

## **Contenido de metales pesados en suelos de viñedo de la D.O.Ca. Rioja.**

A.MARÍN, J.I. ALONSO-MARTIRENA, M. ANDRADES, C. PIZARRO.

Dpto. de Agricultura y Alimentación. Universidad de La Rioja. Avd. de la Paz, 105. 26006 Logroño.

**RESUMEN.** Se han estudiado las características físico-químicas y el contenido en 6 metales pesados (Zn, Ni, Cu, Cd, Pb, Mn) en 37 suelos de la Denominación de Origen Calificada Rioja. Mediante técnicas de análisis multivariante se han relacionado las variables edáficas con los metales pesados. Los contenidos en Pb, Mn, y Zn están asociados entre sí y correlacionados negativamente con el contenido de CaCO<sub>3</sub> del suelo. Los valores medios de metales pesados no superan en ningún caso los indicados en la directiva 86/278/CEE.

## **INTRODUCCIÓN**

La zona de producción de la Denominación de Origen Calificada Rioja, está enclavada en el norte de España y forma parte de la depresión del Ebro. Tiene una superficie aproximada de 50.000 Ha y una producción de 273 millones de litros de vino al año(Consejo regulador de Denominación de Origen Calificada Rioja, 1999).

El Rioja alcanzó en 1926 el régimen de Denominación de Origen, hecho que implica un reconocimiento oficial a sus vinos de calidad procedentes de un área geográfica determinada. En 1991 el Ministerio de Agricultura le otorgó la categoría máxima de "Calificada", única en nuestro país.

La gran demanda de vinos de Rioja en los mercados nacionales e internacionales ha llevado a los agricultores a intensificar determinadas prácticas agrícolas como el uso de fertilizantes, productos fitosanitarios y de maquinaria agrícola, que elevan el contenido de metales pesados en el suelo (Morgan et al, 1993; Creger et al, 1994; Aoyama et al, 1996).

La persistencia de estos metales pesados en los suelos es mucho mayor que en cualquier otro medio de la biosfera y la contaminación que producen resulta virtualmente permanente. Por otra parte su carácter tóxico y acumulativo ocasiona graves daños en plantas, animales y en el hombre(Morgan et al, 1993; Aoyama et al, 1996)

Teniendo en cuenta todo lo anterior, y como contribución al conocimiento del impacto ambiental que pueda derivarse de las aplicaciones prolongadas de algunas prácticas agrícolas en suelos de viñedo y posteriormente en la calidad de la uva y del futuro del vino, se estudia en este trabajo el contenido de 6 metales pesados en 37 suelos de la región. Se pretende determinar la calidad de los suelos y si cumplen las normativas estipuladas en la directiva europea 86/278/CEE sobre contenido en metales pesados en suelos agrícolas, conocer la influencia de las propiedades físico-químicas de los suelos y las posibles relaciones que existan entre los metales pesados.

Para el presente estudio hemos elegido el Pb, el Cd, el Cu, el Mn, el Ni y el Zn, por ser los dos primeros altamente tóxicos para las plantas y para el hombre y los cuatro restantes esenciales para el desarrollo de los vegetales. Todos estos elementos se encuentran en el suelo de forma natural a bajas concentraciones, pero éstas pueden aumentar sensiblemente pudiendo llegar a constituir un peligro para la calidad de los frutos y del vino.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se tomaron 37 muestras de suelos (0-30cm) de diferentes viñedos de la D.O.Ca. Rioja. En las [tablas 1](#) y [2](#) se indican algunas de sus características seleccionadas. La distribución del tamaño de las partículas fue determinada usando el método de la pipeta (Day, 1965). El carbono orgánico fue determinado por la versión modificada del procedimiento de Walkey-Black (Jackson, 1958). El pH del suelo fue medido en una suspensión con relación 1:2,5 suelo/agua. El CaCO<sub>3</sub> fue determinado mediante el calcímetro de Bernard.

Para la determinación de los metales pesados se digirieron las muestras con ácido nítrico, perclórico y fluorhídrico (Mulchi et al, 1991) la determinación se llevó a cabo mediante espectrometría atómica por acoplamiento de plasma inducido (ICP-AES).

Los análisis estadísticos efectuados, estadística descriptiva, cálculo de correlaciones, análisis de componentes principales y análisis Cluster se realizaron con el programa SPSS 9.0, Parvus 1.3 y Unscrambler 7.5.

Se ha utilizado la correlación de Pearson, teniendo en cuenta las correlaciones significativas (con significación superior al 95%). Se han correlacionado los contenidos de metales pesados entre sí y con los parámetros edáficos para todos los suelos estudiados. Los resultados se exponen en la [Tabla 3](#).

Además se han utilizado otros dos métodos estadísticos: el Análisis de Componentes Principales y el Análisis Cluster, con el objeto de estudiar las relaciones entre los metales

y los parámetros edáficos, confirmando o no por caminos diferentes los resultados encontrados en el estudio de las correlaciones.

Los datos han sido pretratados mediante un autoescalado de columna, que consiste en restar a cada dato la media de la variable considerada y dividir por la desviación estándar de la misma.

En el Análisis de Componentes Principales el objetivo final es reducir la dimensionalidad de la tabla de datos concentrando la información en el menor número de variables o factores que se obtienen como combinación lineal de las variables iniciales y se retienen aquellas que explican una mayor varianza.

En el Análisis Cluster el objetivo principal es encontrar agregaciones o clusters de las variables en orden a su similitud. La hipótesis de la que parte es que todas las variables originales contienen información y se deben tener en cuenta una vez normalizadas para anular los efectos causados por sus diferentes escalas y magnitudes. Los resultados se expresan en un dendograma.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las tablas [1](#) y [2](#) muestran los valores medios, extremos y la desviación típica de las características físico-químicas y del contenido en metales pesados de los suelos estudiados respectivamente.

Teniendo en cuenta los valores de metales pesados encontrados y comparándolos con los indicados en la directiva 86/278/CEE para suelos agrícolas con pH superior a 7 se observa que no superan los límites establecidos. Estos valores para los elementos considerados son Cu 140 ppm; Cd 3 ppm; Pb 350 ppm; Zn 350 ppm; Ni 75 ppm. Para Pb, Zn y Cd los contenidos están muy por debajo de los indicados en la directiva; el Cu y Mn presentan algunos valores próximos al límite. En estos últimos casos la causa más directa de la acumulación puede ser la intensidad de la aplicación del sulfato de cobre y de algunos otros productos fitosanitarios ricos en Mn.

Comparando las medias obtenidas en suelos cultivados con las correspondientes a suelos naturales de España y del mundo, se obtiene que los valores de Cd, Mn y Zn están por debajo y los Cu y Ni por encima de dichas medias. En el caso del Pb sus valores se encuentran por encima de la media mundial y por debajo de la nacional (Kabata-Pendias, 1992; Alloway, 1995 y Adriano, 1997).

Los niveles de Cu, Ni y Pb que se sitúan por encima de las medias citadas se deben a la influencia antropogénica a través de la actividad agrícola, en la que se utilizan cantidades

de fertilizantes fosfatados y nitrogenados que contienen estos metales (Kabata-Pendias, 1992 y Alloway, 1995).

Del estudio de las correlaciones se obtienen valores significativos positivos entre el Pb, Mn y Zn, y significativos pero negativos entre estos y el contenido en  $\text{CaCO}_3$ . No aparece correlación entre los metales y otras características del suelo como % arcilla, M.O. y pH, habitualmente descritos en la bibliografía (Frink, 1996; Ma et al., 1997 y Alonso-Martirena, 1998). En nuestro caso este hecho puede ser debido al pequeño margen de variación que tienen estos parámetros en los suelos estudiados (Lavado et al. 1998).

La representación sobre los componentes principales 1 y 2 (Fig. 1) muestra la separación entre el % arena, pH y metales, frente al resto de variables físico-químicas. Se observa una asociación entre los metales Zn, Mn y Pb que se opone al contenido de  $\text{CaCO}_3$ . La figura explica aproximadamente el 50% de la varianza de los datos.

El dendrograma de similitud entre variables (Fig. 2) coincide con la representación sobre componentes principales, mostrando dos clusters, el primero formado por % arena, pH y metales y el segundo con las demás variables físico-químicas.

Estos dos análisis realizados confirman las correlaciones significativas y negativas que habíamos encontrado entre Pb, Mn y Zn y el  $\text{CaCO}_3$ .

## REFERENCIAS

- Adriano, D., C. (1997) Biogeochemistry of trace metals. Eds. Science Reviews Georgia. 432 pp.
- Alonso Martirena, Juan Ignacio. Contenido y Distribución de los Metales Pesados en los suelos de Navarra. Tesis Doctoral. (1998). Universidad de Navarra.
- Alloway, B.J. (1995) Heavy metals in soils. Eds John Wiley And Sons, Inc. New York. 368pp.
- Creger, T.L., et al. (1994). Phosphate fertilizer enhances arsenic uptake by apricot liners grown in lead-arsenate-enriched soil. *HortScience* 29: 89-92:
- Consejo Regulador de Denominación de Origen Calificada Rioja (1999). Memoria del Consejo Regulador 1998. Logroño, España.
- Day, P.R. (1965) Particle fractionation and particle size analysis. *In methods of Soil Analysis*. C.A. Black, Eds. American Society of Agronomy, Madison, WI, Part I, pp. 546-566.
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas (1986). L. 86/278/CEE.

- Frink, C.R. (1996). A perspective on metals in soils. *J. Soil Contam.* 5 pp. 329-359.
- Jackson, M.L. (1958). *Soil Chemistry Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 219-222.
- Kabata-Pendias, A. Y Pendias, H. (1992) Trace elements in soil and plants. Eds. CRC Press. Boca Raton, USA. 365 pp.
- Lavado, R.S. et al (1998) Heavy metals in soils of Argentina: comparison between urban and agricultural soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29(11-14):1913-1917.
- Ma, L.Q., F. Tan, and W.G. Harris (1999). Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *J. Environ. Qual.* 26 pp. 769-775
- Morgan, R.K. et al. (1993). Copper accumulation in soils from two different-aged apricot orchards in Central Otago, New Zealand. *International Journal of Environmental Studies*, 43: 161-167.
- Mulchi C.L., Adamu, C.A., Bell, P.F. y Chaney R.L. (1991) Residual heavy metal concentrations in sludge — amended coastal plain soils — I. Comparison of extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 22, pp. 919-941.

# TablasFiguras.

Figura 1. Análisis de componentes principales.

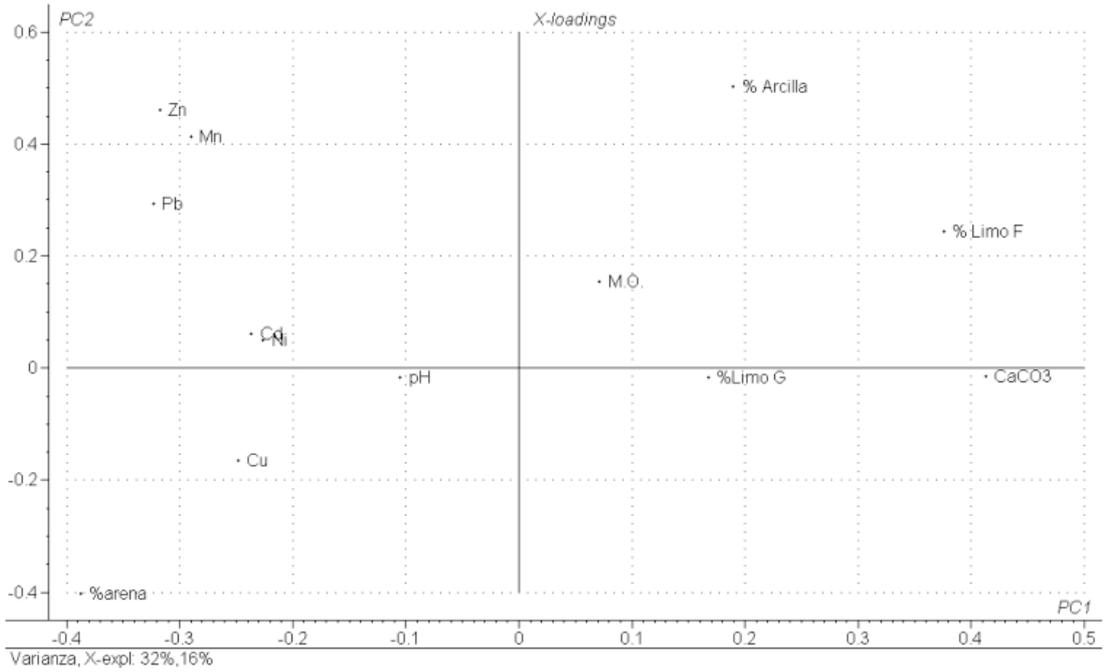


Figura 2. Dendrograma obtenido a partir de Análisis Cluster.

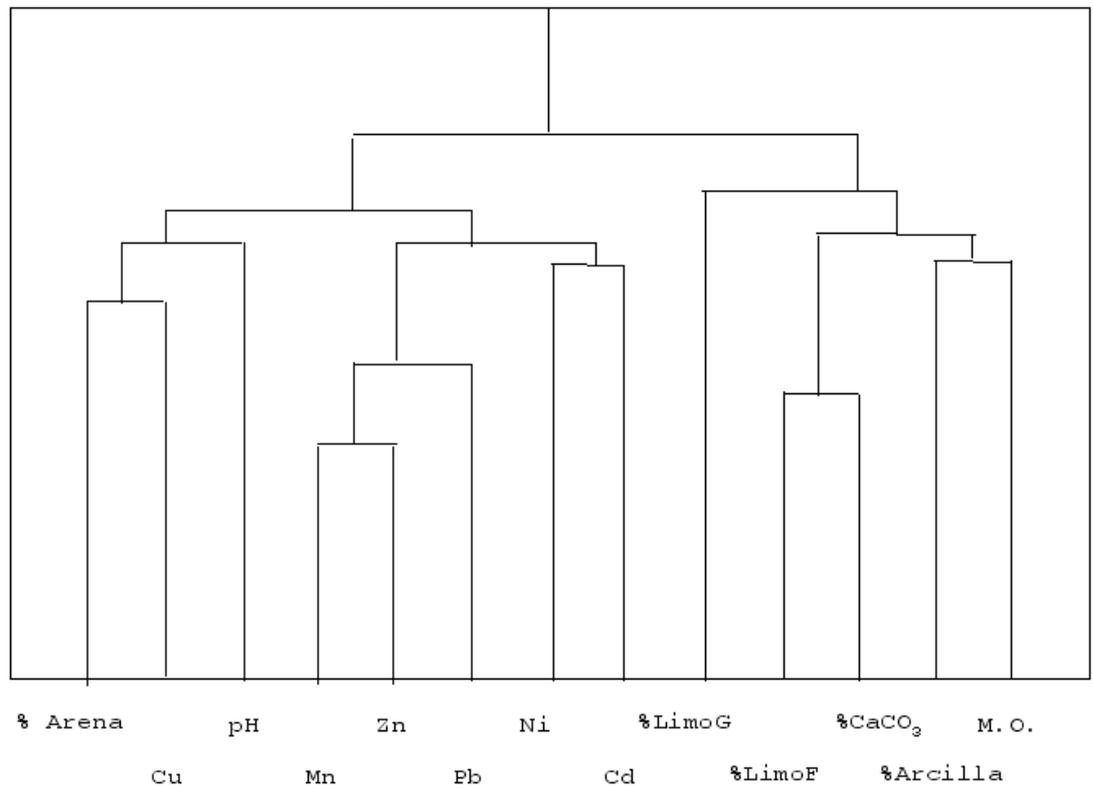


Tabla 1. Características seleccionadas de los suelos.

	Media	Desv.tip.	Mediana	Máximo	Mínimo
pH	8,29	0,33	8,26	8,78	7,37
M.O.	0,54	0,28	0,55	1,24	0,10
CaCO <sub>3</sub>	25,81	14,78	25,62	54,32	2,08
Arena %	47,35	14,75	49,33	81,46	19,51
Limo G %	14,68	4,55	13,74	25,66	4,68
Limo F %	20,54	9,46	18,78	54,94	5,49
Arcilla %	17,43	7,37	16,20	34,71	1,91

Tabla 2. Contenidos en metales pesados (Mg/g) de los suelos e viñedo.

	Media	Desv.tip.	Mediana	Máximo	Mínimo
Cd	0,33	0,13	0,30	0,90	0,20
Cu	29,38	27,30	20,29	121,52	6,35
Mn	262,77	96,62	234,99	464,03	119,99
Ni	28,82	42,37	17,71	259,58	8,44
Pb	21,46	9,37	18,62	64,31	8,76
Zn	47,61	12,44	46,79	81,22	26,99

		Arena %	Limo G %	Limo F %	Arcilla %	M.O.	pH	CaCO <sub>3</sub>	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd
Arena %	Correlación de Pearson Significación N													
Limo G %	Correlación de Pearson Significación N	-.380*												
Limo F %	Correlación de Pearson Significación N	-.816*	,062											
Arcilla %	Correlación de Pearson Significación N	-.719*	,064	,311*										
M.O.	Correlación de Pearson Significación N	-.167	-.151	,097	,303*									
pH	Correlación de Pearson Significación N	,172	-.155	-.242	,061	,252								
CaCO <sub>3</sub>	Correlación de Pearson Significación N	-.644*	,219	-.676*	,286*	,174	-.046							
Mn	Correlación de Pearson Significación N	,142	-.053	-.314*	,152	-.057	,090	-.539*						
Cu	Correlación de Pearson Significación N	,431*	,000	-.452*	-.270	-.017	,318*	-.232	,199					
Ni	Correlación de Pearson Significación N	,300*	-.377*	-.219	-.086	-.105	,176	-.272	,157	,032				
Pb	Correlación de Pearson Significación N	,264	-.143	-.251	-.118	,020	-.045	-.469*	-.472*	,285*	,237			
Zn	Correlación de Pearson Significación N	-.131	-.221	-.172	-.096	-.154	,136	-.543*	-.785*	,166	-.280*	-.719*		
Cd	Correlación de Pearson Significación N	,402*	-.326	-.188	-.336*	-.037	-.235	-.331*	-.163	-.021	,278	,271	,153	

\*. La correlación es significativa al nivel 0,05 (unilateral).

\*\*.. La correlación es significativa al nivel 0.01 (unilateral).