

## NIVELES ESTÁNDAR DE Cu, Zn Y Co Y EVALUACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN EN LOS SUELOS DE LOS INVERNADEROS DE LA COMARCA DEL PONIENTE (ALMERÍA, ESPAÑA)

C. GIL<sup>1</sup>, J. RAMOS-MIRAS<sup>1</sup>, R. BOLUDA<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Almería. La Cañada de San Urbano. Almería. cgil@ual.es.

<sup>2</sup>Departament de Biologia Vegetal. Universitat de València, CIDE (CSIC-UV-GV). Camí de la Marjal, s/n. 46470 ALBAL (València).

\*Correspondencia.

**Abstract:** Total concentration of Cu, Zn and Co of natural soils and greenhouse soils from western Almería (Spain) has been determined. It was established the baseline concentrations, background levels and reference values. These were, respectively, the followings (mg Kg<sup>-1</sup>): Cu 5-25, 13-14 and 23-25; Zn 29-394, 139-155 and 281-394; Co 8-22, 14 and 20-22 for natural soils. The baseline concentration and reference value for greenhouse soils were respectively: Cu 9-58 and 58; Zn 49-301 and 301; and Co 11-23 and 23. Results shows that average concentrations of this heavy metals are, generally, similar than it was found in agricultural soils by other authors. Only 3.7% of the greenhouse soils are contaminated. Although the use of background levels criteria shows a great content of heavy metals in soils related with anthropogenic activity due 91% of greenhouses soils have greater content of Cu than the referenced by the background, 74% for Co and 29% for Zn. Moreover, the 25% of greenhouse soils are greater than twice the background value for Cu. All of this, with the zone and greenhouses characteristics, shows that the main gate of these elements to greenhouse Almería soils is the use of fertilizers and pesticides due intensive agricultural practices that they submit it.

**Key words:** Total contents, heavy metals, baseline concentrations, soils.

**Resumen:** Se ha determinado el contenido total de Cu, Zn y Co en suelos naturales y de los invernaderos de la comarca andaluza del Poniente (Almería, España). Se han establecido sus niveles estándar, niveles de fondo y valores de referencia, cuyos valores (mg Kg<sup>-1</sup>) fueron, respectivamente, los siguientes: Cu 5-25, 13-14 y 23-25; Zn 29-394, 139-155 y 281-394; y Co 8-22, 14 y 20-22 para los suelos naturales. Los niveles estándar y valores de referencia para los suelos de invernadero fueron respectivamente: Cu 9-58 y 58; Zn 49-301 y 301; y Co 11-23 y 23. Los resultados obtenidos indican que los contenidos medios de estos metales son, en general, semejantes a los encontrados por otros autores en suelos agrícolas. Solamente el 3,7% presentó contaminación. No obstante, la utilización del criterio del nivel de fondo indica que existe un contenido anormalmente elevado de origen exógeno directo. Esta conclusión se hace sobre la base de que el 91% de los suelos de los invernaderos almerienses superaron el nivel de fondo geoquímico para el Cu, el 74% lo superaron para el Co y el 29% para el Zn; además, alrededor del 25% de estos suelos superó el doble del nivel de fondo obtenido para el Cu. Estos hechos, junto con las características propias de la zona y de los invernaderos sugieren que la principal entrada de dichos elementos a estos suelos se debe a la utilización de fertilizantes y productos fitosanitarios derivada de la agricultura intensiva a la que están sometidos.

**Palabras clave:** Contenido total, metales pesados, niveles estándar, suelos.

## INTRODUCCIÓN

La liberación al medio ambiente de sustancias debida a las actividades humanas está provocando un incremento de la concentración de los metales pesados en el suelo. La agricultura convencional es una actividad que origina este tipo de contaminación ya que a través del aporte de agroquímicos los incorpora de forma habitual al suelo (Adriano, 1986; Alegría *et al.*, 1991-92; Alloway, 1990; Andrades *et al.*, 2000; Boluda *et al.*, 1988; Boluda *et al.*, 1993; Errecalde *et al.*, 1991; Gimeno-García *et al.*, 1995-96; Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Marín *et al.*, 2000). El uso frecuente de fertilizantes y fitosanitarios para incrementar la fertilidad y proteger a los cultivos de posibles enfermedades, puede producir la degradación química del suelo como resultado de la presencia de sustancias indeseables en dichos productos y su posterior acumulación en el medio edáfico. Este es el caso de metales pesados como Cu, Zn y Co que están presentes en los plaguicidas y en los fertilizantes fosforados (Adriano, 1986; Alegría *et al.*, 1992; Gimeno-García *et al.*, 1996). Por otro lado, la distribución de un elemento en la naturaleza vendrá condicionada por el nivel de fondo y por su ciclo biogeoquímico. Así pues, el contenido de un metal pesado y su distribución en el suelo debería ser función de la composición del material original, de sus propiedades y de los procesos edafogenéticos que intervienen en su formación (Adriano, 1986; Alloway, 1990; Boluda, 1988; Chen *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2001; Gimeno-García *et al.*, 1995-96; Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

En la comarca andaluza del Poniente Almeriense existen unas 21.000 ha de cultivo bajo plástico, lo que supone casi el 80% del total existente en la provincia de Almería, las cuales son vitales para su buen desarrollo socioeconómico (Sanjuán-Estrada, 2001). En estos invernaderos se está aplicando una media de 2200 kg ha<sup>-1</sup> (Ortega-Gutiérrez,

2000) de fertilizantes minerales que resulta extremadamente elevada si la comparamos con la media nacional de 99 kg ha<sup>-1</sup> (MOPT, 1991). Aparte de esto hay que tener en cuenta el aporte de otros agroquímicos que se estima entorno a 2.500.000 envases anuales en toda la comarca y en cuya composición entran a formar parte fitosanitarios y fertilizantes (Salazar-Mato y Navarro del Águila, 1995).

Lo anteriormente expuesto pone de manifiesto la creciente preocupación que en las últimas décadas ha suscitado, en la sociedad, el problema de la contaminación y la presencia de contaminantes en el medio ambiente. Este hecho ha generado un enorme interés en el ámbito científico y propiciado el desarrollo de diferentes sistemas para estimar la contaminación por metales para los suelos del mundo. En los últimos diez años, el establecimiento de niveles estándar de elementos traza para la valoración de la contaminación del suelo, constituye el principal requisito de calidad y protección de las funciones agrícolas y ecológicas (Kabata-Pendias, 1995; Pérez *et al.*, 2000). La concentración natural de un elemento en un suelo que no ha sido alterado por la actividad humana representa el nivel de fondo o “background” (Chen *et al.*, 1999; Gough, 1993; Kabata-Pendias *et al.*, 1992). El término concentración del nivel geoquímico o “geochemical baseline concentration” se usa para expresar un rango esperado de las concentraciones de un elemento alrededor de una media en una muestra cuyo medio ambiente no ha sido alterado por el hombre; generalmente no es un verdadero nivel de fondo y se define como el 95% del rango esperado de la concentración del nivel de fondo (Chen *et al.*, 1999; Dudka, 1995; Gough, 1993; Kabata-Pendias *et al.*, 1992). Sobre la base de la teoría de la distribución log-normal, el rango esperado (niveles estándar o “baseline concentrations”) puede ser expresado como la media de logaritmos  $\pm 2$  desviación estándar (Dudka *et al.*, 1995). Para algunos autores, como es difícil determinar

los niveles de fondo de ciertos elementos, los niveles estándar se han reconocido como la mejor aproximación para establecer de forma más realista y universal las concentraciones de un elemento en materiales naturales (Chen *et al.*, 1999; Gough, 1993; Gough *et al.*, 1994; Kabata-Pendias *et al.*, 1992). El valor de referencia de un elemento se puede obtener a partir de su nivel de fondo o a partir de sus niveles estándar. Estos valores han sido utilizados para establecer las concentraciones normales de un metal pesado en el suelo así como para estimar su grado de contaminación y su nivel de calidad (CMA-JA, 1999; Dudka *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 1999; Galán *et al.*, 2002; GC, 1995; Gough, 1993; IHOBE, 1998; Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Pérez *et al.*, 2000; Ramos-Miras *et al.*, 2002).

En el presente trabajo se utiliza esta aproximación con el fin de evaluar la contaminación del suelo debida a Cu, Zn y Co

en los invernaderos de la comarca andaluza del Poniente (Almería). Para ello se marcaron los siguientes objetivos concretos: la determinación del contenido total de Cu, Zn y Co en suelos naturales así como en suelos de invernadero y el establecimiento de sus niveles de fondo, niveles estándar y el valor de referencia. Este estudio forma parte de un proyecto de investigación encaminado a evaluar el impacto de la actividad agrícola sobre la contaminación por metales pesados en los suelos de los invernaderos de Almería. En un trabajo previo (Ramos-Miras *et al.*, 2002) se evaluó el nivel de contaminación por Cd, Pb y Ni.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Área de estudio y muestreo

La comarca del Poniente se sitúa en el extremo oriental de Andalucía, en la provincia

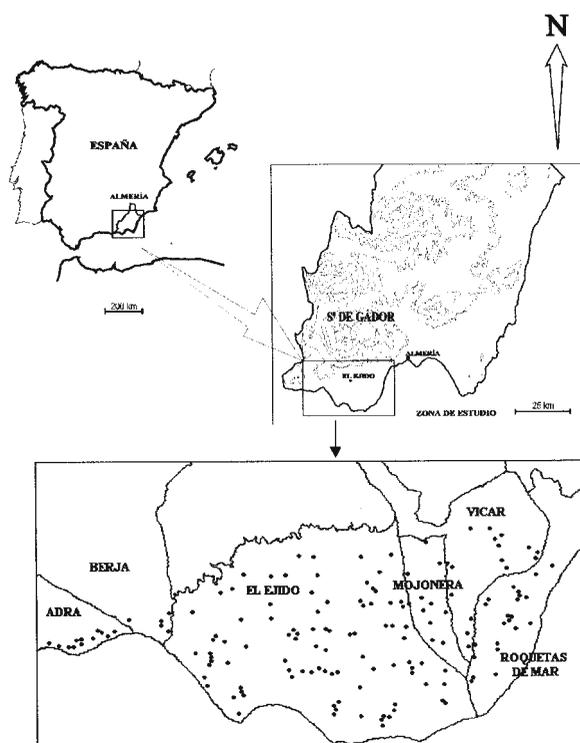


FIGURA 1. Área de estudio y muestreo

de Almería y entre las cuencas del río Adra y Andarax. Limita al N y NW con la Sierra de Gádor y al S con el Mar Mediterráneo. Ocupa una superficie de unos 330 Km<sup>2</sup> formando una llanura costera con una pendiente suave (Figura 1). No es una zona industrializada. Los materiales geológicos son, en general, de naturaleza calcárea. La precipitación es escasa (212,7 mm/año) y la temperatura media anual es de 18,7°C por lo que el clima es subtropical acentuado. Es una zona expuesta a vientos bastante intensos y de diferente componente durante todo el año. En cuanto a los invernaderos hay que destacar que las temperaturas interiores son más elevadas que las del exterior por lo que están sometidos a ventilación. El riego se realiza mediante goteo (Ramos-Miras, 2002).

Se han recogido las muestras de suelos correspondientes a un total de 160 invernaderos ubicados en los términos municipales de Roquetas de Mar, Vícar, La Mojonera, El Ejido, Berja y Adra. En el mapa de la Figura 1 se observa la localización de los invernaderos objeto del muestreo. En cada uno de los invernaderos seleccionados se tomaron muestras compuestas del suelo separando la capa arenosa superficial y recogiendo los 15 a 20 cm superficiales de la capa arcillosa. Las

muestras compuestas (2 a 2,5 kg) se obtuvieron a partir de la mezcla, homogeneización y cuarteo de tres diferentes submuestras, recogidas al azar, en diferentes puntos del invernadero y dentro del ámbito de influencia de los goteros. Además de los suelos de estos invernaderos, se hizo un muestreo en 12 suelos y sedimentos de canteras en zonas no contaminadas que han servido para la extracción de material edáfico con el que preparar gran número de invernaderos. Estas muestras se consideraron “*suelos controles o naturales*” que sirvieron para obtener los niveles de fondo y calcular los niveles estándar y el valor de referencia con que comparar los resultados obtenidos en los suelos de los invernaderos.

#### Determinaciones analíticas

Los suelos utilizados en este estudio fueron caracterizados conjuntamente con los metales pesados como parte de un proyecto subvencionado por FIAPA (Convenio FIAPA-UAL) y de una tesis doctoral (Ramos-Miras, 2002). En la Tabla 1 se presenta un resumen estadístico de algunas propiedades fundamentales para las 172 muestras de suelos empleados en este estudio.

TABLA 1. Resumen de algunas características de los suelos de los invernaderos del Poniente Almeriense

	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)	MO (%)	CIC (cmol <sub>c</sub> -kg <sup>-1</sup> )	pH (H <sub>2</sub> O)	CE (dSm <sup>-1</sup> 25°C)	AU (%)	K <sub>2</sub> O (mg 100g <sup>-1</sup> )	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg 100g <sup>-1</sup> )	CaCO <sub>3</sub> (%)
VMIN	5,0	6,7	4,4	0,2	3,2	6,9	0,6	5,2	2,4	1,4	0,1
MA	26,5	33,9	39,6	1,1	8,2	8,3	2,0	10,3	43,7	22,7	27,2
VMAX	57,1	63,6	75,8	2,9	15,5	9,1	9,8	15,4	217,6	131,8	64,9
N	10,4	12,8	18,2	0,5	2,8	0,3	1,3	6,5	33,8	16,5	16,2

Valor mínimo (VMIN), Media aritmética (MA), Valor máximo (VMAX), Desviación estándar (N), Materia orgánica (MO), Capacidad de intercambio catiónico (CIC), Conductividad eléctrica en el extracto de saturación del suelo (CE), agua útil (AU).

El material utilizado para el análisis de Cu, Zn y Co en el laboratorio fue previamente sumergido en HNO<sub>3</sub> al 30% (v/v) durante 24 h y posteriormente enjuagado con agua desionizada tres veces. Asimismo se empleó agua desionizada para la preparación de las soluciones patrón. Para la determinación del contenido total de MP el procedimiento seleccionado se basó en el método EPA 3052 (Kingston y Walter, 1995). El análisis se realizó sobre una alícuota de la muestra de suelo finamente molida en mortero de ágata y tamizada a 0,05 mm que, seguidamente, fue sometida a un proceso de mineralización por vía húmeda en medio ácido en un horno microondas MILESTONE MLS-1200, siguiendo las recomendaciones de Anderson *et al.* (1998) y Kingston y Walter (1995). Se introducen 0,7 g de muestra finamente molida, se añaden 9 ml de ácido nítrico (Merck pro análisis, UN 2031) y 3 ml de ácido fluorhídrico (Merck pro análisis, UN 1790) en los reactores, e introduciéndose en el horno microondas para su digestión. Posteriormente se extrae el contenido de los reactores filtrándose con un papel de filtro Whatman 40, y enrasándose a 20 ml con agua mili-Q. El extracto se conserva a 4° C en vasos de polipropileno hasta su posterior análisis mediante espectroscopía de absorción atómica en llama. Además, para comprobar la bondad o eficacia del método se incluyeron en los ensayos muestras certificadas del BCR (Patrones certificados por el Community Bureau of Reference de la Commission of the European Communities; BCR Certified Reference Material N° 141R, Calcareous loam soil; sample N° 00051) comprobándose las recuperaciones en los mismos al objeto de controlar la fiabilidad y/o eficiencia de las digestiones. Con este método las recuperaciones obtenidas para los diferentes metales fueron: 123,1% para el Co, 101,6% para el Zn y 91,5% para el Cu. Estos resultados indican la validez y la eficacia del método analítico puesto a punto en nuestro laboratorio, así como la fiabilidad de las determinaciones. La cuantifi-

cación de los metales pesados en los digeridos se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica en llama con un espectrofotómetro GBC-906 AA. Todas las determinaciones analíticas se realizaron por triplicado.

#### Niveles estándar y evaluación de la contaminación

Las concentraciones de todos los elementos se dan sobre la base de suelo seco. Se presentan el valor máximo (VMAX), el valor mínimo (VMIN), la media aritmética (MA), la desviación estándar ( $\sigma$ ), el coeficiente de variación (COVAR), la media geométrica (MG) y la desviación estándar geométrica (DEG). El nivel de fondo (NF) se considera como la media aritmética o geométrica de los suelos "controles o naturales". Los niveles estándar (NE) se obtienen según dos criterios: como la media aritmética del elemento en estos suelos  $\pm 2\sigma$  como una modificación del criterio propuesto por IHOBE (1998) y Pérez *et al.* (2000); y sobre la base de la teoría de la distribución log-normal como MG/DEG<sup>2</sup> y MG\*DEG<sup>2</sup> (Chen *et al.*, 1999; Dudka *et al.*, 1995). El valor de referencia (VR) se considera el nivel estándar superior obtenido aplicando los dos criterios. Estos valores, conjuntamente con los establecidos en la bibliografía por diferentes autores (Chen *et al.*, 1999; Dudka *et al.*, 1995; IHOBE, 1998; Pérez *et al.*, 2000) así como por grupos de investigación de Andalucía (CMA-JA, 1999; Galán *et al.*, 2002) en esta misma línea, se han utilizado para la evaluación de la contaminación por Cu, Zn y Co en los suelos de los invernaderos del Poniente Almeriense.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material de origen del suelo es siempre de naturaleza calcárea. Las características climáticas de la zona y la idiosincrasia de los invernaderos del Poniente Almeriense resumidas anteriormente, minimizarán los posibles efectos debidos a la contaminación por depo-

sición húmeda o seca. Debido a los factores formadores, los suelos son ligeramente básicos, de textura media generalmente, con una baja fertilidad agrícola (contenido de materia orgánica y CIC medios de 1,1% y 8,2 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> respectivamente), fuertemente calcáreos y en algunos casos con problemas de salinidad (Tabla 1) (Ramos-Miras, 2002; Ramos-Miras *et al.*, 2002). Estos hechos, junto con un factor tiempo de unos 10 a 30 años de dedicación a la agricultura intensiva y dado que el sistema de riego utilizado es el goteo, sugieren que la actividad agrícola (aporte de agroquímicos

fundamentalmente) será la principal vía de entrada de MP al suelo.

#### Contenido total de Cu, Zn y Co

En la Tabla 2 se muestran los valores extremos, la media aritmética, la desviación estándar, el coeficiente de variación, la media geométrica y la desviación estándar geométrica de la concentración total de Cu, Zn y Co para los suelos naturales (Tabla 2A) así como para los suelos de los invernaderos (Tabla 2B) del Poniente Almeriense.

TABLA 2. Contenido total de Cu, Zn y Co en los suelos del Poniente Almeriense (mg Kg<sup>-1</sup>). A) Suelos controles o naturales (12 muestras); B) Suelos de los Invernaderos (160 muestras)

A)							
Elemento	VMIN	VMAX	MA	$\sigma$	COVAR	MG	DEG
Cu	9,9	24,6	14,3	4,5	31,8	13,7	1,3
Zn	60,1	213,4	155,4	62,8	40,4	139,9	1,7
Co	9,8	18,1	14,4	3,2	22,2	14,1	1,3
B)							
Elemento	VMIN	VMAX	MA	$\sigma$	COVAR	MG	DEG
Cu	9,5	488,9	28,6	38,1	133,3	24,5	1,6
Zn	44,4	374,7	133,8	64,0	47,8	121,0	1,6
Co	9,0	31,4	16,6	2,8	16,7	16,4	1,2

Valor mínimo (VMIN), Valor máximo (VMAX), Media aritmética (MA), Desviación estándar ( $\sigma$ ), Coeficiente de variación (COVAR), Media geométrica (MG), Desviación estándar geométrica (DEG).

El contenido total de Co en los suelos naturales varía desde 9,8 hasta 18,1 mg kg<sup>-1</sup> con una media de 14,4 mg kg<sup>-1</sup> mientras que en los suelos de invernadero el rango de variación es de 9,0 a 31,4 mg kg<sup>-1</sup> presentando un nivel medio de 16,6 mg kg<sup>-1</sup>. El Cu oscila entre 9,9 y 24,6 mg kg<sup>-1</sup> con un promedio de 14,3 mg kg<sup>-1</sup> en los suelos naturales y varía entre 9,5 y 488,9 mg kg<sup>-1</sup> con una media de 28,6 mg kg<sup>-1</sup> en los suelos de invernadero. El Zn presenta valores desde 60,1 a 213,4 mg kg<sup>-1</sup> con un nivel medio de 155 mg kg<sup>-1</sup> para los suelos naturales y varía desde 44,4 hasta 374,7 mg kg<sup>-1</sup>, con un valor medio de 133,8 mg kg<sup>-1</sup> en los suelos de invernadero. Exceptuando tres suelos de invernadero con

un contenido de Cu de 67, 97 y 489,9 mg kg<sup>-1</sup>, cinco invernaderos con concentraciones de Zn de 301, 306, 308, 372 y 374,7 mg kg<sup>-1</sup>, y uno con una concentración de Co de 31,4 mg kg<sup>-1</sup>, en general, los elementos estudiados presentan el mismo orden de magnitud para los suelos naturales que para los suelos de invernadero. Hay que destacar el hecho de que los suelos de invernadero poseen un nivel medio de Zn, Co y Cu menor, ligeramente superior y muy superior respectivamente que el de los suelos naturales. EL hecho de que el Zn presente un valor medio más elevado en suelos naturales se debe a su mayor contenido en los sedimentos de las canteras de las Norias y Cabriles (datos no mostrados), lo cual debe

estar relacionado con la riqueza de este elemento en la roca madre de estas zonas.

El orden de abundancia del contenido total de estos elementos en el suelo es: Zn >> Cu > Co. Se han comparado las concentraciones obtenidas en este trabajo con las encontradas por otros autores para suelos de Andalucía (Campos 1997; Galán *et al.*, 2002) y de otras regiones y países (Alegría *et al.*, 1992; Andrades *et al.*, 2000; Andreu y Boluda, 1995; Boluda *et al.*, 1988; Boluda *et al.*, 1993; Chen *et al.*, 1999; Gimeno-García *et al.*, 1995-96; Marín *et al.*, 2000; Pérez-Carreras *et al.*, 1995; Pérez *et al.*, 2000); exceptuando los invernaderos anteriormente indicados, las concentraciones de estos elementos así como su orden de abundancia en los 163 suelos restantes (datos no mostrados) del Poniente Almeriense son, en general, semejantes a las establecidas por dichos autores. No obstante, los rangos, los valores medios de Cu y Co y el coeficiente de varia-

ción del Cu obtenidos para los suelos de los invernaderos (Tabla 2B) son más grandes que en los suelos naturales (Tabla 2A), hecho que conjuntamente con las excepciones ya indicadas, sugiere, de nuevo, un aporte exógeno, especialmente para el caso del Cu.

#### Nivel de fondo, niveles estándar y valor de referencia de Cu, Zn y Co

Atendiendo a los conceptos ya definidos, los valores del NF, NE y VR de Cu, Zn y Co obtenidos para los suelos naturales del Poniente Almeriense se muestran en la Tabla 3. En esta tabla se han incluido, también, VR o valores guía establecidos por otros autores para suelos andaluces no contaminados (CMA-JA, 1999; Galán *et al.*, 2002), para otros suelos españoles (IHOBE, 1998; GC, 1995; Macías, 2002; Pérez *et al.*, 2000) y NE para suelos de otros países (Chen *et al.*, 1999; Dudka *et al.*, 1995). Se puede observar que, aunque se utilicen los dos criterios (media y

TABLA 3. Nivel de fondo (NF), Valor de referencia (VR) y Niveles estándar (NE) para los suelos naturales (control) del Poniente Almeriense y su comparación con los VR y NE de otros suelos. A) Calculados como  $MA \pm 2\sigma$ ; B) Calculados como  $MG/DEG^2$  a  $MG * DEG^2$ .

A)

Elemento	NF	VR	NE	VR <sup>1</sup>	VR <sup>2</sup>	VR <sup>3</sup>	V <sup>4</sup>	VR <sup>5</sup>	VR <sup>6</sup>
Cu	14,3	23,3	5,2-23,3	28,5	34	<100	40	55	50
Zn	155,4	281,0	29,7- 281,0	25,4	109	<300	81	178	735
Co	14,4	20,8	8,0-20,8	13,3	nd	<50	12	10	nd

B)

Elemento	NF	VR	NE	NE <sup>7</sup>	NE <sup>8</sup>
Cu	13,7	24,7	7,6-24,7	0,22-21,9	14,7-917,5
Zn	139,9	393,8	49,7-393,8	0,89-29,6	5,0-242,0
Co	14,1	22,4	8,8-22,4	Nd	1,7-63,0

VR1 Valor de referencia para suelos de Euskadi (IHOBE, 1998)

VR2 Valor de referencia para suelos de la Comunidad de Madrid (Pérez *et al.*, 2000)

VR3 Valor de referencia para suelos de Andalucía (CMA-JA, 1999)

V4 Concentración total en suelos no contaminados de la vega del Guadamar (Galán *et al.*, 2002)

VR5 Valor de referencia para suelos de Catalunya (GC, 1995)

VR6 Valor de referencia para suelos de Galicia (Macías, 2003)

NE7 Niveles estándar para suelos de Florida (Chen *et al.*, 1999)

NE8 Niveles estándar para suelos de Canadá (Dudka *et al.*, 1995)

nd, dato no disponible.

desviación estándar aritmética y geométrica), estos valores son semejantes para Co. En el caso del Cu, exceptuando el VR propuesto para los suelos de Euskadi (IHOBE, 1998), nuestros valores son considerablemente menores que el resto de los establecidos por dichos autores (Tabla 3A y 3B). El Zn no sigue este comportamiento lo que se deberá, como ya se indicó anteriormente, a las diferencias de concentración en el material originario de los suelos estudiados. Su valor está en el límite del que se considera admisible según la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía (CMA-JA, 1999); por otro lado, nuestro VR es mucho menor que el propuesto para suelos gallegos (Macías, 2002).

Según los datos obtenidos para el NF de los suelos naturales, los suelos de 145 invernaderos superaron este NF para el Cu, 46 el del Zn y 118 suelos de invernadero superaron el NF para el Co.

En el caso de la MG y la DEG, no existen datos bibliográficos para suelos españoles. No obstante, con el riesgo que ello supone, al comparar los datos obtenidos en este estudio con otros de países diferentes hemos observado semejanzas y diferencias (Tabla 3B) lo que puede ser debido a la incidencia de los factores formadores incluyendo la actividad humana. Comparando nuestros NE con los obtenidos para suelos de Florida (Chen *et al.*,

1999), por el mismo método, estos son más bajos para Zn, pero semejantes para Cu. Con respecto a suelos de Canada (Dudka *et al.*, 1995) nuestros NE son más bajos para Cu y Co y mayores para Zn.

En la Tabla 4 se muestran los VR y NE obtenidos para los suelos de los invernaderos. Los valores para la MA,  $\sigma$ , MG, DEG, VR y NE son muy semejantes a los presentados en las Tablas 2 y 3 para Co y Zn, lo cual resulta obvio; sin embargo, son diferentes en el caso del Cu. Por otro lado, el NE inferior es negativo (Tabla 4A) y el rango más amplio con respecto a sus homólogos de la Tabla 3 y de la Tabla 4B. Esto es debido a que la MA y la  $\sigma$  se usan comúnmente para estimar la abundancia geoquímica de un elemento. Sin embargo, la MG y la DEG son mejores para estimar con mayor probabilidad el rango del nivel geoquímico de un elemento para una serie de datos, sobre todo si existe mucha variabilidad (Chen *et al.*, 1999; Dudka *et al.*, 1995; Gough *et al.*, 1994). Otro aspecto importante es que el VR-Cu (Tabla 4B, 58 mg Kg<sup>-1</sup>) es muy semejante al de los otros autores (Tabla 3A, 40-55 mg Kg<sup>-1</sup>) y difiere del presentado en la Tabla 4A (101,5) que es, en este caso, muy similar al admitido como tolerable por la CMA-JA (1999) (<100 mg Kg<sup>-1</sup>). Desde los puntos de vista realista y estadístico así como por la razón expuesta

TABLA 4. Valor de referencia (VR) y Niveles estándar (NE) para los suelos de invernadero del Poniente Almeriense. A) Calculados como  $MA \pm 2\sigma$ ; B) Calculados como  $MG/DEG^2$  a  $MG * DEG^2$ .

A)				
Elemento	MA	$\sigma$	VR	NE
Cu	27,6	37,0	101,5	-46,3-101,5
Zn	135,8	63,9	263,2	7,4-263,2
Co	16,5	2,9	22,2	10,8-22,2
B)				
Elemento	MG	DEG	VR	NE
Cu	23,5	1,6	58,0	9,5-58,0
Zn	122,2	1,6	300,8	49,6-300,8
Co	16,2	1,2	23,01	11,5-23,01

arriba, creemos que los valores presentados en la Tabla 4B son más adecuados.

### **Evaluación de la contaminación**

Comparando las concentraciones obtenidas para los suelos de invernadero con los niveles guía admisibles que marca la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía para suelos contaminados (CMA-JA, 1999), 1 invernadero superó el límite establecido para el Cu ( $489 \text{ mg kg}^{-1}$  frente a los  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y 5 superaron el límite para el Zn ( $301, 306, 308, 372$  y  $375 \text{ mg kg}^{-1}$  frente a los  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Según estos resultados, un 3,7% de los suelos estudiados presentó contaminación, de los cuales en un 0,6% se indicaría la obligación de la investigación y en un 3,1% la recomendación de la investigación. Hay que destacar el hecho de que el valor medio (MA y MG), los NE y el VR (excepto el VR-Zn que es semejante) en los suelos de invernadero (Tabla 4) son mucho más bajos que los valores admisibles que aparecen reflejados en esta guía.

Aplicando el criterio del NF obtenido para los suelos naturales, los resultados indican que el 91% de los suelos de los invernaderos superan el NF para el Cu, el 29% el del Zn y el 74% de los suelos de los invernaderos superan el NF para el Co. Si se utiliza el criterio del VR (Tabla 3), 70-80 suelos de invernadero (48%) superaron el VR para el Cu ( $23\text{-}25 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cinco (3%) superaron el VR para el Zn ( $281\text{-}394 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y tres suelos de invernadero (2%) superaron el VR obtenido para el Co ( $20\text{-}22 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Además, es importante señalar que 38 suelos (25%) superaron el doble del NF para el Cu. Estos resultados confirman que existe un aporte exógeno de Cu, Zn y Co en los suelos de invernadero del Poniente Almeriense, más importante para Cu y menos para Zn y Co.

Por otro lado, si se comparan con los VR de la Tabla 4B, solamente 10 suelos de sendos invernaderos superaron estos valores: dos para Co, tres para Cu y cinco para Zn.

Estos resultados coinciden con los obtenidos al aplicar el criterio establecido por la CMA-JA (1999).

Todos los resultados anteriormente expuestos indican que solo una pequeña parte (3,7%) de los suelos de invernadero presentan contaminación por Cu o Zn; sin embargo, también indican que estos suelos pueden estar incrementando su contenido de Cu y Zn, muy posiblemente debido a que están sometidos a un aporte exógeno directo. Estos hechos, conjuntamente con las características de los factores formadores y la idiosincrasia de los invernaderos del Poniente Almeriense, sugieren que el origen de este incremento puede ser debido a un excesivo uso de agroquímicos y/o a la calidad de los mismos. En este sentido hay que señalar la gran utilización del  $\text{CuSO}_4$  como fungicida y alguicida en los invernaderos almerienses (Ortega-Gutiérrez, 2000) así como la presencia de Cu, Zn y Co en gran número de fertilizantes fosforados y plaguicidas (Alegría *et al.*, 1992; Adriano, 1986; Gimeno-García *et al.*, 1996). Esta evidencia pone de manifiesto la importancia de emplear el criterio del nivel de fondo y los niveles estándar para estimar el grado de contaminación por metales pesados del suelo y evaluar su calidad. También pone de manifiesto la utilidad de aplicar la teoría de la distribución log-normal cuando no se dispone de niveles de fondo y la población de la muestra de suelo presenta elevada variabilidad de datos.

### **CONCLUSIONES**

Este trabajo presenta los resultados de la determinación del contenido total de Cu, Zn y Co en suelos naturales y sometidos a agricultura intensiva de los invernaderos de la comarca andaluza del Poniente (Almería). Se han establecido sus niveles estándar, niveles de fondo y valores de referencia. Para los suelos naturales estos valores ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) son,

respectivamente, los siguientes: Cu 5-25, 13-14 y 23-25; Zn 29-394, 139-155 y 281-394; y Co 8-22, 14 y 20-22. Los niveles estándar y valores de referencia para los suelos de invernadero son, respectivamente: Cu 9-58 y 58; Zn 49-301 y 301; y Co 11-23 y 23.

Los resultados obtenidos se comparan entre ellos, con los de otros suelos y con los establecidos como admisibles en la guía de la Junta de Andalucía con objeto de evaluar el estado de contaminación por metales pesados y la calidad de los suelos sometidos a cultivo.

Los contenidos de estos elementos en los suelos de invernadero son, en general, semejantes a otros suelos andaluces, españoles y de otros países, pero anormalmente elevados respecto a los suelos naturales de las mismas características y de la misma zona. Aunque solamente un 3,7% de los suelos de los invernaderos de Almería superó los valores guía admisibles establecidos por la Junta de Andalucía o los valores de referencia obtenidos en este trabajo, los resultados demuestran que estos suelos están sometidos a un aporte exógeno directo de Cu y Zn cuyo origen, dada las características de los factores formadores del suelo y la idiosincrasia de los invernaderos, se ha asociado exclusivamente al uso de fertilizantes y productos fitosanitarios. Esta conclusión se hace sobre la base de que el 91% de los suelos de los invernaderos almerienses superaron el nivel de fondo de los suelos naturales para el Cu, el 74% lo superaron para el Co y el 29% para el Zn; además, alrededor del 25% de estos suelos superó el doble del nivel de fondo obtenido para el Cu.

Asimismo, se verifica la utilidad de aplicar la teoría de la distribución log-normal cuando exista elevada variabilidad y no se disponga de valores de niveles de fondo.

Los estudios futuros deben centrarse en aspectos como el origen del suelo y el tiempo dedicado al cultivo para evaluar la influencia sobre el nivel de acumulación de

estos elementos en los suelos de invernadero. También es imperativo determinar el contenido biodisponible de estos elementos y los procesos de co-precipitación y redisolución que puedan tener lugar, así como establecer el umbral de toxicidad con objeto de evaluar posibles riesgos ecotoxicológicos y definir el nivel de intervención.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación que ha sido subvencionado por FIAPA (Convenio FIAPA-UAL). Los autores agradecen a D. M. Ortega Gutiérrez técnico de la Coop. Sta. M<sup>a</sup> del Águila de El Ejido (Almería), y a D. P. Picazzo Vico su información y ayuda en la realización de este proyecto. También agradecen los comentarios y recomendaciones realizadas por el Prof. Dr. Felipe Macías del Dpto. de Edafología de la Univ. de Santiago de Compostela en la revisión de este trabajo.

#### REFERENCIAS

- Adriano D.C. (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag Berlin, 533 pp.
- Alegría A., Barberá R., Boluda R., Errecalde F., Farré R. y Lagarda M. (1991). Environmental cadmium lead and nickel contamination: possible relationship between soil and vegetable content. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 654-657.
- Alegría A., Barberá R., Boluda R., Errecalde F., Farré R. y Lagarda M. (1992): Relationship between cobalt, copper and zinc content of soils and vegetables. *Die Nahrung*. 36, 451-460.
- Alloway, B. Y. (1990). *Heavy metals in soils*. Halsted Press. London.
- Anderson, P.; Davidson, C. M.; Littlejohn, D.; Ure, A. M.; Garden, M. L. y Marshall, J. (1998). Comparison of techniques for the analysis of industrial soils by ato-

- mic spectrometry. *Inter. J Environ. Anal. Chem.* 71 (1), 19-40.
- Andrades, M., Carral, P., Martínez, E., Álvarez, A., y Alonso, J. I. (2000). Contenido en metales pesados y calidad de suelos en cultivos frutales de la Rioja, (España). *Edafología*. 7-3, 313-318.
- Andreu, V. y Boluda, R. (1995). Application of contamination Indexes on different farming soils. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 54 (2), 228-236.
- Boluda R. (1988): Relaciones estadísticas de los valores de metales pesados (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn) con el pH, contenido en materia orgánica, carbonatos totales y arcilla de los suelos de la comarca La Plana de Requena-Utiel (Valencia). *Anales de Edafología y Agrobiología*. 47, 1503-1524.
- Boluda R., Andreu V., Pons V. y Sánchez J. (1988). Contenido de metales pesados (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en suelos de la comarca La Plana de Requena-Utiel (Valencia). *Anales de Edafología y Agrobiología*. 47, 1485-1502.
- Boluda R., Andreu V., Gilabert M.A. y Sobrino P. (1993). Relation between reflectance of rice crop and indices of pollution by heavy metals in soils of Albufera Natural Park (Valencia, Spain). *Soil Technology*. 6, 351-363.
- Campos, E. (1997): *Estudio de contaminación y fraccionamiento químico de metales pesados en suelos de la vega de Granada*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- CMA-JA. (1999). Informe sobre los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestras y análisis para su investigación. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. *Inéd.* 253 pp.
- Chen, M., Ma, L. Q. y Harris, W. G. (1999). Baseline concentrations of 15 Trace Elements in Florida Surface Soils. *J Environ. Qual.* 28, 1173:1181.
- Chen H.M., Zheng C.R., Tu C. y Zhou D.M. (2001). Studies on loading capacity of agricultural soils for heavy metals and its applications in China. *Applied Geochemistry*. 16, 1397-1403.
- Dudka S., Ponce-Hernandez, R. y Hutchinson, T.C. (1995). Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. *Sci. Total Environ.* 162:161-171.
- Errecalde, M. F., Boluda, R., Lagarda, M. J. y Farré, R. (1991). Índices de contaminación por metales pesados en suelos de cultivo intensivo: aplicación en la comarca de l'Horta (Valencia). *Suelo y Planta*. 1, 483-494.
- Galán, E., González, I., Fernández-Caliani, J. C. (2002). Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. *Sci. Tot. Environ.* 286, 167-179.
- GC (Generalitat de Catalunya). (1995). Guía de Evaluación de la Calidad: *Criterios provisionales de calidad del suelo en Catalunya*. En: Manual Práctico de Legislación Ambiental (2000). Ed. Praxis.
- Gimeno-García E., Andreu, V. y Boluda, R. (1995). Distribution of heavy metals in rice farming soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29, 476-483.
- Gimeno-García, E., Andreu, V. y Boluda, R. (1996). Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environm. Pollut.* 92, 19-25.
- Gough, L. P. (1993). Understanding our fragile environment, lessons from geochemical studies. USGS Circular 1105. U. S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- Gough, L. P., Severson, R. C. y Jackson, L. L. (1994). Baseline element concentrations in soils and plants. Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water Air Soil Pollut.* 74, 1-17.

- IHOBE, (1998). Investigación de la calidad del suelo. Ed. Gobierno Vasco. Dpto. de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio ambiente.
- Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. En: *Heavy Metals*, Salomons, W., Förstner, U. y Mader, P. (eds). Springer, Berlin. 412 pp.
- Kabata-Pendias A. y Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants. CRC Press. Boca Raton. FL. 365 pp.
- Kabata-Pendias A., Dudka S. y Chlopecka A. (1992). Background levels and environment influences on trace metals in soils of temperate humid zone of Europe, pp. 61-84. En: D.C. Adriano (ed.) *Biogeochemistry of Trace Metals*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Kingston, H. M. y Walter, P. J. (1995). Método EPA 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Versión 5.1. Pagina web USEPA.
- Macías, F. (2002). Niveles de referencia propuestos para los suelos de Galicia. *Inéd.* (Comunicación personal).
- Marín, A., Alonso-Martirena, J. I., Andrades, M. y Pizarro, C. (2000). Contenido de Metales Pesados en suelos de viñedo de la D. O. Ca. Rioja. *Edafología*. 7-3, 351-357.
- MOPT (Ministerio de Obras Públicas y Turismo) (1991). Medio Ambiente en España 1990. Madrid.
- Ortega-Gutiérrez, M. (2000). Comunicación personal. Técnico de la Cooperativa Sta. María del Águila de El Ejido (Almería).
- Pérez, L., Moreno, A. M. y González, J. (2000). Valoración de la calidad de un suelo en función del contenido y disponibilidad de metales pesados. *Edafología*. 7-3, 113-120.
- Pérez-Carreras L., Moreno-García, A. M. y González-Parra, J. (1995). Influencia de las fracciones arena y arcilla en el contenido y disponibilidad de metales pesados en suelos. *Edafología*, 1, 83-89.
- Ramos-Miras, J. J. (2002). Estudio de la contaminación por metales pesados y otros procesos de degradación química de los suelos de invernadero del poniente almeriense. Tesis doctoral. Universidad de Almería. Almería.
- Ramos-Miras, J. J.; Gil, C. y Boluda, R. (2002). Baseline concentrations of Cd, Pb and Ni in greenhouses-western-Almería surface soils (Spain). En Sustainable use and managements of soils in arid and semiarid regions. Faz, A.; Ortiz, R. y Mermut, A. R. (eds). Cartagena. 2, 466-468.
- Salazar-Mato, J. F. y Navarro del Águila, M. C. (1995). Consideraciones de los envases plásticos de fitosanitarios y fertilizantes como residuos tóxicos: Una externalidad medioambiental a corregir en los cultivos intensivos almerienses. Actas del I simposium Iberoamericano sobre Aplicación de los plásticos en las tecnologías agrarias 17-21 abril. López Gálvez y Díaz Álvarez (ed).
- Sanjuán-Estrada, J.F. (2001). Análisis de la evolución de la superficie invernada en la provincia de Almería mediante Teledetección de imágenes Thematic Mapper (TM) del satélite Landsat, desde la campaña 1984/1985 hasta la campaña 1999/2000. En Isabel María Cuadrado Gómez (ed). 45 p.