

Presència de metalls pesants a terres agrícoles de Mallorca. Relació amb el reg amb aigües depurades

Maria ADROVER, Edelweiss FARRÚS, Gabriel MOYÀ i Jaume VADELL

SHNB

Adrover, M., Farrús, E., Moyà, G. i Vadell, J. 2007. Presència de metalls pesants a terres agrícoles de Mallorca. Relació amb el reg amb aigües depurades. *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 50: 45-57. ISSN 0212-260X. Palma de Mallorca.



SOCIETAT D'HISTÒRIA
NATURAL DE LES BALEARS

S'estudia el contingut de Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn a 50 sòls agrícoles de Mallorca, comparant sòls regats entre 20 i 40 anys amb aigües depurades, amb una varietat de sòls agrícoles que s'utilitzen com a referència i que no han rebut mai aportacions d'aquest tipus d'aigües. També s'avaluen les relacions entre els diferents metalls mitjançant una matriu de correlacions i una anàlisi de components principals. L'efecte del reg és significatiu en el cas del Pb, tot i que els valors elevats es limiten a algunes parcel·les localitzades a Inca i Palma. El reg amb aigües residuals també té un efecte sobre el contingut en Cr, que supera els límits legals a una mostra d'Inca i que es relaciona amb la contaminació causada per la indústria de la pell. En general s'identifiquen tres fonts principals de metalls pesants en els sòls agrícoles estudiats, la naturalesa del sòl, els adobs fosfòrics i les aportacions d'aigües depurades.

Paraules clau: Sòl, contaminació, adobs fosfòrics.

HEAVY METAL CONTENT IN AGRICULTURAL SOILS OF MALLORCA. RELATIONSHIP WITH TREATED WASTEWATER IRRIGATION. The content of Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb and Zn was analyzed in 50 arable soils of Mallorca. Soils irrigated with treated wastewater between 20 and 40 years were compared with a wide variety of agricultural soils which never had received treated wastewater supplies. Additionally, correlation matrix and principal component analysis were performed to assess the relationship with their different heavy metal contents. Treated wastewater irrigation effect was significant for Pb. However, high values of this element were found only in some plots located in Inca and Palma. Treated wastewater irrigation had also an effect on the Cr content, which was higher than legal limits in a sample of Inca and was related with contamination caused by leather industry. In general, we identified three main sources of heavy metals in the studied agricultural soils: Soil nature, phosphoric fertilizers and wastewater supplies.

Keywords: Soil, contamination, phosphoric fertilizers.

Maria ADROVER, Edelweiss FARRÚS, Gabriel MOYÀ i Jaume VADELL, Departament de Biologia, Universitat Illes Balears. 07122 Palma de Mallorca. maria.adrover@uib.es.

Recepció del manuscrit: 20-jun-07; revisió acceptada: 27-jul-07.

Introducció

Els metalls pesants són elements d'alta densitat que en condicions naturals es troben en baixes concentracions en el sòl. No obstant això la seva presència s'ha vist incrementada per l'activitat humana, principalment la indústria i l'agricultura (Alloway, 1995).

Es consideren com a metalls pesants, entre d'altres, el cadmi (Cd), el crom (Cr), el coure (Cu), el manganès (Mn), el níquel (Ni), el plom (Pb) i el zinc (Zn). Alguns d'aquests elements, com el Cu, el Mn i el Zn, són coneguts per ser micronutrients essencials per a les plantes superiors. A més d'aquests, el Cr i el Ni també són essencials per als animals, de manera que la seva presència en el sòl en petites quantitats és necessària. Per altra banda, no es coneix cap funció biològica en la què hi intervinguin el Cd o el Pb (Adriano, 2001).

En concentracions elevades els metalls pesants són tòxics tant per a les plantes com per als animals i els microorganismes del sòl. A més, la seva acumulació al sòl comporta el risc de que puguin ser lixiviat amb l'aigua de pluja o el reg i arrossegats cap als aqüífers subterranis i altres ecosistemes aquàtics, afectant també a la flora i la fauna, empitjorant la qualitat de les aigües (de Vries *et al.*, 2002).

La concentració de metalls pesants en els teixits vegetals està relacionada, en gran mesura, amb la presència i disponibilitat d'aquests elements al sòl. En general les plantes són més tolerants a un increment de les concentracions de metalls pesants que a la seva deficiència. Aquesta tolerància comporta un risc per a la salut humana i animal, sobretot en el cas d'aquells elements que són tòxics per als humans, ja que, a través dels cultius, poden entrar a la cadena alimentària (Kabata-Pendias, 2001). D'altra banda les

plantes tolerants i acumuladores de metalls pesants també tenen interès per a la fitoremediació de sòls contaminants (Del Río-Celestino *et al.*, 2006).

El contingut de metalls pesants en els sòls s'ha estudiat àmpliament, principalment en aquelles zones on hi ha una activitat industrial o minera important (Davies, 1997; Ersoy *et al.*, 2004; Martley *et al.*, 2004) o que presenten unes característiques geoquímiques determinades, com sòls volcànics (Adamo *et al.*, 2003) o el cas del riu Tinto, al sud de la península Ibèrica, amb alts nivells de metalls pesants a causa de la presència de jaciments de pirita i coure que s'han explotat durant milers d'anys (Rufo *et al.*, 2007). També hi ha una gran varietat d'estudis centrats en els sòls urbans (Kelly i Thornton, 1996; Mielke *et al.*, 2000; Rossini i Fernández, 2007) i en els sòls agrícoles (López-Mosquera *et al.*, 2005; Micó *et al.*, 2006a).

En els sòls agrícoles, el contingut en metalls pesants està relacionat en part amb les característiques del material originari, però també hi ha un efecte atribuïble a la gestió, principalment en relació a l'aplicació de fertilitzants i fitosanitaris (Moreno *et al.*, 1999; Facchinelli *et al.*, 2001; Micó *et al.*, 2006a), així com també amb el reg amb aigües residuals (Aucejo *et al.*, 1996; Al-Zu'bi, 2007).

La reutilització de les aigües residuals per al reg agrícola presenta avantatges interessants, especialment en aquelles zones on els recursos hídrics són limitats i existeix una forta demanda d'aigua per a usos urbans, com és el cas de les Illes Balears. Les aigües depurades es caracteritzen per presentar un cert contingut de nutrients, que permet satisfer en part les necessitats dels cultius, el que suposa un estalvi en fertilitzants minerals, a més de micronutrients i matèria orgànica (Aganga *et al.*, 2005). A

més a més, l'enriquiment del sòl amb fonts d'energia i nutrients procedents de les aigües depurades utilitzades pel reg pot afectar positivament al contingut en microorganismes i a l'activitat biològica del sòl (Filip *et al.*, 2000).

El contingut en metalls pesants és un dels paràmetres que preocupen més alhora de plantejar la reutilització de les aigües residuals per al reg agrícola. En aquelles zones que es reguen amb aigües residuals sense tractar i on les aigües municipals es combinen amb aigües d'origen industrial, el contingut en metalls pesants dels sòls augmenta amb el temps (Ramirez-Fuentes *et al.*, 2002; Mireles *et al.*, 2004; Mapanda *et al.*, 2005; Rattan *et al.*, 2005). No obstant això, la majoria de les aigües procedents d'usos urbans que han rebut tractament secundari presenten una baixa quantitat de metalls (Crook, 1998).

Els objectius d'aquest treball són avaluar la incidència del reg amb aigües depurades sobre el contingut en metalls pesants dels sòls i diferenciar les principals fonts d'aquests elements a sòls agrícoles de Mallorca, estudiant les relacions entre ells.

Material i mètodes

S'han estudiat 27 mostres representatives de la capa llaurable de sòls agrícoles (R) de l'illa de Mallorca que inclouen diferents tipologies de sòls i sistemes de cultiu (secà i regadiu). Paral·lelament s'han estudiat 23 mostres de la capa llaurable de sòls que s'han regat entre 20 i 40 anys amb aigües depurades (D) a les zones de Sa Porrassa, Peguera i Son Vic Nou (Calvià), Inca i S'Aranjassa, Sant Jordi, Son Ferriol i Sa Casa Blanca (Palma). La dificultat per trobar zones on es reutilitzen les aigües depurades per al reg durant almenys 20 anys

limita la variabilitat del mostratge respecte al de sòls agrícoles de referència. Els punts de mostratge per a cada tractament s'especifiquen a la Taula 1.

No es disposa de dades representatives del contingut de metalls pesants de les aigües depurades emprades pel reg al llarg del temps en els diferents indrets, si bé és constatable la percepció de millora del procés de depuració que hi ha hagut en els darrers anys.

Les mostres són compostes, formades per terra de la capa llaurable (0-20 cm) agafada a quatre punts representatius de la parcel·la. Els mostratges s'han dut a terme en diferents moments entre 2003 i 2006.

El sòl s'ha tamisat (< 2 mm) per a les anàlisis de pH. Per altres anàlisis com: carboni orgànic total (COT), carbonat de calci equivalent (CaCO_3) i metalls pesants (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) la mostra de terra s'ha polvoritzat.

Les metodologies que s'han seguit són les habituals per aquest tipus de paràmetres (MAPA, 1994). El pH s'ha mesurat en una suspensió terra: aigua 1:2,5 mentre que els carbonats s'han determinat amb un calcímetre de *Bernard*, quantificant el volum de diòxid de carboni després per la mostra de sòl quan és atacada amb HCl, aproximadament 6M, i comparant els resultats amb un patró de carbonat càlcic.

El fòsfor total s'ha determinat colorimètricament usant un reactiu d'amoni vanadomolibdat, després d'una digestió amb una mescla de HNO_3 i HClO_4 (1:2). El carboni orgànic total s'ha analitzat mitjançant una digestió amb dicromat (Nelson i Sommers, 1996) i per a la determinació dels metalls pesants s'ha fet una digestió amb *aqua regia* a 130°C durant 2 hores, s'ha filtrat i diluït fins a 100 ml d'aigua i la solució obtinguda s'ha analitzat amb un espectrofotòmetre de plasma (ICP OPTIMA 5300).

Municipi	UTM (x)	UTM (y)	Tractament
Calvià	458379	4372525	D
Calvià	458422	4372429	D
Calvià	458276	4372378	D
Calvià	453807	4377418	D
Calvià	453994	4377249	D
Calvià	453940	4377174	D
Calvià	454095	4378234	D
Calvià	454202	4378441	D
Calvià	454241	4378447	D
Inca	494591	4396059	D
Inca	494537	4396414	D
Inca	494650	4396283	D
Palma	480615	4377539	D
Palma	480504	4377528	D
Palma	479714	4377464	D
Palma	477080	4379960	D
Palma	477050	4379940	D
Palma	477810	4380270	D
Palma	477790	4380310	D
Palma	478890	4380480	D
Palma	478900	4380440	D
Palma	478960	4380620	D
Palma	478950	4380600	D
Algaida	493640	4380631	R
Ariany	509027	4387492	R
Calvia	455840	4380837	R
Calvia	455959	4380783	R
Calvia	455991	4380829	R
Calvia	456059	4380868	R
Montuiri	498642	4382096	R
Montuiri	498657	4381964	R
Palma	478994	4380636	R
Palma	478920	4380390	R
Palma	484920	4380330	R
Palma	476940	4380360	R
Palma	476960	4380370	R
Palma	478180	4380740	R
Palma	478170	4380770	R
Petra	512027	4381827	R
Petra	512020	4381597	R
Petra	512510	4381939	R
Porreres	508730	4372278	R
Sa Pobla	504208	4403372	R
Sa Pobla	503292	4404462	R
Sa Pobla	501526	4400955	R
Sa Pobla	501525	4400394	R
Sencelles	487795	4386642	R
Sencelles	487616	4386839	R
Sencelles	487591	4386991	R
Villafranca	507936	4379076	R

Taula 1. Punts de mostrejatge dels sòls regats amb aigües depurades (D) i les mostres agrícoles de referència (R).

Table 1. Sampling sites of soils irrigated with treated wastewater (D) and agricultural soils (R).

En primer lloc s'ha calculat la mitjana, la desviació típica, la mediana i els valors mínim i màxim de cada paràmetre analitzat per cada grup de sòls (regats amb aigües depurades i sòls agrícoles de referència). S'ha realitzat un test d'*Student* per avaluar les diferències entre els dos grups. S'han calculat les correlacions de *Pearson* entre

les 11 variables analitzades incloent totes les mostres (n=50) i s'ha realitzat una anàlisi de components principals, aplicant una rotació *Varimax* per facilitar la interpretació dels resultats (Micó et al., 2006b).

Totes les anàlisis estadístiques s'han realitzat mitjançant el programa SPSS 14.0 per a *Windows*.

	T	n	Mitjana	Desviació típica	Mediana	Mínim	Màxim	Sig. ¹
pH	D	23	8,44	0,18	8,45	8,13	8,72	0,000
	R	27	8,23	0,15	8,20	7,96	8,54	
CaCO ₃	D	23	39,8	14,2	35,7	19,1	77,9	0,768
	R	27	38,2	21,1	36,1	1,26	79,4	
COT	D	23	1,95	0,44	1,85	1,00	2,74	0,622
	R	27	1,85	0,90	1,55	0,70	4,28	
P	D	23	980	280	995	446	1579	0,444
	R	27	1083	618	870	299	2721	
Cd	D	23	0,59	0,13	0,57	0,33	0,88	0,157
	R	27	0,67	0,21	0,64	0,40	1,24	
Cr	D	23	46,7	39,4	34,1	11,2	177,4	0,235
	R	27	36,1	14,9	35,3	8,8	65,4	
Cu	D	23	21,0	13,2	20,1	4,4	64,2	0,220
	R	27	25,7	13,7	22,6	5,1	52,3	
Mn	D	23	381	123	365	144	643	0,019
	R	27	509	236	468	109	1052	
Ni	D	23	20,4	6,2	20,6	8,6	34,6	0,131
	R	27	23,8	9,5	22,7	8,3	43,9	
Pb	D	23	29,0	18,3	27,9	2,6	67,6	0,042
	R	27	19,9	10,7	19,2	3,5	40,1	
Zn	D	23	64,1	20,1	62,4	20,3	95,4	0,285
	R	27	74,6	45,3	69,1	16,9	192,0	

Taula 2. Estadístics descriptius dels continguts en metalls pesants i algunes propietats del sòl. Comparació entre els sòls regats amb aigües depurades (D) i els sòls agrícoles de referència (R). El contingut en carbonat de calci equivalent (CaCO₃) i el carboni orgànic total (COT) estan expressats en percentatge i els metalls pesants, en mg kg⁻¹.

¹Significació estadística entre els dos tractaments (T) segons el test de *Student*.

Table 2. Descriptive statistics of heavy metal content and some soil properties. Comparison between soils irrigated with treated wastewater (D) and agricultural soils (R). Calcium carbonate equivalence (CaCO₃) and total organic carbon (COT) are expressed in percentage and heavy metal content is expressed in mg kg⁻¹.

¹Statistical significance between the two treatments (T) following Student test.

Resultats i discussió

Els sòls estudiats es caracteritzen per presentar un pH elevat i uns alts continguts en carbonat de calci equivalent i carboni orgànic total (Taula 2). Les seves característiques són semblants a les d'altres sòls del vessant mediterrani de la península Ibèrica (Moreno *et al.*, 1996; Micó *et al.*, 2006b; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006).

Per a la majoria dels paràmetres analitzats en els dos tractaments, sòls regats amb aigües depurades (D) i sòls agrícoles de referència (R), la mitjana i la mediana pràcticament coincideixen, el que indica una distribució normal. Si bé, això no es compleix en el cas dels continguts en carboni orgànic total i Mn en els dos tractaments, de carbonat de calci equivalent i Cr en els sòls regats amb aigües depurades i de fòsfor total i Zn en els sòls control. La manca de normalitat és causada per alguns valors que sobresurten considerablement de la mitjana i que poden estar relacionats per una part amb els diferents materials litològics presents i, per l'altra, amb els diferents usos a què es veuen sotmesos aquests sòls. És per aquest motiu que la mediana és considerada per alguns autors com un estadístic representatiu del contingut de metalls pesants d'un grup de sòls (Hernández *et al.*, 2007).

Els valors de pH són significativament més elevats en els sòls regats amb aigües

depurades ($p < 0,001$). La causa més probable d'aquesta diferència és l'aportació de bases intercanviables, sobretot sodi, amb les aigües depurades, com també apunten Gelsomino *et al.* (2006).

Els valors mitjans de contingut en metalls pesants són similars als observats a altres regions amb característiques edàfiques similars (Taula 3). No s'observen diferències significatives entre els sòls regats amb aigües depurades i els agrícoles de referència (Taula 2), excepte en el cas del Mn, que és significativament més elevat en els sòls de referència ($p = 0,019$), i en el del Pb, que és significativament més elevat en els sòls regats amb aigües depurades ($p = 0,042$).

La diferència en contingut de Mn és deguda a que alguns dels sòls mostrejats com a referència presenten valors molt elevats, propers a 1000 mg kg^{-1} . Els valors màxims de Mn són similars als valors màxims observats per Bech *et al.* (2001) i coincideixen amb sòls vermells, que es caracteritzen per presentar alts continguts de minerals d'argila (Farrús *et al.*, 2002). En contraposició, els sòls poc diferenciats sobre calcàries margoses són els que presenten les concentracions més baixes d'aquest element.

Segons Alloway (1995), a sòls no contaminats el Pb és present en concentracions inferiors a 20 mg kg^{-1} i els valors més elevats

	Cartagena ¹	Alacant ²	Castelló ³	Barcelona ⁴	Conca Ebre ⁵
Cd	0,26	0,34	0,33	<0,67	0,42
Cr	46,2	26,5	33,3	45,4	20,3
Cu	-	22,5	36,6	28,1	17,3
Mn	-	295	385	-	-
Ni	-	20,9	19,3	36,1	20,5
Pb	10,8	22,8	55,8	59,6	17,5
Zn	53,1	52,8	78,5	92,8	57,5

Taula 3. Contingut de metalls pesants a regions properes (mg kg^{-1}).

Table 3. Heavy metal content in nearby regions (mg kg^{-1}).

¹Hernández *et al.* (2007), ²Micó *et al.* (2006b), ³Peris (2006), ⁴Bech *et al.* (2005), ⁵Rodríguez-Martín *et al.* (2006)

són deguts a emissions antròpiques. El trànsit rodat es considera una de les principals fonts de contaminació de Pb. De fet, s'han observat valors molt alts d'aquest element prop de les cruïlles i les rodones de les carreteres amb alta densitat de trànsit, on els vehicles s'aturen i acceleren (Kelly i Thornton, 1996). En qualsevol cas, aquesta no pareix ésser la causa de les diferències entre els sòls regats amb aigües depurades i els de referència. Les mostres amb continguts més elevats es corresponen amb tres parcel·les d'Inca i algunes de les parcel·les de Palma, mentre que la resta de parcel·les regades amb aigües depurades mantenen valors similars a les terres agrícoles de referència. Aquestes diferències són atribuïbles a la composició que hagin tingut les aigües depurades al llarg dels anys a les diferents estacions depuradores, si bé els valors obtinguts estan molt per davall dels màxims permesos per la legislació (Reial Decret 1310/1990).

Les principals aportacions de Pb a les aigües residuals provenen de les pròpies canonades, fabricades antigament amb aquest metall i que encara es mantenen a moltes cases, i de la pols dels carrers, relacionada amb el trànsit de vehicles i que és arrossegada al clavegueram per l'aigua de pluja (Sörne i Lagerkwist, 2002). Hi ha una relació positiva evident entre la utilització de benzines amb Pb i el contingut d'aquest element a la pols dels carrers (De Miguel *et al.*, 1997).

Els valors de metalls pesants de tots els sòls estudiats estan dins els límits permesos per la legislació per a sòls amb valors de pH superior a 7 (Reial Decret 1310/1990), amb l'excepció d'una parcel·la regada amb aigües de la depuradora d'Inca que presenta un contingut de Cr de 177 mg kg⁻¹, quan el màxim permès és de 150 mg kg⁻¹. La causa més probable dels alts nivells de Cr observats en aquesta mostra és l'aportació d'aquest element amb les aigües depurades que

	CaCO ₃	CO	P	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
pH	0,376 **	-0,138 -	-0,332 *	-0,446 **	-0,259 -	-0,494 ***	-0,495 ***	-0,514 ***	-0,331 *	-0,431 **
CaCO ₃		-0,356 *	-0,348 *	-0,542 ***	-0,426 **	-0,623 ***	-0,828 ***	-0,864 ***	-0,578 ***	-0,753 ***
COT			0,428 **	0,388 **	0,106 -	0,354 *	0,317 *	0,272 -	0,331 *	0,374 **
P				0,714 ***	0,243 -	0,527 ***	0,316 *	0,418 **	0,303 *	0,599 ***
Cd					0,350 *	0,561 ***	0,504 ***	0,634 ***	0,441 **	0,692 ***
Cr						0,662 ***	0,305 *	0,492 ***	0,735 ***	0,448 **
Cu							0,711 ***	0,744 ***	0,630 ***	0,767 ***
Mn								0,909 ***	0,354 *	0,694 ***
Ni									0,540 ***	0,789 ***
Pb										0,619 ***

Taula 4. Matriu de correlacions de Pearson entre els metalls i les propietats del sòl, (-) sense significació; correlació significativa a * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.

Table 4. Pearson correlation matrix for total soil metals and soil properties, (-) not significant; correlation significant at * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.

eventualment poden haver rebut abocaments provinents de la indústria de la pell (Alvarez-Bernal *et al.*, 2006). De fet, altres mostres recollides a Inca i a S'Araxassa - Sant Jordi també presenten valors alts d'aquest element, superiors als observats en altres estudis (Taula 3) però per davall dels límits legals (Reial Decret 1310/1990).

La correlació positiva entre el pH del sòl i la concentració de carbonat de calci equivalent és ben coneguda (Bech *et al.*, 2005); el pH, a més, presenta correlacions negatives significatives amb les concentracions de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn (Taula 4). Micó *et al.* (2006b) observen una correlació negativa entre el pH i el Ni però no obtenen correlacions significatives entre el pH i els altres elements, el que és atribuïble, segons aquests autors, a la baixa variabilitat dels valors de pH. Nan *et al.* (2002) observen una correlació negativa del pH i Cd, Cu, Pb i Zn a sòls calcaris i Navas i Machín (2002) obtenen resultats similars amb Cd, Cu, Mn, Pb i Zn.

Els contingut en carbonat de calci equivalent està negativament correlacionat amb tots els metalls pesants, el que concorda amb els resultats obtinguts per altres autors (Micó *et al.*, 2006b; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006).

La relació entre el carboni orgànic total i els metalls pesants és significativa en el cas del Cd i Zn ($p < 0,01$) i Cu, Mn i Pb ($p < 0,05$).

El fòsfor total està altament correlacionat amb el Cd, el Cu i el Zn ($p < 0,001$), a més de amb el Ni ($p < 0,01$), el Mn i el Pb ($p < 0,05$). Els adobs fosfòrics són una font important de metalls pesants en sòls agrícoles, especialment de Cd, Cu i Zn (Micó *et al.*, 2006b), el que explica la forta correlació del fòsfor amb aquests elements.

Tots els metalls pesants estan altament correlacionats entre si. El Cd, per exemple, té una alta correlació positiva amb Cu, Mn, Ni i Zn, que també és observada per Navas i Machín (2002). Cd i Zn estan molt associats per la seva geoquímica, ja que presenten estructures iòniques semblants (Alloway, 1995). També existeix una forta correlació positiva entre el Cr i el Cu, el Ni i el Pb. En general el Cr i el Ni estan altament correlacionats (De Temmerman *et al.*, 2003, Bech *et al.*, 2005; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006) però també s'observen correlacions altes amb el Cd, el Mn i el Zn (Navas i Machín, 2002; De Temmerman *et al.*, 2003) i amb el Pb (Rodríguez-Martín *et al.*, 2006). El Cu presenta una alta correlació amb tots els metalls estudiats, però en especial amb el Mn, el Ni, el Pb i el Zn. Altres autors també

Component	Autovalors inicials			Suma de les saturacions al quadrat de la rotació		
	Total	% de la variància	Acumulat (%)	Total	% de la variància	Acumulatiu (%)
<i>Variància total explicada</i>						
1	4,639	66,3	66,3	2,587	37,0	37,0
2	1,041	14,9	81,1	2,171	31,0	68,0
3	0,570	8,1	89,3	1,492	21,3	89,3
4	0,311	4,4	94,0			
5	0,253	3,6	97,3			
6	0,142	2,0	99,4			
7	0,043	0,6	100,0			

Taula 5. Variància total explicada i matrius de components (tres factors seleccionats) pels contingut de metalls pesants.

Table 5. Total variance explained and component matrices (three principal components selected) for heavy metal contents.

han observat correlacions altes entre Cu i Zn (Nan *et al.*, 2002; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006).

La correlació més alta observada es dona entre el Mn i el Ni. El Mn també està altament correlacionat amb el Cd, el Cu i el Zn, mentre que el Ni ho està amb tots els elements. De manera similar Rodríguez-Martín *et al.* (2006) destaca l'alta correlació observada entre Ni i Zn a sòls de la conca de l'Ebre.

L'anàlisi de les components principals permet diferenciar les fonts majoritàries dels metalls pesants i es pot considerar com una continuació de l'anàlisi de correlacions (Davies, 1997). Considerant els resultats dels autovalors inicials se seleccionen tres components principals, que representen el 89% de la variància total. Els autovalors inicials de les dues primeres components són majors que 1 i el tercer torna major que 1 després de la rotació de la matriu (Taula 5).

La primera component, que representa un 37% de la variància, està altament i positivament relacionada amb els metalls Cu, Mn, Ni i Zn. La segona explica el 31% de la variància i presenta una alta relació amb el Cr i el Pb i, en menor mesura, amb el Cu, i la tercera, 21% de la variància, únicament està relacionada amb el Cd (Taula 6, Fig. 1).

La distribució entre les components depèn de la relació que tenen els elements

entre si i la seva variabilitat. A la Fig. 1 es pot observar que els elements no estan molt allunyats un de l'altre, si bé els tres grups es diferencien clarament.

La primera component depèn majoritàriament de l'origen litològic i dels processos edafogènics, ja que la variabilitat dels seus elements sembla estar controlada per la roca mare. S'observa que els elements que formen part d'aquesta component són els que presenten unes majors correlacions negatives amb el contingut en carbonat de calci equivalent. Altres treballs realitzats al vessant mediterrani de la península Ibèrica, sobre sòls semblants, també s'aprecia la influència de la roca mare, especialment en el contingut de Mn, Ni i Zn (Bech *et al.*, 2005; Micó *et al.*, 2006b; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006), tot i que aquest darrer pot tenir un altre origen.

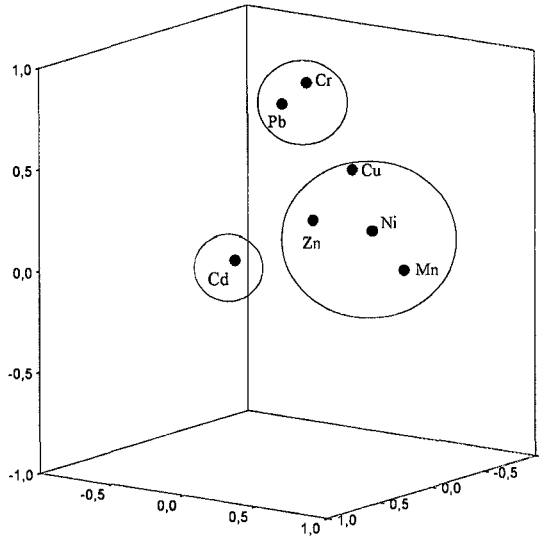
El Cr i el Pb són els elements principals de la segona component. La majoria d'autors consultats (Facchinelli *et al.*, 2001; Díez, 2006; Micó *et al.*, 2006b; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006) consideren que el Cr té un origen litològic i que el seu contingut augmenta amb l'evolució del sòl. No obstant això, algunes de les mostres analitzades en aquest estudi, recollides a sòls regats des de fa més de 20 anys amb aigües procedents de les depuradores d'Inca i Palma, presenten

	Component 1	Component 2	Component 3
Cd	0,298	0,186	0,907
Cr	0,196	0,920	0,074
Cu	0,655	0,575	0,275
Mn	0,957	0,105	0,199
Ni	0,844	0,304	0,347
Pb	0,190	0,850	0,300
Zn	0,605	0,365	0,582

Taula 6. Matriu de components rotats amb el mètode de rotació *varimax* amb normalització Kaiser.
Table 6. Rotated component matrix. Rotation method: *Varimax* with Kaiser normalization.

Fig. 1. Gràfic de components principals en espai rotat.

Fig. 1. Principal component analysis loading plots for the three rotated components.



concentracions de Cr superiors a 60 mg kg^{-1} , que estan per damunt de la mitjana i dels valors observats pels autors mencionats anteriorment, el que suggereix una contaminació antròpica causada pel reg amb aquestes aigües.

El Pb també pareix estar relacionat amb el reg amb aigües depurades, tot i que no es poden descartar altres fonts de Pb com són els fems, alguns fitosanitaris i les emissions dels vehicles (Facchinelli *et al.*, 2001; Micó *et al.*, 2006b).

El Cu, malgrat que es veu influenciat majoritàriament per la primera component, presenta una càrrega gens menyspreable a la segona component (0,575, Taula 6). Aquest element està relacionat amb algunes pràctiques agronòmiques, ja que és un ingredient principal d'alguns fitosanitaris, i serveix per confirmar l'origen antròpic de la segona component (Facchinelli *et al.*, 2001; Rodríguez-Martín *et al.*, 2006).

La tercera component, dominada majoritàriament pel Cd, també es pot considerar que té un origen antròpic. El Zn, altament relacionat amb el Cd (Taula 4), presenta una càrrega important en aquesta component

(0,582, Taula 6). La causa principal d'aportació d'aquests dos elements al sòl és la fertilització fosfatada, ja que, com s'ha mencionat anteriorment, el Cd i el Zn, són components habituals dels adobs fosfòrics (Nicholson *et al.*, 2006). Les altes correlacions existents entre el fòsfor total i aquests dos elements (Taula 4) confirmen aquest fet.

Conclusions

Els sòls regats amb aigües depurades mantenen continguts de metalls pesants similars a la resta de sòls agrícoles i, en general, per davall dels límits màxims permessos. Les diferències observades entre tractaments es poden atribuir als processos edafogènics, en el cas del manganès, o a aportacions amb les aigües depurades, localitzades a les zones d'Inca i Palma, com és el cas del plom i crom.

El contingut de metalls pesants presenta un coeficient de correlació negatiu amb el contingut en carbonats i el pH. Les relacions entre els diferents metalls són molt elevades, especialment en el cas del Mn i el Ni.

D'altra banda, Cd, Cu i Zn presenten una alta relació amb el contingut en fòsfor, el que apunta als adobs fosfòrics com a font d'aquests elements.

Amb l'anàlisi de components principals s'identifiquen tres factors que controlen la variabilitat del contingut de metalls pesants dels sòls agrícoles de Mallorca. Mn, Ni, Cu i Zn estan relacionats majoritàriament amb l'origen litològic i els processos edafogènics del sòl, mentre que la presència de Cr i Pb es veu afectada pel reg amb aigües depurades. La variabilitat del Cd i, en menor grau, del Zn, està relacionada amb les aportacions d'adobs fosfòrics.

Agraïments

Volem agrair a la Conselleria d'Agricultura i Pesca del Govern Balear el finançament d'aquest treball a través del projecte d'investigació aplicada "Efectes del reg amb aigües residuals tractades sobre el sòl i els cultius".

Bibliografia

- Adamo, P., Denaix, L., Terribile, F. i Zampella, M. 2003. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). *Geoderma*, 117: 347-366.
- Adriano, D.C. 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer-Verlag. New York. 867 pp.
- Aganga, A.A., Machacha, S., Sebolai, B., Thema, T. i Marotsi, B.B. 2005. Minerals in soils and forages irrigated with secondary treated sewage water in Sebele, Botswana. *J. Applied Sci.*, 5: 155-161.
- Alloway, B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. Blackie Academic & Professional Publishers. London. 368 pp.
- Alvarez-Bernal, D., Contreras-Ramos, S.M., Trujillo-Tapia, N., Olalde-Portugal, V., Frias-Hernández, J.T. i Dendooven, L. 2006. Effects of tanneries wastewater on chemical and biological soil characteristics. *Appl. Soil Ecol.*, 33: 269-277.
- Al-Zu'bi, Y. 2007. Effect of irrigation water on agricultural soil in Jordan valley: An example from arid area conditions. *J. Arid Environ.*, 70: 63-79.
- Aucejo, A., Ferrer, J., Gabaldón, C., Marzal, P. i Seco, A. 1997. Diagnosis of boron, fluoride, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. *Water Air Soil Pollut.*, 94: 349-360.
- Bech, J., Tobias, F.J. i Roca, N. 2001. Nivells basals de metalls pesants i elements traça a sòls de Catalunya. In: Institució Catalana d'Estudis Agraris (ed.) *Dossiers agraris. Sòls contaminants*: 19-35. ICEA. Barcelona.
- Bech, J., Tume, P., Longan, Ll., i Reverter, F. 2005. Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent municipal districts (Catalonia, Spain). *Environ. Monit. Assess.*, 108: 309-322.
- Crook, J. 1998. Water reclamation and reuse criteria. In: Asano, T. (ed.) *Wastewater reclamation and reuse*: 627-704. Technomic Publishing. Lancaster.
- Davies, B.E. 1997. Heavy metal in contaminated soils in an old industrial area of Wales, Great Britain: Source identification through statistical data interpretation. *Water Air Soil Pollut.*, 94: 85-98.
- Del Río-Celestino, M., Font, R., Moreno-Rojas, R. i De Haro-Bailón, A. 2006. Uptake of lead and zinc by wild plants growing on contaminated soils. *Ind. Crop. Prod.*, 24: 230-237.
- De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Royset, O. i Vadset, M. 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead. *Atmos. Environ.*, 31: 2733-2740.
- De Temmerman, L., Vanongeval, L., Boon, W., Hoenig, M. i Geypens, M. 2003. Heavy metal content of arable soils in Northern Belgium. *Water Air Soil Pollut.*, 148: 61-76.
- De Vries, W., Römkens, P.F.A.M., van Leeuwen, T. i Bronswijk, J.J.B. 2002. Heavy Metals. In: Haygarth, P.M. i Jarvis, S.C. (eds.) *Agriculture, Hydrology and Water Quality*: 107-132. CAB International. Wallingford.

- Diez, M. 2006. Valores de fondo de elementos traza en suelos de la provincia de Granada. Tesis doctoral, Universidad de Granada.
- Ersoy, A., Yunsel, T.Y. i Cetin, M. 2004. Characterization of land contaminated by past heavy metal mining using geostatistical methods. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 46: 162-175.
- Facchinelli, A., Sacchi, E. i Mallen, L. 2001. Multivariate statistical and GIS – based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ. Pollut.*, 114: 313-324.
- Farrús, E., Viète, I., Calafat, A. i Vadell, J. 2002. Toposecuencias de suelos desarrollados sobre dos tipologías contrastadas: calizas margosas y calizas duras. *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 45: 21-43.
- Filip, A., Kanazawa, S. i Berthelin, J. 2000. Distribution of microorganisms, biomass ATP, and enzyme activities in organic and mineral particles of a long-term wastewater irrigated soil. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163: 143-150.
- Gelsomino, A., Badalucco, L., Ambrosoli, R., Crecchio, C., Puglisi, E. i Meli, S.M. 2006. Changes in chemical and biological soil properties as induced by anthropogenic disturbance: A case study of an agricultural soil under recurrent flooding by wastewaters. *Soil Biol. Biochem.*, 38: 2069-2080.
- Hernández, J.A., Fernández, M.T. i Alarcón, M.A. 2007. Valores de fondo y de referencia para Cd, Co, Cr, Pb y Zn en suelos del Campo de Cartagena (Murcia SE Espanya). In: Bellifante, N. i Jordán, A. (eds.) *Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo*: 264-269. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola (Universidad de Sevilla). Sevilla.
- Kabata-Pendias, A. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press. Boca Raton. 413 pp.
- Kelly, J. i Thornton, I. 1996. Urban Geochemistry: A study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. *Appl. Geochem.*, 11: 363-370.
- López-Mosquera, M.E., Barros, R., Sainz, M.J., Carral, E. i Seoane, S. 2005. Metal concentrations in agricultural and forestry soils in north-west Spain: implications for disposal of organic wastes of acid soils. *Soil Use Manage.*, 21: 298-305.
- MAPA 1994. *Métodos oficiales de análisis. Tomo III*. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- Mapanda, F., Nangwayana, E.N., Nyamangara, J. i Giller, K.E. 2005. The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 107: 151-165.
- Martley, E., Gulson, B.L., i Pfefer, H.R. 2004. Metal concentrations in soils around the copper smelter and surrounding industrial complex of Port Kembla, NSW, Australia. *Sci. Total Environ.*, 325: 113-127.
- Micó, C., Peris, M., Sánchez, J. i Recatalá, L. 2006a. Heavy metal content of agricultural soils in a Mediterranean semi-arid area: the Segura River Valley (Alicante, Spain). *Span. J. Agric. Res.*, 4: 363-372.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M. i Sánchez, J. 2006b. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65: 863-872.
- Mielke, H.W., Gonzales, C.R., Smith, M.K. i Mielke, P.W. 2000. Quantities and associations of lead, zinc, cadmium, manganese, chromium, nickel, vanadium, and copper in fresh Mississippi delta alluvium and New Orleans alluvial soils. *Sci. Total Environ.*, 246: 249-259.
- Mireles, A., Solís, C., Andrade, E., Lagunas-Solar, M., Piña, C. i Flocchini, R.G. 2004. Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico city. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 219-220: 187-190.
- Moreno, J.L., García, C., Hernández, T. i Pascual, J.A. 1996. Transference of heavy metals from calcareous soil amended with sewage-sludge compost to barley plants. *Bioresour. Technol.*, 55: 251-258.
- Moreno, J.L., Hernández, T. i García, C. 1999. Effects of a cadmium-contaminated sewage sludge compost on dynamics of organic matter and microbial activity in an arid soil. *Biol. Fertil. Soils*, 28: 230-237.
- Nan, Z., Zhao, C., Jijun, L., Chen, F. i Sun, W. 2002. Relation between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.*, 133: 205-213.
- Navas, A. i Machin, J. 2002. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón

- (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Appl. Geochem.*, 17: 961-973.
- Nelson, D.W. i L.E. Sommers. 1982. Total Carbon, organic carbon, and organic matter. In: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (eds.), *Methods of Soil Analysis Part 2: Chemical and Microbiological Properties*: 539-579. Agronomy no. 9, ASA – SSSA. Madison.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C. i Chambers, B.J. 2006. Quantifying heavy metal inputs to agricultural soils in England and Wales. *Water Environ. J.*, 20: 87-95.
- Peris, M. 2006. *Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas en la provincia de Castellón*. Tesis doctoral, Universitat de València.
- Ramírez-Fuentes, E., Lucho-Constantino, C., Escamilla-Silva, E. i Dendoove, L. 2002. Characteristics, and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lengths of time. *Bioresour. Technol.*, 85: 179-187.
- Rattan, R.K., Datta, S.P., Chhonkar, P.K., Suribabu, K. i Singh, A.K. 2005. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater – a case study. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 109: 310-322.
- Reial Decret 1310/1990, de 29 d'octubre, pel que es regula la utilització dels fangs de depuració. BOE n. 262 de 1 de novembre de 1990.
- Rodríguez-Martín, J., López-Arias, M. i Grau-Corbí, J.M. 2006. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geo-statistical methods to study spatial variations. *Environ. Pollut.*, 144: 1001-1012.
- Rossini, S. i Fernández, A.J. 2007. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources. *Microchem. J.*, 86: 131-139.
- Rufo, L., Rodríguez, N., Amils, R., de la Fuente, V. i Jiménez-Ballesta, R. 2007. Surface geochemistry of soils associated to the Tinto River (Huelva, Spain). *Sci. Total Environ.*, 378: 223-227.
- Sörme, L. i Lagerkvist, R. 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci. Total Environ.*, 298: 131-145.