Microbiol.* 7:1480–1487.
276. Thompson, I.A., Huber, D.M. & Schulze, D.G. 2006. Evidence of a multicopper oxidase in Mn oxidation by *Gaeumannomyces graminis var. tritici*. *Phytopathology* 96:130–136.
277. Tipping, E. 1984. Temperature dependence of Mn (II) oxidation in lakewaters: A test of biological involvement. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48:1353–1356.
278. Tipping, E., Thompson, D.W. & Davison J.H. 1984. Oxidation products of Mn (II) in lake waters. *Chem. Geol.* 44:359–383.
279. Tisdale, S.L. & Nelson, W.L. 1978. *Fertilidad de los suelos y fertilizantes*. Montaner y Simon SA. Barcelona. 759pp.

280. Troost, G.: Tecnología del Vino. Barcelona. Ediciones Omega SA, 1985. 1120 pp.
281. Uchida, R. & Hue, N.V. 2000. Soil Acidity and liming. In: J.A. Silva & R. Uchida (Eds). 2000. Plant nutrient management in Hawai's soils. College of Tropical Agriculture and Human Resources, University of Hawai at Manoa. Cap 10:101-111.
282. Van der Linde, G. 2008. Multi-element analysis iod South African wines and their provenance soils by ICP and their classification according to geographical origin usind multivariate statics. Magister Scientiae. University of Johannesburg. 162pp.
283. Van der Linde, G. Fischer, J. L. & Coetzee, P.P. 2010. Multi-element Analysis of South African Wines and their Provenance Soils by ICP-MS and their Classification according to Geographical Origin using Multivariate Statistics. S. Afr. J. Enol Vitic, 3, 2: 143-154.
284. Vaughan, P.P., Bruns, M.P., Beck, C.L. & Cochran, M. 2012. Removal efficiency of heavy metals using various resins and natural materials. J. App. Sci. 12:2065-2070.
285. Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J. & Sposito, G. 2003. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. Geochim. Cosmochim. Acta 67: 2649-2662.
286. Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B. & Sposito, G. 2006. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. Am. Min. 91:489-502.
287. Vinković-Vrčec, I., Bojić, M. & Žuntar, I. 2011. Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes. Food Chem, 124: 354-361
288. Vodyanitskii, Y.N. 2009. Mineralogy and Geochemistry of Manganese: A Review of Publications. Eurasian Soil Science, 42, 10: 1170-1178.
289. Voica, C., Dehelean, A. & Pamula, A. 2009. Method validation for determination of heavy metals in wine and slightly alcoholic beverages by ICP-MS. Journal of Physics: Conference Series, 182, 012036, doi:10.1088/1742-6596/182/1/012036.
290. Walker, J. M. & Barber, S. A. 1960. The availability of chelated Mn to millet and its equilibria with other forms of Mn in the soil. Soil Sci. Soco Amer. Proc. 24:485-288.
291. Webb, S.M., Tebo, B.M. & Bargar, J.R. 2005. Structural characterization of biogenic manganese oxides produced in seawater by the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. Am. Min. 90: 1342-1357.
292. Wilkinson, R.E.(Ed). 2000. Plant-Envoronment interations. Second Edition, Marcel Dekker, Inc. New York, 466 pp
293. Woldemariam, D.M. & Chandravanshi, B.S. 2011. Concentration levels of essential and non-essential elements in selected Ethiopian wine. Bull. Chem. Soc. Ethiop. 25, 2: 169-180.
294. Wu, Y. & Deng, B. 2006. Inhibition of FeS on chromium (III) oxidation by biogenic manganese oxides. Environ. Eng. Sci. 23:552-560.
295. Yadav S.K., 2010. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. South African J. Bot., 76, 2: 167-179.
296. Yang, Z.-B., You J.-F. & Yang Z.-M., 2007. Manganese uptake and transportation as well as antioxidant response to excess Mn in plants. J.Plant Physiol.Molec. Biol., 33, 6: 480-488.
297. Yáñez, F. 2014. El Mn en los vinos de la CA Castilla-La Mancha (Comunicación personal).
298. Yao, Y.A., Wang, J., Ma, X.M., Lutts, S., Sun, C., Ma, J., Yang, Y., Achal, V. & Xu, G. 2012. Proteomic analysis of Mn-induced resistance to powdery mildew in grapevine. Journal of Experimental Botany, 63, 14: 5155-5170.
299. Zeiner, M., Cindrić, I.J., Mikelić, I.L., Medunić, G., Kampić, Š., Tomašić, N. & Stingeder, G. 2013. The determination of the extractability of selected elements from agricultural soil. Environ. Monit. Assess. 185:223-229.
300. Zhang, W., Huang, H., Tan, F., Wang, H. & Qiu, R. 2010. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils. Journal of Hazardous Materials, 173: 369-376.
301. Zhang, YX, Li, LF, Chai TY, Lin D. & Zhang HM 2010. Mechanisms of manganese toxicity and manganese tolerance in plants. Chin Bull Bot, 45: 506-520 (*en Chino*)
302. Zou, J.F., Peng, Z.X., Du, H.J., Duan, C.Q., Reeves, M.J. & Pan, Q.H. 2012. Elemental patterns of wine, grape, and vineyard soil from Chinese wine oroducing regions and their association. American J. of Enol. And Viticul., 65: 134-142.

Apéndice A. Datos de análisis de manganeso en vinos

A.1 España I

| REFERENCIA | REGIÓN/DO | VINO | NÚMERO DE MUESTRAS | MEDIA | SD | MEDIANA | MAXIMO | MÍNIMO |
|---------------------------------------|--------------|------|--------------------|-------|--------|---------|--------|--------|
| Marcos-Jurado <i>et al.</i> (2012) | AN/CondadoH | B | 15 | 0,885 | 0,294 | 0,8 | 1,31 | 0,46 |
| Álvarez <i>et al.</i> (2012) | AN/CondadoH | B | 50 | 0,71 | 0,294 | 0,71 | | |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | AN/Jerez | T | 10 | 0,74 | 0,47 | | | |
| Benitez <i>et al.</i> (2002) | AN/Jerez | R | 128 | 1,22 | 0,294 | | 1,64 | 0,8 |
| López-Artiguez <i>et al.</i> (1996) | AN/Jerez | R | 15 | 0,37 | 0,02 | | | |
| López-Artiguez <i>et al.</i> (1996) | AN/Jerez | R | 15 | 2,1 | 0,02 | | | |
| Iglesias <i>et al.</i> (2007) | AR/Somontano | T | 3 | 0,895 | 0,294 | 0,86 | 1,15 | 0,64 |
| Marcos-Jurado <i>et al.</i> (2012) | CL/Rueda | B | 18 | 1,68 | 0,294 | 1,47 | 2,28 | 1,08 |
| Yáñez (2014) | CM/Almansa | | 4 | 2,57 | 0,294 | | 5 | 2 |
| Yáñez (2014) | CM/Mancha | | 324 | 0,97 | 0,15 | | 1,85 | 0,26 |
| García-Rodríguez <i>et al.</i> (2011) | CM/Méntrida | T | 25 | 1,465 | 0,4706 | | 2,449 | 0,519 |
| Frías <i>et al.</i> (2003) | CN/Hierro | S | 7 | 0,69 | 0,11 | | | |
| Frías <i>et al.</i> (2003) | CN/La Palma | S | 11 | 0,4 | 0,09 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | CN/La Palma | | 23 | 0,4 | 0,13 | | | |
| Frías <i>et al.</i> (2003) | CN/La Palma | D | 9 | 0,7 | 0,18 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2000) | CN/La Palma | D | 9 | 0,7 | 0,17 | | 1,02 | 0,48 |
| Frías <i>et al.</i> (2003) | CN/Lanzarote | S | 10 | 0,88 | 0,15 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | CN/Lanzarote | | 38 | 0,84 | 0,19 | | | |
| Frías <i>et al.</i> (2003) | CN/Lanzarote | D | 8 | 0,78 | 0,15 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2000) | CN/Lanzarote | D | 8 | 0,78 | 0,15 | | 1,01 | 0,57 |
| Conde <i>et al.</i> (2003) | CN/Tenerife | M | 1 | 1,09 | 0,294 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | CN/Tenerife | | 188 | 1,12 | 0,46 | | | |

A1. España II

| REFERENCIA | REGIÓN/DO | VINO | NÚMERO DE MUESTRAS | MEDIA | SD | MEDIANA | MAXIMO | MÍNIMO |
|--------------------------------|--------------------|------|--------------------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Iglesias et al (2007) | CT/Ampurdán | T | 34 | 2,495 | 0,294 | 2,04 | 4 | 0,99 |
| Jos et al. (2004) | CT/Cataluña | V | 18 | 0,6 | 0,1 | 0,6 | 0,9 | 0,4 |
| Larrechi et al. (1987) | CT/Falset | T | 17 | 0,95 | 0,06 | | | |
| Marcos-Jurado et al. (2012) | CT/Penedés | B | 18 | 0,5135 | 0,294 | 0,55 | 0,617 | 0,41 |
| Iglesias et al (2007) | CT/Penedés | T | 2 | 1,13 | 0,294 | | 1,2 | 1,06 |
| Larrechi et al. (1987) | CT/Priorato | T | 13 | 1,71 | 0,35 | | | |
| Larrechi et al. (1987) | CT/Tarragona | T | 10 | 1,11 | 0,22 | | | |
| Larrechi et al. (1987) | CT/Terra Alta | T | 12 | 0,99 | 0,08 | | | |
| Garcia-Rodriguez et al. (2011) | EX/Ribera Guadiana | T | 37 | 0,979 | 0,2801 | | 1,776 | 0,382 |
| Monaci et al (2003) | GL/Galicia | T | 15 | 4,4 | 0,33 | | | |
| Nuñez et al. (2000) | GL/Ribeira Sacra | T | 15 | 4,4 | 3,3 | | 9,5 | 0,6 |
| Nuñez et al. (2000) | GL/Ribeira Sacra | T | 22 | 2,6 | 0,9 | | | |
| Marcos-Jurado et al. (2012) | GL/Ribeiro | B | 13 | 2,68 | 0,294 | 2,68 | 3,18 | 2,18 |
| Nuñez et al. (2000) | GL/Ribeiro | T | 17 | 2,2 | 1,4 | | | |
| Nuñez et al. (2000) | GL/Ribeiro | T | 5 | 0,5 | 0,1 | | 0,6 | 0,4 |
| Nuñez et al. (2000) | GL/Valdeorras | T | 5 | 0,8 | 0,3 | | 1,2 | 0,5 |
| Iglesias et al (2007) | LR/Rioja | T | 4 | 0,87 | 0,294 | 0,85 | 0,99 | 0,75 |
| Poerner (2009) | WEspaña | V | 11 | 0,6 | 0,1 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | WEspaña | | 1 | 2,8 | 0,294 | | 5,5 | 0,1 |
| Monaci et al (2003) | WEspaña | T | 53 | 1,88 | 0,294 | | | |
| | WEspaña | | 1241 | 1,237 | | | 9,5 | 0,1 |

NB: Código de tipos de vino: D (Sweet); M(Comercial); T (Tintos); B(Blancos); R (Sherry-Jerez); L(Liqueur); S (Secos); R(Rosados); V(Cava); H(Champagne); E (Espumante); Media: los valores en rojo se han determinado como (MAX+MIN)/2

A2. Francia

| REFERENCIA | REGIÓN/DO | VINO | NÚMERO DE MUESTRAS | MEDIA | SD | MEDIANA | MAXIMO | MÍNIMO |
|------------------------------------|---------------------|------|--------------------|-------|-------|---------|--------|--------|
| Monaci et al (2003) | Burdeos | T | 144 | 1,970 | 1,68 | | | |
| Monaci et al (2003) | Burdeos | T | 18 | 0,340 | 0,01 | | | |
| Jos <i>et al.</i> (2004) | Champagne | C | 17 | 0,800 | 0,1 | 0,8 | 0,6 | |
| Kalankin et al (2013) | Languedoc-Rousillon | B | 13 | 1,000 | 0,465 | | 1,27 | |
| Kalankin et al (2013) | Languedoc-Rousillon | T | 13 | 1,300 | 0,465 | | 3,07 | |
| Poerner (2009) | WFrancia | C | 17 | 0,510 | 0,07 | | | |
| Cabrera-Vique <i>et al.</i> (2000) | WFrancia | C | 20 | 0,546 | 0,465 | | 0,733 | |
| Woldemariam et al (2011) | WFrancia | | 1 | 0,795 | 0,465 | | 0,96 | |
| Cabrera-Vique <i>et al.</i> (2000) | WFrancia | R | 20 | 1,325 | 0,465 | | 1,805 | |
| Cabrera-Vique <i>et al.</i> (2000) | WFrancia | B | 20 | 1,439 | 0,465 | | 2,203 | |
| Cabrera-Vique <i>et al.</i> (2000) | WFrancia | T | 20 | 4,136 | 0,465 | | 7,836 | |
| | WFrancia | | 303 | 1,287 | 0,465 | | 7,836 | |

NB: Código de tipos de vino: D (Sweet); M(Comercial); T (Tintos); B(Blancos); R (Sherry-Jerez); L(Liqueur); S (Secos); R(Rosados); V(Cava); H(Champagne); E (Espumante); Media: los valores en rojo se han determinado como (MAX+MIN)/2

A3. Brasil

| REFERENCIA | REGIÓN/DO | VINO | NÚMERO DE MUESTRAS | MEDIA | SD | MEDIANA | MAXIMO | MÍNIMO |
|--|------------------------|------|--------------------|-------|-------|---------|--------|--------|
| Ferreira <i>et al.</i> (2008) | BAH/Salvador | M T | 16 | 1,835 | 0,129 | | | 2,89 |
| Boscheti et al (2013) | PAR/Oeste de Paraná | | 2 | 6,400 | 0,050 | | | |
| Boscheti et al (2013) | PE-BH/Vale S Francisco | | 2 | 1,72 | 0,030 | | | |
| Boscheti et al (2013) | RGS/Campanha Gaúcha | | 1 | 8,590 | 0,060 | | | |
| Dutra <i>et al.</i> (2010); Dutra (2011) | RGS/Campanha Gaúcha | T | 16 | 2,44 | 0,129 | 0,150 | | |
| Dutra <i>et al.</i> (2010); Dutra (2011) | RGS/Campanha Gaúcha | T | 16 | 3,62 | 0,129 | 0,330 | | |
| Boscheti et al (2013) | RGS/Campanha Gaúcha | | 5 | 4,610 | 0,060 | | | |
| Boscheti et al (2013) | RGS/Campos da Cima | | 4 | 6,020 | 0,040 | | | |
| Boscheti et al (2013) | RGS/Pinto Bandeira | | 4 | 2,61 | 0,040 | | | |
| Poerner (2009) | RGS/Serra do Noreste | E | 10 | 3,52 | 1,790 | | | |
| Poerner (2009) | RGS/Serra do Noreste | E | 17 | 2 | 0,250 | | | |
| Poerner (2009) | RGS/Serra do Noreste | E | 18 | 3,23 | 0,610 | | | |
| Poerner (2009) | RGS/Serra do Noreste | E | 21 | 2,19 | 0,440 | | | |
| Dutra <i>et al.</i> (2010); Dutra (2011) | RGS/Serra do Sureste | T | 17 | 1,96 | 0,129 | 0,100 | | |
| Dutra <i>et al.</i> (2010); Dutra (2011) | RGS/Serra do Sureste | T | 17 | 3,62 | 0,129 | 0,330 | | |
| Dutra <i>et al.</i> (2010); Dutra (2011) | RGs/Serra Gaúcha | T | 17 | 2,21 | 0,129 | 0,130 | | |
| Dutra <i>et al.</i> (2010); Dutra (2011) | RGs/Serra Gaúcha | T | 17 | 1,84 | 0,129 | 0,080 | | |
| Boscheti et al (2013) | RGs/Serra Gaúcha | | 6 | 7,24 | 0,090 | | | |
| Boscheti et al (2013) | RGS/Vale dos Vinhedos | | 4 | 6,4 | 0,120 | | | |
| Boscheti et al (2013) | STC/Serra Catarina | | 4 | 5,04 | 0,040 | | | |
| Grützmann <i>et al.</i> (2013) | WBrasil | T | 12 | 1,603 | 0,129 | | | |
| Poerner (2009) | WBrasil | E | 41 | 1,59 | 0,370 | | | |
| | WBrasil | | 267 | 3,280 | | 0,187 | | 2,89 |

NB: Código de tipos de vino: D (Sweet); M(Comercial); T (Tintos); B(Blancos); R (Sherry-Jerez); L(Liqueur); S (Secos); R(Rosados); V(Cava); H(Champagne); E (Espumante); **Media:** los valores en rojo se han determinado como (MAX+MIN)/2

A4. Otros Países

| REFERENCIA | ZONA/PAIS | VINO | NÚMERO DE MUESTRAS | MEDIA | DS | MEDIANA | MAXIMO | MÍNIMO |
|--|-------------------|------|--------------------|-------|-------|---------|--------|--------|
| Woldemariam et al (2011) | Alemania | | 1 | 0,900 | | | 1,300 | 0,500 |
| Poerner (2009) | Argentina | E | 42 | 0,590 | 0,160 | | | |
| Polh (2009) | Bulgaria | | 1 | 0,927 | 0,025 | | | |
| Polh (2009) | Bulgaria | | 1 | 1,878 | 0,025 | | | |
| Sebecic et al (1998) | Croacia | | 1 | 2,480 | | | 4,230 | 0,730 |
| Bucovcan <i>et al.</i> (2007) | Croacia | B | 43 | 1,250 | | | 3,000 | 0,287 |
| Fket <i>et al.</i> (2010) | Croacia | | 1 | 1,115 | | | 1,729 | 0,501 |
| Vincovic et al (2011) | Croacia | | 1 | 1,074 | | | 1,773 | 0,375 |
| Monaci et al (2003) | Canada | T | 10 | 0,470 | | | | |
| Poerner (2009) | Chile | E | 7 | 0,650 | 0,110 | | | |
| Kristl & Slekovec (2003) | Eslovenia | | 1 | 1,190 | | | 1,780 | 0,600 |
| Woldemariam et al (2011) | Axum/Etiopia | T | 5 | 1,460 | 0,030 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | Gounder/Etiopia | T | 5 | 1,560 | 0,120 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | Awash/Etipia | B | 5 | 1,880 | 0,150 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | Kemila/Etiopia | B | 5 | 1,040 | 0,020 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | Etiopia | | 1 | 1,460 | | | 1,880 | 1,040 |
| Galani-Nikolakiki <i>et al.</i> (2002) | Creta | | 1 | 2,200 | | | 10,000 | |
| Woldemariam et al (2011) | Grecia | | 1 | 1,150 | | | 2,300 | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Macedonia/Grecia | TBR | 25 | 1,290 | 0,370 | 1,250 | 2,010 | 0,720 |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | T | 4 | 1,330 | 0,050 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | T | 4 | 1,890 | 0,090 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | T | 3 | 1,370 | 0,010 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | T | 3 | 1,280 | 0,010 | | | |

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|------------------------|---|----|-------|-------|--|-------|-------|
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Demir Kapija/M/Grecia | T | 3 | 1,430 | 0,010 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Skopje/M/Grecia | T | 3 | 1,620 | 0,020 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Skopje/M/Grecia | T | 3 | 1,940 | 0,030 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Skopje/M/Grecia | T | 3 | 1,370 | 0,010 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | B | 3 | 1,140 | 0,020 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | B | 3 | 1,000 | 0,030 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | B | 3 | 0,901 | 0,001 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Negotipo/M/Grecia | B | 3 | 0,794 | 0,010 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Demir Kapija/M/Grecia | B | 3 | 0,960 | 0,060 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Demir Kapija/M/Grecia | B | 3 | 0,721 | 0,050 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Demir Kapija/M/Grecia | B | 3 | 1,098 | 0,005 | | | |
| Ivanova <i>et al.</i> (2013) | Demir Kapija/M/Grecia | B | 3 | 1,060 | 0,010 | | | |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | Grecia | T | 21 | 1,500 | 0,200 | | | |
| Muranyi (2000) | Hungría | | 1 | 2,550 | | | 5,000 | 0,100 |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | Hungría | T | 15 | 0,230 | 0,003 | | | |
| Woldemariam <i>et al.</i> (2011) | Hungría | | 1 | 1,510 | | | 2,900 | 0,120 |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | S.Veneto/Italia | T | 13 | 1,010 | 0,140 | | | |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | Chianti/Italia | T | 13 | 0,750 | 0,190 | | | |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | Chianti Clásico/Italia | T | 24 | 1,400 | 0,510 | | | |
| Monaci <i>et al.</i> (2003) | Chianti Clásico/Italia | T | 39 | 0,860 | 0,200 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,600 | 0,100 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,700 | 0,100 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,580 | 0,500 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,720 | 0,500 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 2,330 | 0,500 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,250 | 0,300 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,800 | 0,100 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,700 | 0,100 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,350 | 0,300 | | | |
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,260 | 0,300 | | | |

| | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------|------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Tamasi <i>et al.</i> (2010) | Gaiole/Chianti/Italia | T | 1 | 1,450 | 0,300 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | Italia | | 1 | 1,585 | | | 2,500 | 0,670 |
| Polh (2009) | Moldavia | | 1 | 0,757 | 0,013 | | | |
| Polh (2009) | Moldavia | | 1 | 0,892 | 0,016 | | | |
| Ribero <i>et al.</i> (2004) | Pico/Azonre/Portugal | | 11 | 0,473 | 0,040 | | 0,700 | 0,200 |
| Ribero <i>et al.</i> (2004) | Biscoitos/Azores/Portugal | | 7 | 1,200 | 0,100 | | 1,500 | 0,800 |
| Ribero <i>et al.</i> (2004) | Graciosa/Azores/Portugal | | 2 | 1,250 | 0,070 | | 1,300 | 1,200 |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | Madeira/Portugal | Mesa | 15 | 1,450 | 0,840 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | Madeira/Portugal | L | 21 | 2,270 | 0,470 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | Azores-Pico/Portugal | | 14 | 0,640 | 0,170 | | | |
| Pérez-Trujillo <i>et al.</i> (2011) | AzoresTerceira/Portugal | | 13 | 0,810 | 0,240 | | | |
| Woldemariam et al (2011) | Republica Cheka | | 1 | 1,770 | | | 3,260 | 0,280 |
| Kment et al (2005) | Republica Cheka | | 1 | 1,771 | | | 3,260 | 0,282 |
| Geana <i>et al.</i> (2013) | Rumania | T | 26 | 0,916 | 0,570 | 0,857 | 3,078 | 0,280 |
| Geana <i>et al.</i> (2013) | Rumania | B | 34 | 0,733 | 0,500 | 0,563 | 2,455 | 0,323 |
| van der Linde (2008,2010) | Stellenbosch/Sudáfrica | B | 9 | 1,100 | 0,810 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Stellenbosch/Sudáfrica | T | 9 | 1,400 | 0,620 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Swartland/Sudáfrica | B | 11 | 0,700 | 0,320 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Swartland/Sudáfrica | T | 11 | 1,300 | 0,480 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Robertson/Sudáfrica | B | 9 | 0,730 | 0,074 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Robertson/Sudáfrica | T | 8 | 1,100 | 0,360 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Walker Bay/Sudáfrica | B | 7 | 0,800 | 0,570 | | | |
| van der Linde (2008,2010) | Walker Bay/Sudáfrica | T | 6 | 0,055 | 0,099 | | | |
| Coetzee & Augustyn (2014) | Stellenbosch/Sudáfrica | T | 5 | 1,493 | 0,525 | | | |
| Coetzee & Augustyn (2014) | Stellenbosch/Sudáfrica | B | 9 | 0,664 | 0,308 | | | |
| Coetzee & Augustyn (2014) | Robertson/Sudáfrica | T | 4 | 1,946 | 0,990 | | | |
| Coetzee & Augustyn (2014) | Robertson/Sudáfrica | B | 6 | 1,149 | 0,720 | | | |
| Coetzee & Augustyn (2014) | Swartland/Sudáfrica | T | 8 | 2,271 | 0,646 | | | |
| Coetzee & Augustyn (2014) | Swartland/Sudáfrica | B | 8 | 1,389 | 0,466 | | | |
| Razic <i>et al.</i> (2007) | Serbia | T&B | 8 | 1,610 | 1,020 | | 3,650 | 0,400 |

| | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | T | 10 | 0,935 | 0,064 | | 1,789 | 0,021 |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | T | 8 | 0,420 | 0,030 | | 0,980 | 0,025 |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | T | 4 | 0,278 | 0,020 | | 0,606 | 0,121 |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | T | 4 | 1,515 | 0,045 | | 1,822 | 0,972 |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | T | 4 | 0,575 | 0,031 | | 1,557 | 0,152 |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | B | 3 | 0,057 | 0,012 | | 0,081 | 0,033 |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | B | 1 | 0,139 | 0,006 | | | |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | B | 1 | 0,138 | 0,004 | | | |
| Akis <i>et al.</i> (2014) | Turquía | B | 1 | 0,069 | 0,002 | | | |
| Polh (2009) | Ucrania | | 1 | 1,096 | 0,048 | | | |
| Polh (2009) | Ucrania | | 1 | 0,901 | 0,130 | | | |
| Rivero (2004) | Uruguay | | 1 | 1,470 | | | 2,200 | 0,740 |
| | | | | | | | | |
| Woldemariam et al (2011) | America | | 1 | 2,445 | | | 4,080 | 0,810 |
| Naughton et al (2008) | De 15 paises | T | 1 | 1,678 | | 0,795 | 3,020 | 0,335 |
| Stobbaerts <i>et al.</i> (1994) | Europa | T&B&R | 35 | 2,700 | 1,700 | | 7,300 | 0,500 |

NB: Código de tipos de vino: D (Sweet); M(Comercial); T (Tintos); B(Blancos); R (Sherry-Jerez); L(Liqueur); S (Secos); R(Rosados); V(Cava); H(Champagne); E (Espumante); Media: los valores en rojo se han determinado como (MAX+MIN)/2



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE AGRICULTURA, ALIMENTACIÓN
Y MEDIO AMBIENTE

CENTRO DE PUBLICACIONES
Paseo de la Infanta Isabel, 1 - 28014 Madrid