

Metales en suelos y productos agrícolas del tramo bajo del río Ebro



Trabajo de defensa para el *Master en Biología Experimental*

Alumno: Romero Roig Martín
Profesor-Tutor: Dr. Marisol Felip Benach
Supervisores: Drs. Esperança Gacia y Jordi Catalán
Departamento: Ecología

ÍNDICE

Resumen.....	2
Introducción.....	3
Métodos.....	5
Área de estudio.....	5
Suelos.....	6
Productos agrícolas.....	6
Análisis de metales.....	6
Análisis estadístico.....	7
Resultados y discusión.....	11
Caracterización edafológica.....	11
Metales en suelos.....	12
Metales en productos agrícolas.....	16
Conclusiones.....	25
Agradecimientos.....	26
Bibliografía.....	27

RESUMEN

Dentro del estudio de evaluación de riesgo ambiental *RiscFlix (Análisis del riesgo ambiental de los fangos del embalse de Flix)*, cuyo objetivo es analizar la movilidad de los contaminantes acumulados en el embalse de Flix (Tarragona), se presentan datos sobre concentraciones de metales (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg y Pb) en 57 parcelas irrigadas con aguas del tramo bajo del río Ebro (NW de España). Los niveles de metales obtenidos en suelos y sus respectivos productos agrícolas se usan para establecer un diagnóstico de calidad ambiental y sanitaria según la legislación vigente. A través de un análisis de descomposición de la variación, los factores: técnica de riego, tipo de cultivo, características del suelo y la existencia de un foco puntual de contaminación industrial (embalse de Flix) son considerados para explicar la distribución de metales en los suelos y productos agrícolas. El factor que presenta mayor influencia en la concentración de metales en ambas matrices es el tipo de cultivo, mientras que la planta química de Flix no presenta una influencia significativa en el aporte de metales en las parcelas de estudio. Los productos hortícolas presentan concentraciones significativamente mayores de Mn, Fe, Ni, Zn y Cd que el resto de cultivos, mientras que las muestras de olivo presentan concentraciones significativamente mayores de Cr. Los niveles observados tanto en frutos como en suelos no superan los límites de contaminación establecidos por la legislación.

INTRODUCCIÓN

La mayoría de metales son micronutrientes esenciales para la mayoría de organismos (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se), si bien pueden ser tóxicos a concentraciones suficientemente elevadas (Mas & Azcue 1993, Taiz & Zeiger 1998). Otros metales, al contrario, no tienen un papel biológico conocido y son significativos desde un punto de vista toxicológico (Cd, Hg, Pb, As), pues pueden producir efectos tóxicos a bajas concentraciones y acumularse a lo largo de las cadenas tróficas (Merian 1991). Las fuentes no antropogénicas de metales varían según la posición geográfica y la naturaleza litológica del terreno y, salvo excepciones (Ferrara et al. 1991; Berzas et al. 2003), no suelen producir concentraciones problemáticas de metales en el ambiente. Sin embargo, la actividad humana sí puede producir focos localizados susceptibles de generar niveles de metales en suelos, plantas y productos de consumo peligrosos para la salud humana y los ecosistemas. La mayoría de estos casos se relacionan con actividades de minería (Jung & Thornton 1997; Lee et al. 2001; Horvat et al. 2003; Liu et al. 2005; Ordóñez et al. 2007), actividades industriales (Sponza & Karaoglu 2002; Horvat et al. 2003; Chopin & Alloway 2007; Sinha et al. 2006; Zheng et al. 2007), influencia de núcleos urbanos (Smith et al. 1996; Wong et al. 2002) o prácticas agrícolas actuales o pasadas (Cooper & Gillespie 2001; Santschi et al. 2001; Wong et al. 2002; Chopin et al. 2003; Zarcinas et al. 2004; Banat et al. 2007; Madejón & Lepp 2007; Rodríguez et al. 2008).

La transferencia de metales suelo-planta no depende sólo de la presencia de metales en el suelo, si no que las características edafológicas (pH, granulometría, contenido en materia orgánica, procesos de oxido-reducción, o la capacidad de intercambio catiónico) condicionan en gran medida su retención y su disponibilidad para las plantas, así como su movilidad en el ambiente (Bryan & Langston 1992; Jung & Thornton 1996; Porta et al. 1999; Kashem & Singh 2001; Kabata-Pendias 2004; Carbonell et al. 1995; Bauer & Blodau 2006; Banat et al. 2007). Así, el destino de los metales en el ambiente está controlado por una asociación compleja de factores y resulta una cuestión de interés en lo que se refiere a suelos de uso agrícola.

La cuenca del río Ebro (NW de España) alberga una gran actividad agrícola (el 45 % de su área está dedicada al cultivo intensivo) e industrial. Además, el río discurre por núcleos urbanos importantes (Miranda de Ebro, Logroño, Zaragoza, Tortosa). A pesar de ello, las concentraciones de metales en suelos agrícolas de la cuenca del Ebro no muestran por lo general signos significativos de contaminación (Rodríguez et al. 2008). El presente trabajo se enmarca dentro del estudio de evaluación de riesgo ambiental *RiscFlix*, cuyo objetivo es analizar la movilidad de los contaminantes acumulados en el embalse de Flix (Tarragona). Allí funciona desde hace más de un siglo una importante industria electroquímica (*Ercros*). Prácticas industriales no reguladas desde los años 70 hasta finales de los 80, han dado como resultado una gran acumulación de residuos industriales en el lecho del embalse. Dichos lodos presentan concentraciones muy altas de diversos contaminantes (metales, organoclorados y radionúclidos). Estudios previos del CSIC, UB y UAB (Grimalt et al 2003) estiman que la cantidad de lodos depositados es del orden de 200.000 – 360.000 toneladas. Su presencia supone un riesgo potencial para la salud humana y los ecosistemas, puesto que por el momento se desconoce el alcance de la posible dispersión de éstos contaminantes aguas abajo. Por ello, la determinación de las concentraciones de metales presentes en los suelos agrícolas y productos de consumo humano de la zona de estudio adquiere una mayor relevancia.

Los objetivos de este estudio son: 1) realizar un diagnóstico de las concentraciones de metales (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg y Pb) en suelos y productos agrícolas en el tramo bajo del río Ebro; 2) identificar los principales factores que influyen en las concentraciones de metales en ambas matrices e inferir una posible transferencia suelo-fruto; los factores considerados son: la técnica de riego empleada, el tipo de cultivo, la presencia de la planta química de Flix, y ciertas características edafológicas de los suelos (pH, % materia orgánica, % CaCO_3 y % arcilla); y 3) establecer una comparativa con otros estudios publicados a fin de contextualizar los resultados, así como comprobar que se encuentran dentro de los rangos recomendados por la legislación vigente.

MÉTODOS

Área de estudio

El área de estudio (Fig. 1) incluye el tramo bajo de la cuenca del río Ebro (NE de la Península Ibérica, provincia de Tarragona). La zona presenta una notable heterogeneidad en su geomorfología y en el uso agrícola del suelo. Así, el sur de la comarca de Terra Alta, presenta un relieve agreste, atravesado por las sierras prelitorales de Pandols y Cavalls. Los cultivos predominantes son de secano (vid, olivo y almendro). En la Ribera d'Ebre, el Ebro discurre por dos amplias vegas (Flix y Móra) encajonadas entre las cordilleras prelitorales. Las precipitaciones de la zona, al igual que en la Terra Alta, son escasas, por lo que también predominan los cultivos de secano, si bien también se cultivan especies frutales (cerezo, peral, melocotonero, manzano), generando un paisaje aterrazado. En la última parte del área de estudio el relieve se suaviza y la agricultura es mucho más dependiente del aporte de agua del río. Así, siendo una zona con clima mediterráneo litoral y donde las precipitaciones tampoco son abundantes, se obtiene del Ebro el agua necesaria para realizar cultivos de cítricos y huerta.

Se muestrearon un total de 57 parcelas regadas directamente con agua del río. Las parcelas de estudio se clasificaron en diversas categorías según la técnica de riego aplicada (microirrigación o superficial –aspersión y canales de inundación–), el tipo de cultivo (olivo, vid, fruta dulce, cítricos y productos hortícolas) y su posición respecto del embalse de Flix (aguas arriba o aguas abajo).

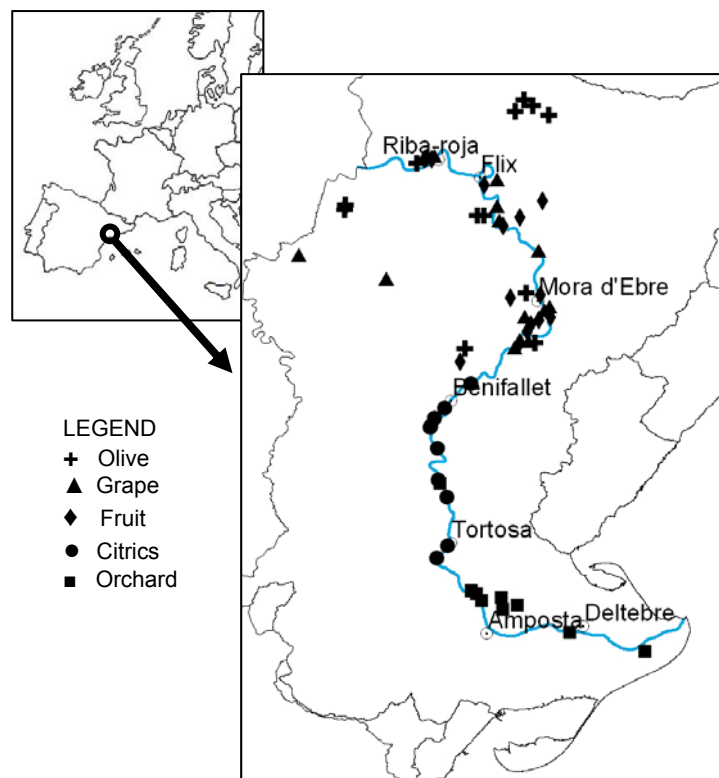


Fig. 1 Study area. Lower Ebro basin and location of the study plots.

Fig. 1 Área de estudio. Cuenca baja del río Ebro y situación de las parcelas de estudio.

Suelos

Las muestras de suelo se recolectaron de Marzo a Mayo del año 2006. Usando una barrena, se tomaron cinco submuestras de suelo (0-25 cm) en cada parcela, que posteriormente fueron mezcladas para dar lugar a una muestra compuesta representativa. Se evitó el contacto con materiales de metal a fin de evitar la contaminación durante su manipulación. Las muestras se guardaron en bolsas herméticas de polietileno hasta su procesamiento en el laboratorio.

Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y se pasaron por un tamiz de 2mm. Una pequeña fracción se homogeneizó en un mortero de ágata para proceder a la extracción de metales. Con la muestra restante, se calculó el contenido en materia orgánica mediante el cálculo de la pérdida de peso por combustión a 450° C; se midió el pH en suspensión acuosa del suelo en proporción 1:2,5 -peso de suelo/volumen de agua- (MAPA, 1994); se estimó el contenido en carbonatos por cálculo de la pérdida de peso tras la acidificación de las muestras con HCl 7%. La distribución de las clases granulométricas se midió con difracción láser con un analizador de partículas Mastersizer 2000®. Se determinó el contenido en agua de las muestras destinadas a análisis de metales mediante secado a 60° C hasta peso constante.

Productos agrícolas

Los productos agrícolas cultivados en las mismas parcelas muestreadas para suelos se muestrearon de Mayo a Diciembre de 2006, coincidiendo con la época de recolección de cada especie. En cada parcela se tomaron tres muestras siguiendo un patrón espacial aleatorio. La manipulación de las muestras se realizó siempre con guantes de nitrilo y se guardaron en bolsas herméticas de polietileno.

Análisis de metales

La extracción de metales se realizó sobre 0,5 g de suelo sometidos a una extracción ácida en 8 ml de Agua Regia (HCl - HNO₃ 3:1 *Baker Ra*®) en reactores de teflón de alta presión durante 15 minutos a 200° C en un horno microondas (metodología DIN 38414-S7). Las muestras así digeridas se diluyeron en HNO₃ 0,5 M hasta enrasar el extracto a 50 ml.

Se seleccionó la parte comestible de las muestras de frutos, que fueron cuidadosamente lavadas con agua destilada y conservadas a -20° C. Las muestras se liofilizaron y se homogeneizaron con un mortero de ágata. Se digirieron 0,05-0,10 g de muestra (n = 165) con 2 ml de HNO₃ (65% Merck Suprapur®) y 1 ml de H₂O₂ (30% Merck Suprapur®) en reactores de teflón durante 16 h a 95° C en una estufa. Los extractos se diluyeron en 30 ml de agua desionizada y se conservaron a 4 °C.

En cada serie de digestiones se atacaron en paralelo tres blancos de reactivos y tres réplicas de material de referencia (*Calcareous Loam Soil* – CRM 141R® y *Trace Elements in Hay Powder* – IAEA-V-10®).

Los contenidos de metales (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Hg y Pb) de los extractos fueron analizados por técnicas de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) en un aparato Perkin Elmer Optima 3200 RL®.

(concentraciones en mg kg^{-1}) o bien mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en un aparato modelo Perkin Elmer Elan 6000[®] ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

El cálculo aplicado para referir las concentraciones detectadas en el extracto respecto al peso seco de la muestra correspondiente se realizó según la ecuación:

$$M = [(M_{\text{ICP}} - B) \times P_E / D_E] / P_M$$

Donde,

M, concentración final del metal en la muestra, $\mu\text{g g}^{-1}$ (= mg kg^{-1})

M_{ICP} , concentración del metal en el extracto, $\mu\text{g l}^{-1}$

B, concentración del metal en el blanco, $\mu\text{g l}^{-1}$

P_E , peso del extracto, kg

D_E , densidad del extracto, kg l^{-1}

P_M , peso de la muestra, g

Un 15% de las muestras se analizó por triplicado, a fin de estimar la variabilidad metodológica a través de los resultados obtenidos para cada una de las réplicas. Los resultados de suelos se corrigieron en función del contenido en agua de las muestras para poder ser expresados en mg kg^{-1} de peso seco. Todo el material usado durante el proceso fue lavado mediante un baño ácido (HNO_3 5% v/v) durante 12 h y enjuagado tres veces con agua desionizada.

Análisis estadístico

Para identificar aquellos parámetros edafológicos que mejor describían la variabilidad de las muestras de suelos estudiadas se realizó un análisis de componentes principales (PCA), previa estandarización de los datos ($(x - \bar{x})/s$).

Para determinar la proporción de variación en la concentración de metales en suelos y frutos explicada por las distintas variables explicativas (Tabla 1) se utilizaron análisis de redundancia (RDA) para la descomposición de la varianza (Borcard et al. 1992; Stendera & Johnson 2006). La variación de las variables respuesta se puede descomponer en distintos componentes independientes (Fig. 2) a través del uso de covariables, cuya influencia se excluye del análisis. Para determinar la variación total explicada, la variación exclusiva de cada grupo de variables explicativas y la variación común, se realizaron los siguientes análisis (Tablas 2, 3): 1) un RDA *total*, con los tres grupos de variables explicativas sin covariables, para obtener una estimación de la variación total explicada en cada caso, 2) un RDA *parcial* con cada uno de los grupos de variables explicativas sin covariables, 3) un RDA *parcial* con cada pareja de grupos de variables explicativas sin covariables, 4) un RDA *parcial* con cada uno de los grupos de variables explicativas usando los otros dos grupos de variables explicativas como covariables y viceversa. Así, un total de 13 análisis fue realizado para cada grupo de variables respuesta (metales en suelos y metales en productos agrícolas), cuya variación fue dividida en siete componentes (Fig. 2). Todas las variables explicativas fueron testadas mediante un test de Monte Carlo (con 999 permutaciones no restringidas) para determinar la significación de la variación explicada por cada una de ellas (Tabla 1). Aquellas variables que explicaron una proporción de variación no

significativa ($p < 0,05$) fueron excluidas del análisis. Para realizar el análisis de redundancia, los valores originales de las variables edafológicas se han convertido en los coeficientes de cada muestra para los ejes 1 y 2 del PCA. De este modo se obtienen dos variables no redundantes e independientes entre sí que representan dos pares de variables (% arcilla - % materia orgánica y pH – CaCO_3).

Table 1 Response and explanatory variables used in RDA.

Tabla 1 Variables respuesta y variables explicativas usadas en el RDA.

Variables	p-value (Monte Carlo)
a) Response variables	
Metal concentration in soils (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb)	
b) Explanatory variables	
Irrigation technique (I)	
Drip irrigation	0,001
Superficial	0,001
Crop (C)	
Olive	0,001
Grape	ns
Fruit	ns
Citrics	0,001
Orchard	0,004
Position vs Flix reservoir (P)	
Upstream	0,005
Downstream	0,005

Variables	p-value (Monte Carlo)
a) Response variables	
Metal concentration in agricultural products (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)	
b) Explanatory variables	
Crop (C)	
Olive	0,001
Grape	0,022
Fruit	ns
Citrics	ns
Orchard	0,001
Metal concentration in soils (MS)	
Cr	ns
Mn	0,017
Fe	ns
Ni	ns
Cu	ns
Zn	0,042
Edafical variables (EV)	
Clay-OM	ns
pH- CaCO_3	0,003

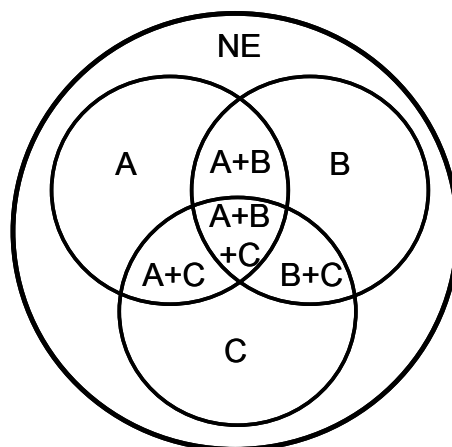


Fig. 2 Diagram representing the partition of the variation explained by three hypothetic subsets of variables A, B and C. Unique variation (A, B, C), partial common variation (A+B, A+C, B+C), total common variation (A+B+C) and unexplained variation (NE) are represented.

Fig.2 Representación de la descomposición de la variación explicada por tres grupos de variables hipotéticas A, B y C. Se representan la variación exclusiva (A, B, C), variación común parcial (A+B, A+C, B+C), variación común total (A+B+C) y variación no explicada (NE).

Table 2 The procedure of variation partitioning: variance explained in the metal concentration in soils by the different combinations of explanatory variables.

Tabla 2 Procedimiento de descomposición de la variación: variación en la concentración de metales en suelos explicada por las diferentes combinaciones de variables explicativas.

Run	Explanatory variable	Covariable	Explained variance
1	I,C,P	-	0,341
2	I	P,C	0,092
3	P,C	-	0,255
4	P,C	I	0,233
5	I	-	0,108
6	C	P,I	0,204
7	P,I	-	0,137
8	P,I	C	0,103
9	C	-	0,243
10	P	C,I	0,008
11	C,I	-	0,332
12	C,I	P	0,295
13	P	-	0,046

Table 3 The procedure of variation partitioning: variance explained in the metal concentration in agricultural products by the different combinations of explanatory variables.

Tabla 3 Procedimiento de descomposición de la variación: variación en la concentración de metales en productos agrícolas explicada por las diferentes combinaciones de variables explicativas.

Run	Explanatory variable	Covariable	Explained variance
1	C,MS,EV	-	0,657
2	C	MS,EV	0,344
3	MS,EV	-	0,233
4	MS,EV	C	0,040
5	C	-	0,621
6	MS	C,EV	0,032
7	C,EV	-	0,628
8	C,EV	MS	0,463
9	MS	-	0,133
10	EV	C,MS	0,005
11	C,MS	-	0,650
12	C,MS	EV	0,459
13	EV	-	0,155

Aquellos metales que presentaron valores por debajo del límite de detección (LD) en más de un 33% de las muestras no se incluyeron en los análisis estadísticos (Gough et al. 1988; Bennet et al. 2000). Este fue el caso del Se, Cd y Hg en las muestras de suelos y del As, Se, Cd, Hg y Pb en las muestras de productos agrícolas. El resto de valores por debajo del LD fueron sustituidos por 0.7 LD (Gough et al. 1988; Bennet et al. 2000).

Las tendencias más notables observadas en el RDA fueron testadas mediante técnicas de contraste no paramétricas (Kruskal-Wallis, Wilcoxon) para poder estimar su significación. Todos los análisis se llevaron a cabo con los programas CANOCO 4.5, PRIMER 6 y S-PLUS 6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización edafológica

Los suelos estudiados presentan un bajo contenido en materia orgánica, un contenido en carbonatos mayor del 40% o la presencia de roca concreta a poca profundidad (Tabla 4). Así, se pueden incluir en la categoría de Anthrosoles (FAO 1998), cuya formación está influenciada por la actividad humana (Porta et al. 1999). El contenido en arcilla presenta una distribución variable, lo que se puede relacionar con la diferente posición fisiográfica que ocupan las parcelas a lo largo del curso del río. El rango de pH de los suelos es estrecho (7,97-8,86) y presentan una naturaleza básica (Porta et al. 1999).

La caracterización edafológica de los suelos (ver PCA; Fig. 3) muestra como las variables más correlacionadas con el primer componente son el contenido en arcilla y el contenido en materia orgánica, que tienden a ser menores en cultivos de vid y fruta respecto del resto. El pH y el contenido en carbonatos son las variables que más se correlacionan con el segundo componente, y las parcelas dedicadas al cultivo del olivo son las que presentan valores mayores de estas variables.

Table 4 Edafical characteristics and metal concentrations in the studied soils. Metal concentrations are in mg kg⁻¹ dry weight.

Tabla 4 Características edafológicas y concentraciones de metales de los suelos estudiados. Las concentraciones de metales se expresan en mg kg⁻¹ de peso seco.

Variable	Minimum	25th percentile	Median	75th percentile	Maximum
a) Edafical variables					
% Clay	0,96	4,43	6,41	7,28	12,3
% OM	1,07	1,49	2,31	2,91	6,85
% CaCO ₃	29,8	40,9	42,7	51,1	75,7
pH	7,97	8,2	8,39	8,6	8,86
b) Metals					
Cr	10,5	13,9	17,2	22,5	44,6
Mn	171,0	243,0	304,3	358,7	534,1
Fe	8564	13269	15486	17615	27403
Ni	8,07	11,2	14,4	16,8	61,9
Cu	5,76	17,8	22,2	34,6	105,6
Zn	17,8	28,7	36,2	47,5	80,8
As	2,62	7,77	9,14	10,5	17,5
Se	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cd	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Hg	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,42
Pb	6,33	10,7	12,8	15,9	28,1

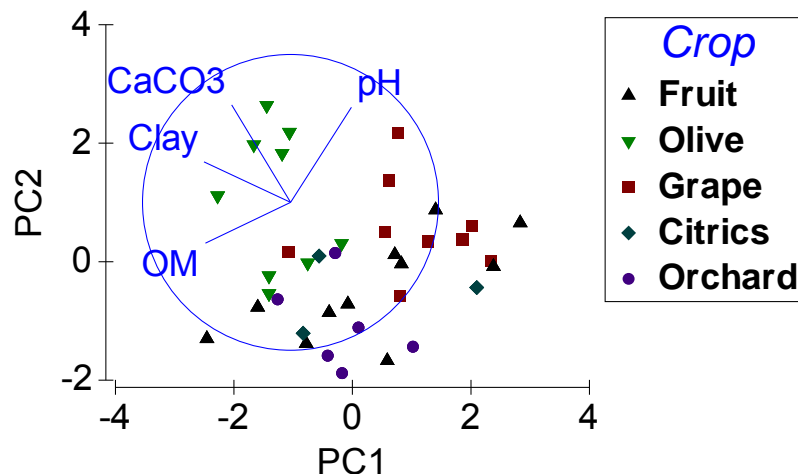


Fig. 3 The PCA plot of the edaphic variables of the soils studied (% of organic matter –OM-, % of clay –Clay-, % of CaCO₃ –CaCO₃- and pH). First and second components explain 45,7% and 33,2% of variation in the samples, respectively.

Fig. 3 Representación del PCA de las variables edafológicas de los suelos estudiados (% de materia orgánica –OM-, % de arcilla –Clay-, % de CaCO₃ –CaCO₃- y pH). El primer y segundo componentes explican un 45,7% y 33,2% de la variación de las muestras, respectivamente.

Metales en suelos

Las concentraciones medias de metales en los suelos analizados (Tabla 4) decrecen en el orden siguiente: Fe > Mn > Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > As > Se, Cd, Hg. Los niveles observados se ajustan fielmente a los encontrados por Rodríguez et al. (2008) en suelos agrícolas de la cuenca del Ebro, y son similares (Cu, Cd) o incluso menores (Cr, Ni, Zn, Pb) que las observadas en otros suelos agrícolas en España (Tabla 5). En comparación con suelos agrícolas de otros países (Tabla 5) estas tendencias se repiten, si bien los niveles de As observados en este estudio son algo mayores y los de Cd presentan concentraciones menores. Un 10 % de los suelos presentó concentraciones de Hg con valores detectables, que fueron similares a máximos encontrados en otros estudios (Zarcinas et al. 2004; Rodríguez et al. 2008). Ninguna de las muestras excede los límites establecidos por la legislación española que regula los niveles máximos de contaminantes en suelos (MP 2005; ARC 2006), excepto dos parcelas en el caso del Cu y una en el caso del Ni (Roig et al. 2007).

Table 5 Data on metal concentrations (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb) in agricultural soils from several studies. Mean values and range (in brackets, when available) are given. Data are expressed in mg kg⁻¹ of dry weight.

Tabla 5 Datos sobre concentraciones de metales (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg y Pb) en varios estudios de suelos agrícolas. Se incluyen los valores medios y el rango (entre paréntesis, si está disponible). Los datos se expresan en mg kg⁻¹ de peso seco.

Area	Cr	Ni	Cu	Zn	Reference
Agricultural soils Ebro basin (Spain)	18,0 (<0,1-98,0)	18,0 (2,0-66,0)	13,0 (2,0-122)	55,0 (11,0-175)	Rodríguez et al. 2008
Orchard crop soils (Spain)	30,3 (15,0-56,0)	21,5 (11,0-35,3)	19,2 (8,4-72,5)	51,8 (21,1-82,6)	Micó 2005
Agricultural soils (Spain)	-	-	46,1 (4,1-268)	57,5 (21,9-143)	Cano 1993
Rice crop soils (Spain)	-	24,6	28,1	65,6	Andreu & Gimeno 1999
Orchard and corn crop soils (Greece)	111	126	29,2	64,5	Stalikas et al. 1999
Agricultural soils (Taiwan)	21,4	34,6	19,4	93,7	Hseu et al. 2002
Rice crop soils (Thailand)	24,6 (0,2-159)	12,7 (0,2-112)	12,1 (0,2-65,9)	23,8 (0,5-138)	Zarcinas et al. 2004
Cereal and pulse crop soils (USA)	8,5	-	-	-	Darmody & Marlin 2001
Soybean and rice crop soils (USA)	-	-	-	-	Cooper & Gillespie 1999
Agricultural soils lower Ebro basin (Spain)	17,2 (10,5-44,6)	14,4 (8,1-61,9)	22,2 (5,8-106)	36,2 (17,8-80,8)	This study
Area	As	Cd	Hg	Pb	Reference
Agricultural soils Ebro basin (Spain)	-	0,4 (<0,01-1,0)	0,03 (<0,001-0,22)	15,0 (4,0-61,0)	Rodríguez et al. 2008
Orchard crop soils (Spain)	-	0,6 (0,4-1,0)	-	24,6 (3,8-91,6)	Micó 2005
Agricultural soils (Spain)	-	1,4 (0,05-5,7)	-	43,5 (14,4-83,6)	Cano 1993
Rice crop soils (Spain)	-	0,7	-	48,8	Andreu & Gimeno 1999
Orchard and corn crop soils (Greece)	31,2	0,4	-	11,2	Stalikas et al. 1999
Agricultural soils (Taiwan)	-	0,7	-	23,9	Hseu et al. 2002
Rice crop soils (Thailand)	6,4 (0,5-92,0)	0,04 (0,002-0,4)	0,03 (0,003-0,22)	19,9 (0,5-105)	Zarcinas et al. 2004
Cereal and pulse crop soils (USA)	6,5	2,5	-	24,5	Darmody & Marlin 2001
Soybean and rice crop soils (USA)	5,7	-	0,1	-	Cooper & Gillespie 1999
Agricultural soils lower Ebro basin (Spain)	9,1 (2,6-17,5)	<0,5	<0,1 (<0,1-0,4)	12,8 (6,3-28,1)	This study

El análisis de redundancia (Tabla 6, Fig. 4) indica que las variables explicativas consideradas (Tabla 1) explican un 34.1% de la variación en la concentración de metales en suelos. La mayor parte de la variación se debe al tipo de cultivo (20,4%), mientras que el tipo de riego explica un porcentaje menor (9,2%), y la posición de las parcelas respecto a Flix (foco puntual de contaminación) es muy baja (0,8%). La variación compartida por las distintas variables explicativas también presenta valores especialmente bajos en el caso de la interacción regadío-cultivo y la interacción regadío-posición (ver Tabla 6). Así, de los factores estudiados, el tipo de cultivo se constituye como el factor más decisivo a la hora de explicar el contenido de metales en los suelos, mientras que la posición respecto al embalse tiene una influencia despreciable. El alto porcentaje de variación no explicado (65,9%) indica de la existencia de otros factores ambientales que deben tener una mayor influencia en la distribución de los metales en las parcelas de estudio. Así, por ejemplo, el fondo geogénico del sustrato geológico (Porta et al. 1999; Navas & Machín 2002; Kabata-Pendias 2004), los usos históricos del suelo (Cooper & Gillespie 2001; Chopin et al. 2003; Madejón & Lepp 2007) o el uso de productos fitosanitarios y fertilizantes (Gimeno-García et al. 1996; Wong et al. 2002; Zarcinas et al. 2004; Banat et al. 2007; Rodríguez et al. 2008) también pueden tener una influencia significativa.

Table 6 Calculation of the variation explained by each component in the variance partitioning model for metal concentration in soils.

Tabla 6 Cálculo de la variación explicada por cada componente en el modelo de descomposición de la variación de la concentración de metales en suelos.

Factor	Abbreviation	Calculation (n° of run, Table 2)	Explained variation
Irrigation technique	I	2	0,092
Crop	C	6	0,204
Position vs Flix	P	10	0,008
Crop & Irrigation technique	I+C	12-6-2	0,000
Position vs Flix & Irrigation technique	I+P	8-2-10	0,003
Position vs Flix & Crop	C+P	4-6-10	0,021
Position vs Flix & Crop & Irrigation technique	I+C+P	7-8-(12-6-2)-(4-6-10)	0,014
Total explained	Tot	1	0,341
Unexplained	NE		0,659

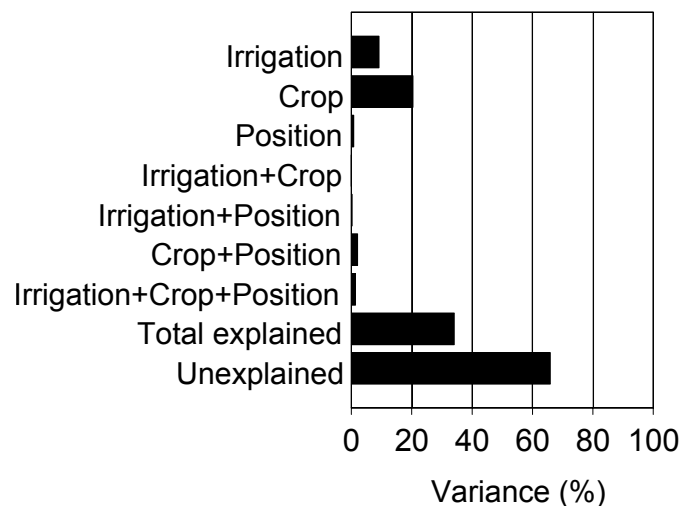


Fig. 4 Sources of variation in metal concentrations in soils. Columns represent the amount of variation (%) in Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As and Pb accounted for by each subset of variables and their interactions.

Fig. 4 Fuentes de variación en la concentración de metales en suelos. Las columnas representan la proporción de variación (%) en la concentración de Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As y Pb explicada por cada grupo de variables y sus interacciones.

La representación gráfica de la ordenación del RDA (Fig. 5) muestra como altas concentraciones de Mn, As, Fe, Zn, Pb (y en menor medida, Cu y Cr) están asociadas a las parcelas de cítricos y huerta mientras que las parcelas de olivo presentan concentraciones menores. El análisis de contraste confirma esta tendencia; así, las concentraciones de Mn, As, Fe y Zn son significativamente mayores en parcelas de cítricos y huerta que en el resto y menores en las parcelas de olivo (Wilcoxon; $p < 0,05$). Ésta tendencia, aunque no significativa con la excepción del Pb (Wilcoxon; $p < 0,01$), también se observa en función del tipo de riego, de manera que las parcelas regadas mediante riego superficial (aspersión y canales) se asocian con concentraciones mayores de los metales mencionados. Las tendencias mencionadas están relacionadas con la distribución de las parcelas a lo largo del área de estudio (Fig. 1). Las parcelas de cítricos y productos hortícolas se sitúan en la parte final de la cuenca del río, mientras que las de olivo (principalmente regadas por microirrigación) se encuentran en la parte más alta de la cuenca dentro del área de estudio. Ello apunta a un efecto derivado del funcionamiento del río como colector de materiales a lo largo de toda su cuenca hidrográfica (Presley et al. 1980; Cooper & Gillespie 2001). Así, las parcelas agrícolas situadas en la parte más baja de la cuenca presentan una edafología más influenciada por procesos de sedimentación y acumulan mayor cantidad de metales arrastrados por las aguas del río, siendo difícil discriminar su origen. En este sentido, Rodríguez et al. (2008) describen una variación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn asociada a complejas interacciones entre actividades humanas (industriales y agrícolas) y procesos naturales (influencia del fondo geogénico) en suelos agrícolas de la cuenca del Ebro.

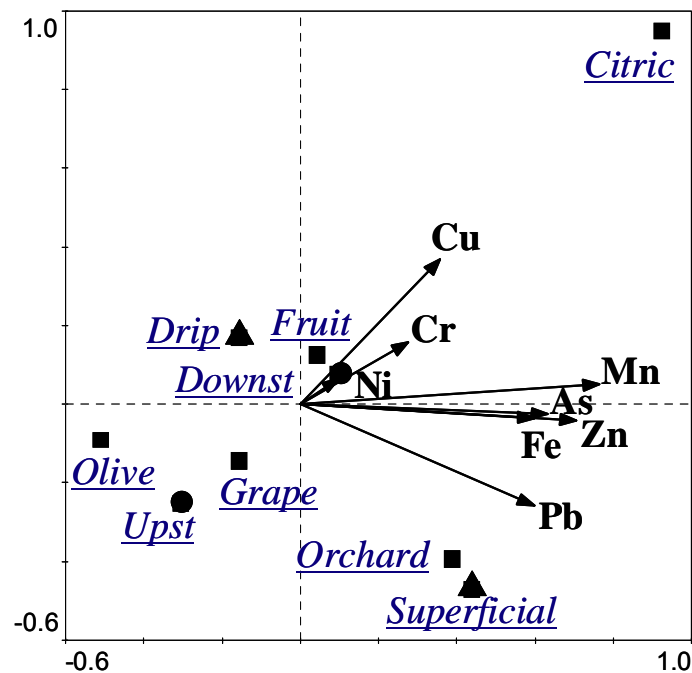


Fig. 5 Ordination biplot of metal concentrations in soils (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb) and explanatory variables, represented as centroids of the samples (irrigation technique, ▲; crop type, ■; position vs Flix reservoir, ●-*Upst* = Upstream, *Downst* = Downstream-).

Fig. 5 Gráfico de ordenación de las concentraciones de metales en suelos (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb) y las variables explicativas, representadas como centroides de las muestras (tipo de riego, ▲; tipo de cultivo, ■; posición respecto al embalse de Flix, ●-*Upst* = aguas arriba, *Downst* = aguas abajo-).

Metales en productos agrícolas

Las concentraciones de metales decrecen en el orden: Fe > Cu > Zn > Mn > Cr > Ni > As > Se, Pb, Cd y Hg, siendo los metales pesados no esenciales (Cd, Hg y Pb) los menos abundantes (Tabla 7). Estas concentraciones, comparadas con otros estudios sobre productos agrícolas de la bibliografía (Tabla 8) presentan rangos similares, si bien las concentraciones de Mn, Zn y Cu son ligeramente superiores en los cultivos de huerta, así como los niveles de Cu en algunas muestras de oliva. Los niveles de Cd, sin ser especialmente altos, son mayores en las muestras de productos hortícolas que en el resto de muestras, coincidiendo con los resultados obtenidos por Tripathi (1997), Bordajandi (2004), Santos (2004) y Muñoz (2005). La mayoría de las parcelas que presentan niveles detectables de Hg en productos agrícolas no presentan niveles detectables en suelos y se encuentran dispersas por el territorio (Fig. 6). Ninguna de las muestras supera las concentraciones máximas permitidas por la legislación vigente (EC 2001; EC 2006).

Table 7 Concentrations of metals (mg kg⁻¹ dry weight) in agricultural products.

Tabla 7 Concentraciones de metales (mg kg⁻¹ de peso seco) en productos agrícolas.

Metal	Minimum	25th percentile	Median	75th percentile	Maximum
Cr	0,16	0,75	0,95	1,38	3,24
Mn	0,88	2,24	4,06	6,82	123,40
Fe	6,31	19,81	31,06	45,83	275,46
Ni	< 0,06	< 0,06	0,08	0,40	3,47
Cu	0,65	3,89	6,26	10,16	51,56
Zn	0,82	2,88	5,58	13,58	83,91
As	< 0,06	< 0,06	< 0,06	0,06	0,45
Se	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55	0,94
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,32
Hg	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	0,15
Pb	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,41

Table 8 Data on metal concentrations (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb) in agricultural products from several studies. Mean values and range (in brackets, when available) are given. Data are expressed in mg kg⁻¹ of fresh weight.

Table 8 Datos sobre concentraciones de metales (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg y Pb) en productos agrícolas tomados de varios estudios. Se incluyen los valores medios y el rango (entre paréntesis, si está disponible). Los datos se expresan en mg kg⁻¹ de peso fresco.

Product	Country	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Reference
Olive	Spain (Huelva)	-	(0,90-6,20)	(21,2-49,1)	-	(3,30-12,6)	Madejón et al 2006
Olive	Turkey	0,59 (0,39-1,30)	-	7,08 (4,45-12,27)	0,37 (0,20-0,50)	0,78 (0,54-1,37)	Şahan et al 2007
Olive oil	Spain (Granada)	0,020	-	-	-	-	Lendinez et al 2001
Grape	Netherlands	-	0,68 (<0,20-1,82)	-	-	0,60 (0,43-0,88)	Ellen et al 1990
Fruit	India	0,68	-	-	-	-	Sinha et al 2006
Fruit	Spain (Tarragona)	< 0,25	0,62	-	0,06	-	Bocio et al 2004
Fruit	India	-	-	-	-	0,51	Tripathi et al 1997
Fruit	Netherlands	-	0,66 (<0,20-1,58)	-	-	0,84 (<0,20-2,54)	Ellen et al 1990
Fruit	Brasil	(0,008-0,012)	(0,40-1,10)	-	(<2x10 ⁻⁵ -0,09)	(0,20-0,50)	Santos et al 2004
Citrics	Spain (Huelva)	-	-	-	-	0,866	Bordajandi et al 2004
Citrics	Brasil	(0,012-0,590)	(0,20-0,80)	-	(0,012-0,290)	(0,20-0,80)	Santos et al 2004
Citrics	Netherlands	-	0,42 (<0,20-0,88)	-	-	0,66 (0,40-1,82)	Ellen et al 1990
Vegetables	China	-	-	-	-	0,992 (0,405-2,13)	Zheng et al 2007
Vegetables	India	0,06	-	-	-	18,75	Sinha et al 2006
Vegetables	Spain (Huelva)	-	-	-	0,21	0,493	Bordajandi et al 2004
Vegetables	Spain (Tarragona)	< 0,25	3,87	-	-	-	Bocio et al 2004
Vegetables	Brasil	(0,008-0,120)	(1,50-8,00)	-	(0,012-0,072)	(0,10-0,40)	Santos et al 2004
Vegetables	India	-	-	-	-	0,92	Tripathi et al 1997
Vegetables	Spain (Tarragona)	0,044	-	-	-	0,66	Schuhmacher et al 1993
Vegetables	Netherlands	-	1,03 (0,42-5,22)	-	-	0,70 (0,23-1,59)	Ellen et al 1990
Vegetables	Spain (Granada)	0,014 (0,011-0,020)	-	-	-	-	Lendinez et al 2001
Olive	Spain (Tarragona)	1,17 (0,87-1,59)	2,34 (0,88-10,87)	8,59 (3,03-29,79)	0,04 (<0,01-0,24)	5,28 (1,42-19,1)	This study
Grape	Spain (Tarragona)	0,18 (0,04-0,29)	0,70 (0,28-3,43)	5,77 (1,70-11,17)	< 0,01 (<0,01-0,14)	1,49 (0,59-15,47)	This study
Fruit	Spain (Tarragona)	0,13 (0,07-0,25)	0,68 (0,11-1,46)	6,14 (0,84-12,77)	0,04 (<0,01-0,22)	0,97 (0,08-2,06)	This study
Citrics	Spain (Tarragona)	0,20 (0,06-0,53)	0,35 (0,21-0,97)	6,33 (1,97-11,32)	< 0,01 (<0,01-0,13)	0,55 (0,34-1,29)	This study
Vegetables	Spain (Tarragona)	0,17 (0,09-0,24)	7,42 (2,53-22,2)	13,36 (7,90-49,58)	0,12 (<0,01-0,59)	1,21 (0,68-6,53)	This study
Total	Spain (Tarragona)	0,17 (0,04-1,59)	0,88 (0,11-22,2)	6,90 (0,84-49,58)	< 0,01 (<0,01-0,59)	1,18 (0,08-19,1)	This study

Table 8 (Cont.)

Table 8 (Cont.)

Product	Country	Zn	As	Cd	Hg	Pb	Reference
Olive	Spain (Huelva)	(6,10-21,9)	(0,01-1,26)	(0,003-0,03)	-	(0,18-0,85)	Madejón et al 2006
Olive	Turkey	10,58 (5,59-14,30)	-	0,12 (0,09-0,16)	-	0,75 (0,56-0,86)	Şahan et al 2007
Grape	Netherlands	0,98 (0,50-1,81)	-	0,003 (<0,001-0,006)	0,002 (<0,001-0,003)	0,021 (0,016-0,031)	Ellen et al 1990
Fruit	Jamaica	-	0,004	-	-	-	Uneyama et al 2007
Fruit	Chile	-	0,007	0,002	< 0,001	0,225	Muñoz et al 2005
Fruit	Spain (Tarragona)	-	< 0,05	< 0,03	< 0,05	0,01	Bocio et al 2004
Fruit	Spain (Catalonia)	-	0,018	0,011	0,006	0,016	Llobet et al 2003
Fruit	India	1,15	-	1,5x10 ⁻⁴	-	0,007	Tripathi et al 1997
Fruit	Spain (Tarragona)	-	-	0,063	-	0,076	Schuhmacher et al 1991
Fruit	India	-	-	-	-	0,22 (0,025-0,542)	Sharma et al 2005
Fruit	Netherlands	0,94 (<0,20-2,01)	-	0,006 (<0,001-0,024)	0,003 (<0,001-0,006)	0,017 (<0,010-0,049)	Ellen et al 1990
Fruit	France	-	0,076	-	-	-	Uneyama et al 2007
Fruit	Brasil	(0,06-21,0)	-	(<8x10 ⁻⁶ -0,009)	-	(<2x10 ⁻⁵ -0,027)	Santos et al 2004
Citrics	Spain (Huelva)	1,21	0,005	0,002	0,005	0,023	Bordajandi et al 2004
Citrics	Brasil	(0,20-8,60)	-	(<3x10 ⁻⁵ -3x10 ⁻⁴)	-	(0,009-0,044)	Santos et al 2004
Citrics	Netherlands	0,88 (0,67-1,53)	-	0,002 (<0,001-0,015)	<0,001	0,034 (<0,010-0,175)	Ellen et al 1990
Vegetables	China	16,7 (2,93-66,9)	-	0,996 (0,011-4,58)	0,004 (0,0005-0,015)	1,60 (0,067-5,47)	Zheng et al 2007
Vegetables	India	127,25	-	-	-	-	Sinha et al 2006
Vegetables	Chile	-	0,007	0,004	<0,0002	0,031	Muñoz et al 2005
Vegetables	Spain (Huelva)	7,31	0,005	0,008	0,002	0,008	Bordajandi et al 2004
Vegetables	Spain (Tarragona)	-	< 0,05	< 0,03	< 0,05	0,04	Bocio et al 2004
Vegetables	Brasil	(1,40-7,40)	-	(0,001-0,010)	-	(0,003-0,075)	Santos et al 2004
Vegetables	Spain (Catalonia)	-	0,002	0,005	5x10 ⁻⁴	0,154	Llobet et al 2003
Vegetables	India	3,37	-	0,009	-	0,052	Tripathi et al 1997
Vegetables	Spain (Tarragona)	2,87	-	-	-	-	Schuhmacher et al 1993
Vegetables	Spain (Tarragona)	-	-	0,115	-	0,149	Schuhmacher et al 1991
Vegetables	India	-	-	-	-	0,007 (0,002-0,018)	Sharma et al 2005
Vegetables	Netherlands	2,65 (1,20-4,34)	-	0,011 (0,004-0,028)	-	0,011 (<0,010-0,047)	Ellen et al 1990
Vegetables	Spain (Granada)	-	-	-	-	-	Lendinez et al 2001
Vegetables	France	-	0,017	-	-	-	Uneyama et al 2007
Vegetables	Jamaica	-	0,009	-	-	-	Uneyama et al 2007
Olive	Spain (Tarragona)	3,41 (1,37-34,9)	< 0,01 (<0,01-0,06)	< 0,002 (<0,002-0,008)	< 0,01 (<0,01-0,07)	< 0,006 (<0,006-0,144)	This study
Grape	Spain (Tarragona)	0,70 (0,17-1,68)	< 0,01 (<0,01-0,06)	< 0,002 (<0,002-0,008)	< 0,01 (<0,01-0,02)	< 0,006 (<0,006-0,035)	This study
Fruit	Spain (Tarragona)	1,41 (0,18-2,85)	< 0,01 (<0,01-0,02)	< 0,002 (<0,002-0,010)	< 0,01	< 0,006 (<0,006-0,017)	This study
Citrics	Spain (Tarragona)	0,56 (0,24-1,54)	< 0,01	< 0,002	< 0,01	< 0,006 (<0,006-0,007)	This study
Vegetables	Spain (Tarragona)	8,13 (2,46-16,8)	0,02 (<0,01-0,08)	0,013 (<0,002-0,054)	< 0,01 (<0,01-0,03)	< 0,006 (<0,006-0,007)	This study
Total	Spain (Tarragona)	1,51 (0,17-34,9)	< 0,01 (<0,01-0,08)	< 0,002 (<0,002-0,054)	< 0,01 (<0,01-0,07)	< 0,006 (<0,006-0,144)	This study

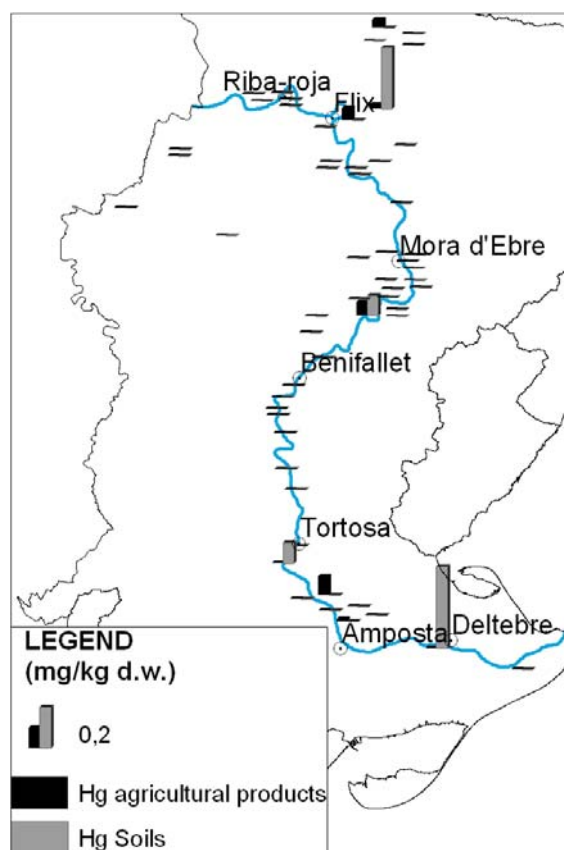


Fig. 6 Hg levels in soils (grey bars) and agricultural products (black bars).

Fig. 6 Niveles de Hg en suelos (barras grises) y productos agrícolas (barras negras).

La variación en la concentración de metales en los productos agrícolas se ha estudiado en función de las variables: tipo de cultivo, concentración de metales en suelos y variables edafológicas. El tipo de cultivo se ha incluido por ser el factor que mayor cantidad de variación explica en la concentración de metales en suelos (ver Figura 4), que se ha introducido a su vez como variable explicativa debido a que el suelo es la fuente principal de metales para las plantas (Kabata-Pendias 2004). Las variables edafológicas (% de arcilla, % de CaCO_3 , % de materia orgánica y pH) también son incluidas ya que condicionan la adsorción de los metales al sustrato, su forma química y su biodisponibilidad, condicionando así su paso a la planta (Bryan & Langston 1992; Porta et al. 1999; Kashem & Singh 2001; Kabata-Pendias 2004; Carbonell et al. 1995; Bauer & Blodau 2006; Banat et al. 2007). El tipo de riego y la posición respecto al embalse no se incluyen en el análisis debido a la escasa influencia que muestran en la variación de las concentraciones de metales en suelos.

Según el modelo de descomposición de la variación (Tabla 9, Fig. 7) el tipo de cultivo es también el factor que explica una mayor proporción (34,4% respecto del 65,7% del total). Las diferencias fisiológicas y la acumulación diferencial de los distintos metales como nutrientes en cada especie agrícola (Mas & Azcue 1993) son la causa más probable de este resultado. Al contrario, la concentración de metales en suelos y las variables edafológicas no resultan buenos predictores de la concentración de metales en

productos agrícolas, ya que explican un porcentaje bajo de variación (3,2% y 0,5%, respectivamente). Si bien, se debe tener en cuenta que varias de las variables covarían y explican un porcentaje común de variación importante. Así por ejemplo, la variación parcial común debida a las interacciones cultivo-metales en suelo y cultivo-variables edafológicas representa el 8,3% y el 11,4%, respectivamente. Esto indica que el tipo de cultivo no es independiente de las características edafológicas del suelo ni, por extensión, del contenido en metales de éste. Así, cada especie agrícola presenta unos requerimientos ecológicos que definen unas características edafológicas determinadas y por eso existe una parte de la variación que depende conjuntamente de ambos factores. En este sentido, también resulta explicativo el hecho de que la variación total común (cultivo-metales en suelos-variables edafológicas) represente un porcentaje considerable de variación en la concentración de metales en frutos (7,9%). Existe un 34,3% de variación no explicado por las variables en estudio, que puede ser debido a diferentes aportes externos de metales. En este sentido, la existencia de procesos de deposición atmosférica o el uso de productos fitosanitarios y fertilizantes son fuentes de metales en plantas y productos agrícolas ampliamente descritas en la literatura (Somers 1974; Mas & Azcue 1993; Schuhmacher et al. 1993; Chopin et al. 2003; Kabata-Pendias 2004; Zarcinas et al. 2004).

Table 9 Calculation of the variation explained by each component in the variance partitioning model for metal concentration in agricultural products.

Tabla 9 Cálculo de la variación explicada por cada componente en el modelo de descomposición de la variación de la concentración de metales en productos agrícolas.

Factor	Abbreviation	Calculation (n° of run, Table 3)	Explained variation
Crop	C	2	0,344
Metals in soils	MS	6	0,032
Edafical variables	EV	10	0,005
Crop+Metals in soils	C+MS	12-6-2	0,083
Crop+Edafical variables	C+EV	8-2-10	0,114
Metals in soils+Edafical variables	MS+EV	4-6-10	0,003
Crop+Metals in soils+Edafical variables	C+MS+EV	7-8-(12-6-2)-(4-6-10)	0,079
Total explained	Tot	1	0,657
Unexplained	NE		0,343

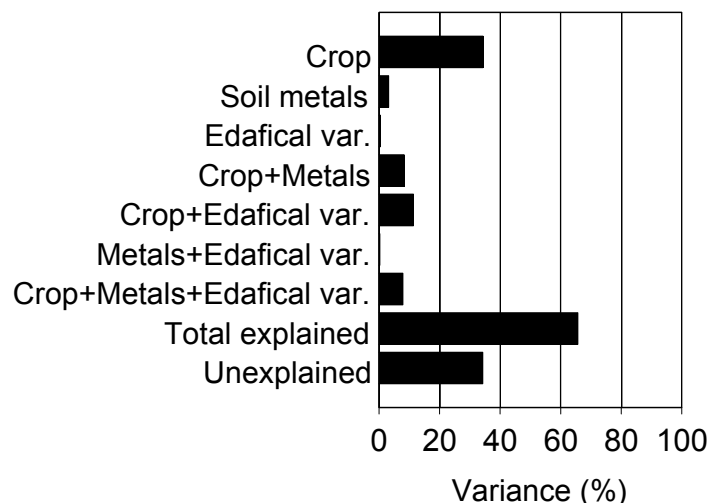


Fig. 7 Sources of variation in metal concentrations in agricultural products. Columns represent the variation (%) in Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Zn accounted for by each subset of variables and their combinations.

Fig. 7 Sources of variation in metal concentrations in agricultural products. Columns represent the variation (%) in Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Zn accounted for by each subset of variables and their combinations.

En el gráfico de ordenación de variables (Fig. 8) se observa un aumento de la mayoría de metales (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) en las parcelas de cultivos hortícolas, mientras que el resto de cultivos presentan concentraciones significativamente menores de dichos metales excepto en el caso del Cu (Kruskal-Wallis, $p < 0,001$). Otros estudios describen también una mayor concentración de Mn (Bocio et al. 2005; Santos et al. 2004), Zn (Tripathi et al. 1997; Bordajandi et al. 2004), Cu (Tripathi et al. 1997) y Ni (Bocio et al. 2005) en muestras de productos hortícolas respecto a otros productos agrícolas. Esta tendencia coincide con los resultados de Ellen et al. (1990); Schuhmacher et al. (1991); Tripathi et al. (1997); Bordajandi et al. (2004); Santos et al. (2004) y Muñoz et al. (2005). Así, el 90% de las muestras que presentan valores de Cd detectables son productos hortícolas (Fig. 9). También existe una relación de las parcelas hortícolas con niveles menores de pH-CaCO₃, lo cual podría tener relación con una mayor disponibilidad de metales del suelo y su transferencia a la planta. De hecho, se observa una tendencia similar en las concentraciones de Zn, Mn y Fe en suelo, lo que puede apuntar a un proceso de transferencia suelo-planta.

El segundo eje (Fig. 8) representa un aumento significativo de las concentraciones de Cr en las muestras de oliva en comparación con el resto de cultivos (Kruskal-Wallis, $p < 0,001$). Estos niveles de Cr son similares a los encontrados en otros estudios (Sahan et al 2007) y pueden estar relacionados con la capacidad de adsorción del Cr que presenta el fruto del olivo (Capasso et al. 2004; Cimino et al. 2005).

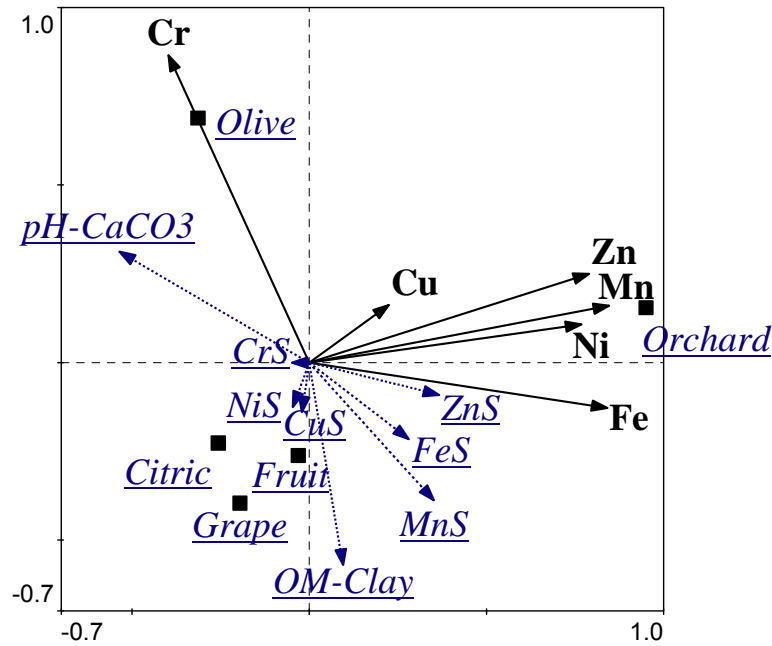


Fig. 8 Ordenation biplot of metal concentrations in agricultural products (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; continuous-lined arrows) and explanatory variables: metal concentrations in soils (CrS, MnS, FeS, NiS, CuS, ZnS) and edafical variables (pH-CaCO₃, OM-Clay) are represented as dashed-lined arrows; type of crop is represented by centroids of the samples (■).

Fig. 8 Gráfico de ordenación de las concentraciones de metales en productos agrícolas (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; líneas continuas) y las variables explicativas: la concentración de metales en suelos (CrS, MnS, FeS, NiS, CuS, ZnS) y las variables edafológicas (pH-CaCO₃, MO-Clay) se representan con líneas discontinuas; el tipo de cultivo se representa como centroides de las muestras (■)

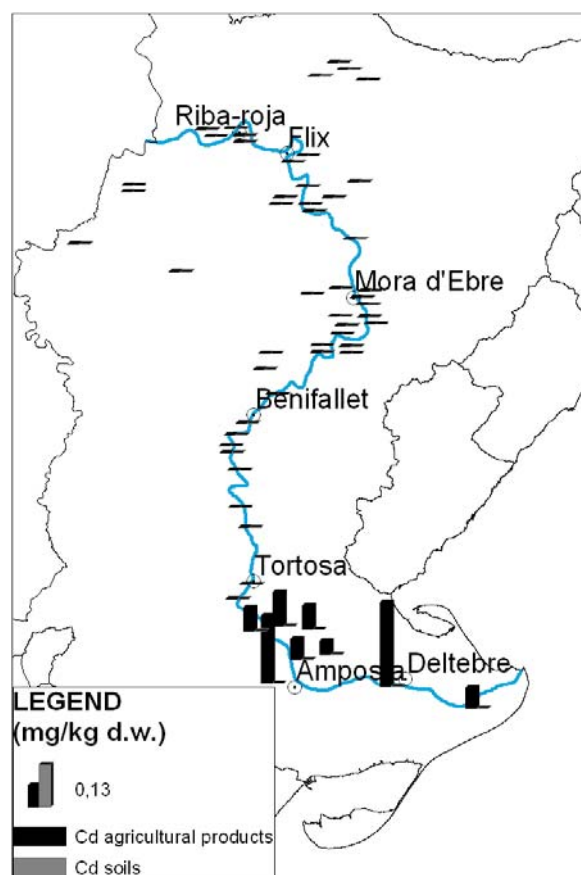


Fig. 9 Cd levels in soils (grey bars) and agricultural products (black bars).

Fig. 9 Niveles de Cd en suelos (barras grises) y productos agrícolas (barras negras).

CONCLUSIONES

El principal factor estudiado que determina la concentración de metales en suelos y en productos agrícolas de las parcelas de estudio es el tipo de productos cultivados en ellas, lo cual no es independiente de la situación de las parcelas dentro del área de estudio. Así, las concentraciones tienden a ser mayores en los suelos de las parcelas de cítricos y huerta, situadas en la parte final de la zona de estudio y sometida a una mayor influencia del río como colector de materiales a lo largo de toda la cuenca hidrográfica. Las diferencias en las concentraciones de metales en los distintos productos agrícolas apuntan a diferencias fisiológicas entre las distintas especies de cultivo, así como al resultado de una historia diferente de posibles tratamientos químicos y acumulación en suelos para los distintos tipos de cultivo. Así, las olivas presentan niveles altos de Cr y las muestras de productos hortícolas presentan niveles de Mn, Fe, Zn, Ni, Cu y Cd mayores que el resto de productos, todo ello en concordancia con otros datos publicados. Las concentraciones observadas no superan los límites establecidos por la legislación española tanto en suelos como en productos agrícolas, salvo pequeñas excepciones (tres parcelas superando límites de Cu y Ni en suelos). Asimismo, la influencia del embalse de Flix como posible fuente de dispersión de metales no resulta significativa en las parcelas estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por el Ministerio de Medio Ambiente del Gobierno de España y la Generalitat de Catalunya.

Por el servicio prestado en el proceso de análisis de metales, gracias a los *Serveis Científicotècnics* de la Universitat de Barcelona, en concreto a Antoni Padró por sus consejos y profesionalidad.

A David Soto, Carme Bosch, Joan Ramon Gispert, Luis Carrasco, Gustavo Carreras, Jonathan Ortiz, Guillermo de Mendoza y Paula Fonollà su ayuda prestada en diferentes fases del trabajo realizado.

BIBLIOGRAFÍA

- Andreu, V., & Gimeno-García, E. (1999). Evolution of heavy metals in marsh areas under rice farming. *Environmental Pollution*, 104, 271-282.
- ARC, Agència de residus de Catalunya (2006) Valors dels nivells genèrics de referència (NGR) per metalls i protecció de la salut humana aplicables a Catalunya. <http://www.arc-cat.net/ca/altres/sols/ngr.html>
- Banat, K.M., Howari, F.M., & To'mah, M.M. (2007). Chemical Fractionation and Heavy Metal Distribution in Agricultural Soils, North of Jordan Valley. *Soil and Sediment Contamination*, 16, 89 - 107.
- Bauer, M., & Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of The Total Environment*, 354, 179-190.
- Bennet, J.P., Chiriboga, E., Coleman, J., & Waller, D.M. (2000) Heavy metals in wild rice from northern Wisconsin. *The Science of the Total Environment*, 246, 261-269.
- Berzas, J.J., Garcia, L.F., & Rodríguez, R.C. (2003). Distribution of mercury in the aquatic environment at Almaden, Spain. *Environmental Pollution*, 122, 261-271.
- Bocio, A., Nadal, M., & Domingo, J. (2005). Human exposure to metals through the diet in Tarragona, Spain. *Biological Trace Element Research*, 104, 193-201.
- Borcard, D., Legendre, P., & Drapeau, P. (1992). Partialling out the Spatial Component of Ecological Variation. *Ecology*, 73, 1045-1055.
- Bordajandi, L.R., Gomez, G., Abad, E., Rivera, J., Fernandez-Baston, M.M., Blasco, J., & Gonzalez, M.J. (2004). Survey of Persistent Organochlorine Contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), Heavy Metals (Cu, Cd, Zn, Pb, and Hg), and Arsenic in Food Samples From Huelva (Spain): Levels and Health Implications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 992-1001.
- Bryan, G.W., & Langston, W.J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76, 89-131.
- Cano, M.Á. (1993). Contenidos Totales y Formas Cambiables de Zn, Cu, Pb y Cd en Suelos Agrícolas de la Zona Suroccidental de Madrid. In: Departamento de Edafología y Geología. University Complutense of Madrid, Madrid, Spain.
- Capasso, R., Pigna, M., DeMartino, A., Pucci, M., Sannino, F., & Violante, A. (2004). Potential Remediation of Waters Contaminated with Cr(III), Cu, and Zn by Sorption on the Organic Polymeric Fraction of Olive Mill Wastewater (Polymerin) and Its Derivatives. *Environmental Science & Technology*, 38, 5170-5176.
- Carbonell, A.A., Burló, F.M., & Mataix, J. (1995). Arsénico en el Sistema Suelo-Planta. Significado Ambiental. Universidad de Alicante (Español), Alicante, Spain.
- Cimino, G., Cappello, R.M., Caristi, C., & Toscano, G. (2005). Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants. *Chemosphere*, 61, 947-955.
- Cooper, C.M., & Gillespie, W.B. (2001). Arsenic and mercury concentrations in major landscape components of an intensively cultivated watershed. *Environmental Pollution*, 111, 67-74.
- Chopin, E., & Alloway, B. (2007). Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Riotinto and

- Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air, & Soil Pollution*, 182, 245-261.
- Chopin, E., Black, S., Hodson, M.E., Coleman, M.L., & Alloway, B.J. (2003). A preliminary investigation into mining and smelting impacts on trace element concentrations in the soils and vegetation around Tharsis, SW Spain. *Mineral Mag*, 67, 279-288.
- Darmody, R.G., & Marlin, J.C. (2002). Sediments and Sediment-Derived Soils in Illinois: Pedological and Agronomic Assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 77, 209-227.
- EC. European Union, Commission Regulation N° 466/2001
- EC. European Union, Commission Regulation N° 1881/2006
- Ellen, G., van Loon, J.W., & Tolsma, K. (1990). Heavy metals in vegetables grown in the Netherlands and in domestic and imported fruits. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung*, 190, 34-39.
- Ferrara, R., Maserti, B.E., & Breder, R. (1991). Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt. Amiata, Italy). *Water, Air, & Soil Pollution*, 56, 219-233.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (1998). World reference base for soil resources. International Soil Reference and Information Centre (ISRIC), Rome, Italy.
- Gimeno-García, E., Andreu, V., & Boluda, R. (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92, 19-25.
- Gough, L.P., Severson, R.C., & Jackson, L.L. (1988). Determining baseline element composition of lichens. *Water, Air, & Soil Pollution*, 38, 157-167.
- Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Liya, Q., Faganeli, J., & Drobne, D. (2003). Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *The Science of the Total Environment*, 304, 231-256.
- Hseu, Z.-Y., Chen, Z.-S., Tsai, C.-C., Tsui, C.-C., Cheng, S.-F., Liu, C.-L., & Lin, H.-T. (2002). Digestion Methods for Total Heavy Metals in Sediments and Soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 141, 189-205.
- Jung, M.C., & Thornton, I. (1996). Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 11, 53-59.
- Jung, M.C., & Thornton, I. (1997). Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb-Zn mine in Korea. *Science of The Total Environment*, 198, 105-121.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements--an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143-149.
- Kashem, M.A., & Singh, B.R. (2001). Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61, 247-255.
- Lee, C.G., Chon, H.-T., & Jung, M.C. (2001). Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1377-1386.
- Lendinez, E., Lorenzo, M.L., Cabrera, C., & López, M.C. (2001). Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy products. *The Science of the Total Environment*, 278, 183-189.

- Liu, H., Probst, A., & Liao, B. (2005). Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). *Science of The Total Environment*, 339, 153-166.
- Llobet, J.M., Falco, G., Casas, C., Teixido, A., & Domingo, J.L. (2003). Concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in common foods and estimated daily intake by children, adolescents, adults, and seniors of Catalonia, Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 838-842.
- Madejón, P., Marañón, T., & Murillo, J. M. (2006). Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. *Science of The Total Environment*, 355, 187-203.
- Madejon, P., & Lepp, N.W. (2007). Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic-contaminated substrate: A sustainable natural remediation? *Science of The Total Environment*, 379, 256-262.
- Mas, A., & Azcue, J.M. (1993). Metales en Sistemas Biológicos. Promociones y Publicaciones Universitarias, Barcelona, Spain.
- Merian, E. (1991). Metals and Their Compounds in the Environment. VCH Publishers, Inc., New York, USA.
- Micó, C. (2005). Estudio de Metales Pesados en Suelos Agrícolas con Cultivos Hortícolas de la Provincia de Alicante. In: Departamento de Planificación Territorial. University of Alicante, Alicante, Spain.
- MP, Ministerio de la Presidencia (2005) Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Vol. 15. Boletín Oficial del Estado.
- Muñoz, O., Bastias, J.M., Araya, M., Morales, A., Orellana, C., Rebolledo, R., & Velez, D. (2005). Estimation of the dietary intake of cadmium, lead, mercury, and arsenic by the population of Santiago (Chile) using a Total Diet Study. *Food and Chemical Toxicology*, 43, 1647-1655.
- Navas, A., & Machín, J. (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17, 961-973.
- Ordóñez, R., Giráldez, J., Vanderlinden, K., Carbonell, R., & González, P. (2007). Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. Post cleaning effects. *Water, Air, & Soil Pollution*, 178, 229-243.
- Porta, J., López-Acevedo, M., & Roquero, C. (1999). Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. Mundiprensa, Barcelona, Spain.
- Presley, B.J., Trefry, J.H., & Shokes, R.F. (1980). Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments. *Water, air, and soil pollution*, 13, 481-494.
- Roig, R., Catalán, J., Gispert, J.R., & Gacia, E. (2007) *Informe sobre la concentración de metales en suelos agrícolas regados con aguas del tramo bajo del río Ebro*. Informe técnico. Consejo Superior de Investigaciones Científicas e Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries.
- Rodríguez, J.A., Nanos, N., Grau, J.M., Gil, L., & Lopez-Arias, M. (2008). Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere*, 70, 1085-1096.
- Şahan, Y., Basoglu, F., & Gücer, S. (2007). ICP-MS analysis of a series of metals (Namely: Mg, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Sn, Cd and Pb) in black and green olive samples from Bursa, Turkey. *Food chemistry*, 105, 395-399.

- Santos, E.E., Lauria, D.C., & Porto da Silveira, C.L. (2004). Assessment of daily intake of trace elements due to consumption of foodstuffs by adult inhabitants of Rio de Janeiro city. *Science of The Total Environment*, 327, 69-79.
- Santschi, P.H., Presley, B.J., Wade, T.L., Garcia-Romero, B., & Baskaran, M. (2001). Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environmental Research*, 52, 51-79.
- Schuhmacher, M., Bosque, M.A., Domingo, J.L., & Corbella, J. (1991). Dietary intake of lead and cadmium from foods in Tarragona Province, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 320-328.
- Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Llobet, J.M., & Corbella, J. (1993). Chromium, copper, and zinc concentrations of edible vegetables grown in Tarragona Province, Spain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 50, 514-521.
- Sharma, M., Maheshwari, M., & Morisawa, S. (2005). Dietary and inhalation intake of lead and estimation of blood lead levels in adults and children in Kanpur, India. *Risk Analysis*, 25, 1573-1588.
- Sinha, S., Gupta, A., Bhatt, K., Pandey, K., Rai, U., & Singh, K. (2006). Distribution of metals in the edible plants grown at Jajmau, Kanpur (India) receiving treated tannery wastewater: relation with physico-chemical properties of the soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 115, 1-22.
- Smith, C.J., Hopmans, P., & Cook, F.J. (1996). Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn and Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australia. *Environmental Pollution*, 94, 317-323.
- Somers, E. (1974). The toxic potential of trace elements in foods. A review. *Journal of Food Science*, 39, 215-217.
- Sponza, D., & Karaoglu, N. (2002). Environmental geochemistry and pollution studies of Aliaga metal industry district. *Environment International*, 27, 541-553.
- Stalikas, C.D., Pilidis, G.A., & Tzouwara-Karayanni, S.M. (1999). Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. *The Science of the Total Environment*, 236, 7-18.
- Stendera, S., & Johnson, R. (2006). Multiscale drivers of water chemistry of boreal lakes and streams. *Environmental Management*, 38, 760-770.
- Taiz, L., & Zeiger, E. (1998). Plant Physiology. Sinauer Associates, Inc., Sunderland, USA.
- Tripathi, R.M., Raghunath, R., & Krishnamoorthy, T.M. (1997). Dietary intake of heavy metals in Bombay city, India. *Science of The Total Environment*, 208, 149-159.
- Uneyama, C., Toda, M., Yamamoto, M., & Morikawa, K. (2007). Arsenic in various foods: Cumulative data. *Food Additives and Contaminants*, 24, 447 - 534.
- Wong, S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., & Min, Y.S. (2002). Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, 119, 33-44.
- Zarcinas, B.A., Pongsakul, P., McLaughlin, M.J., & Cozens, G. (2004). Heavy metals in soils and crops in Southeast Asia 2. Thailand. *Environmental Geochemistry and Health*, 26, 359-371.
- Zheng, N., Wang, Q., & Zheng, D. (2007). Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables. *Science of The Total Environment*, 383, 81-89.