



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudios en la zona crítica en campos agrícolas regados con aguas depuradas: experiencias de laboratorio y de campo en el Parc Agrari del Baix Llobregat

Helena Gallardo Hernández

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE FARMÀCIA I CIÈNCIES DE L'ALIMENTACIÓ

**ESTUDIOS EN LA ZONA CRÍTICA EN CAMPOS AGRÍCOLAS REGADOS
CON AGUAS DEPURADAS: EXPERIENCIAS DE LABORATORIO Y DE
CAMPO EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT**

HELENA GALLARDO HERNÁNDEZ

2017

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE FARMÀCIA I CIÈNCIES DE L'ALIMENTACIÓ

PROGRAMA DE DOCTORAT:
Ciències i Tecnologies del Medi Ambient

**ESTUDIOS EN LA ZONA CRÍTICA EN CAMPOS AGRÍCOLAS REGADOS
CON AGUAS DEPURADAS: EXPERIENCIAS DE LABORATORIO Y DE
CAMPO EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT**

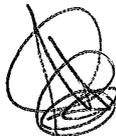
Memòria presentada per Helena Gallardo Hernández per optar al títol de doctor per la
Universitat de Barcelona

Dra. Josefina C.
Tapias Pantebre



Directora i tutora

Dra. Eva Marguí
Grabulosa



Directora

Dr. Ignasi Queralt
Mitjans



Director



Doctoranda

Helena Gallardo Hernández

2017

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido realizado en el marco del Proyecto del Plan Nacional de I+D+i titulado “Aplicación de agua no convencional (tratada-desalada) y fangos procedentes de depuradoras urbanas y su impacto en el medio acuífero y suelos. Estudios de campo y laboratorio” (Ref. CGL2010-22168-C03-01) del Ministerio de Ciencia e Innovación.

Durante la realización de la tesis la doctoranda ha disfrutado de la concesión de las siguientes becas y ayudas:

- Beca predoctoral: Ayuda para la Formación de Personal Investigador (Ref.BES-2011-051348) correspondiente a la convocatoria 2011 del Subprograma Ayudas FPI-MICINN, vinculada al proyecto CGL2010-22168-C03-01 del Plan Nacional de I+D+i y adscrita al Instituto de Ciencias de La Tierra Jaume Almera (ICTJA-CSIC).
- Beca de ayuda a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D españoles y extranjeros 2013 del Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España (Ref. EEBB-I-13-06356).
Centro: Facultad de Ciencia y Tecnología, Departamento de Química analítica, Universidad del País Vasco (EHU/UPV) (España).
- Beca de ayuda a la movilidad predoctoral para la realización de estancias breves en centros de I+D españoles y extranjeros 2014 del Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España (Ref. EEBB-I-14-07976).
Centro: Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa (CFAUL).
Departamento de Física, Universidade de Lisboa (Portugal).
- Ajuda de l’Institut de Recerca de l’Aigua a joves investigadors 2015

Gracias a la colaboración de otros proyectos:

- Proyecto del Plan Nacional: “Evaluación de los efectos de la aplicación de agua non-convencional en la zona saturada y no saturada. Enfoque multidisciplinar” (CGL2013-48802-C3-1-R) (IP: Dr. Albert Casas Ponsati).
- Proyecto “Metales en Verduras: hacia una cadena alimenticia segura y saludable” (MEVETOSF), financiado por el Gobierno Vasco-Euski Jaurlaritza-Programa Salotek 2011 (ref. S-PE11-UN128) (IP: Dr. Juan Manuel Madariaga Mota).

Este trabajo no vería la luz sin el apoyo de muchas personas, tanto a nivel familiar, laboral y académico o de empresas con las que la autora ha tenido que contactar para llevar a cabo el desarrollo experimental de la tesis. No desearía dejar a ninguna en el olvido y por ello envío a todas ellas mi más sincero y profundo agradecimiento.

Esta tesis va dedicada especialmente a mis padres, a Adri y a mi hermana, que siempre me han apoyado y animado a continuar. Sé que a ellos les hace más ilusión que a mí esta Tesis Doctoral y es por ellos que pude sacar fuerzas y ánimos para seguir adelante y terminar esta memoria. Pongo en un pedestal a mi pareja, Adri, por cuidarme, por aguantar mis lamentos día a día, darme ánimos y poner siempre un toque de humor a la vida y a las circunstancias, a enseñarme a relativizar y a evadir las tensiones. Todos ellos, mi núcleo familiar, han formado parte del equipo de trabajo, tanto físico como emocional. Esta tesis es también suya, porque sin ellos no lo habría conseguido. Gracias a las familias tanto mía como de Adri.

Voldria agrair als meus directors de tesi: Eva, Jose i Ignasi, per haver-me donat la oportunitat de realitzar aquesta tesi i per confiar que sortiria endavant. Deixant de banda el coneixement científic de cadascun d'ells, em quedo amb la part extremadament metòdica, eficaç i modesta de l'Eva; el positivisme, bona disposició i afectivitat de la Jose i la llibertat i autonomia que concedeix l'Ignasi, que m'ha ajudat a superar certes inseguretats i a guanyar més confiança a l'hora de prendre decisions. Em quedo amb dues de les seves frases: "no et tiris pedres sobre la teva teulada" i "avui dia, la tesis doctoral és el primer treball de recerca a la carrera investigadora i, per tant, és impossible que sigui el millor treball de la vida d'un investigador". Amb tot això, agraeixo als tres per haver-me alliberat de les exigències que, de tant en tant, em marcava jo mateixa i valorar el treball realitzat i no el que va faltar per fer.

Gracias a los centros y a las personas que me habéis acogido y ayudado a hacer parte de este trabajo:

Instituto de Ciencias de La Tierra Jaume Almera (CSIC). En especial quiero agradecer a mis compañeros y amigos, por todos los momentos juntos y apoyo: Gràcies Àfrica Pitarch i Oscar González, per haver-me ensenyat i aconsellat; tant de bo haguéssim pogut coincidir molt més temps i haver gaudit d'uns companys d'equip com vosaltres. Guio, gracias por tu verdadera amistad y ayuda incondicional, gracias a ti y a Chema por estar todo este tiempo a nuestro lado, con Adri y conmigo. Clara, Chusa, Pili, por vuestra amistad y por ser tan enérgicas y divertidas, aunque estemos lejos seguro que nos iremos viendo. Mari, porque al final recordemos los mejores momentos, aquellos iniciales y divertidos, y olvidemos el duro final de tesis. Aunque ahora estés de estancia, en breve nos vemos, con pilas cargadas y deseando volver a ver a esa Mari que conocí. ¡Mucho ánimo! Obrigada, Marcelo, por ser tão vital, tão alegre e bom amigo, e por renovar a energia dos doutorandos. Sentimos tua falta. Paula, Laura, Jan, Alberto, Robert, Encarni, me alegro mucho haberos conocido y espero veros pronto. A las doctorandas que entrasteis más tarde os mando mucho ánimo y fuerzas para el final de tesis. Gràcies a la Sara Quesada pel suport com a tècnica de laboratori del grup. Gràcies al Marc pel suport informàtic i al Xavi, per rebre'm sempre amb un "bon dia" i un somriure a la cara, pels bons detalls i bona disposició amb tothom.

Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació, Universitat de Barcelona. El meu sincer agraiment a totes les persones del departament de Biologia, Sanitat i Medi ambient; gràcies als tècnics Andreu, Màrius. Gracias Angie, Carlos y Miquelet, mis colegas y amigos de penas y alegrías, por los todos los momentos compartidos, las horas tardías en el lab., las risas, desesperaciones, comidas y meriendas compartidas. A l'Antonina i a la Mireia, per l'ajuda i consells. Als alumnes de pràctiques del Cicle

Formatiu de Química Ambiental: Miquel, Xavier, Eli, Iraida, Maria i Pere. Gràcies també a l'Anna Gallego, en Kostadin, l'Andrés (tècnic del Departament de bioquímica).

Departament de Química, Universitat de Girona. En especial a l'Eva, la Nela i la Mònica, per acollir-me tant bé sempre que he pujat a Girona i la vostra simpatia.

Facultat de Ciències de La Terra, Universitat de Barcelona. En especial al grup de geofísica aplicada del Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia aplicada: Dr. Albert Casas per tota l'ajuda i facilitats donades, per l'interès en que la tesi tirés endavant, a més de la preocupació sobre el futur dels seus ex-alumes. Gràcies també a companys com l'Alex Sendrós, el Raúl Lovera, el Dr. Majhoub Himi, en Dr. Xavier Font, en Pedro i al bon ambient que transmeteu.

LIBPhys-UNL, Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa (Portugal) e Centro de Física Atómica da Universidade de Lisboa (CFAUL). Em especial agradeço à profesora M. Luisa Carvalho e os seus colaboradores: Sofia, Mauro, Marta, Pedro. Vocês foram a minha família, me fizeram sentir como em casa. Estou enormemente agradecida pela acolhida, pela felicidade e o carinho que me deram cada dia.

IBeA (Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa), Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (EHU/UPV) y Parque Tecnológico de Zamudio (Bizkaia). En especial agradezco enormemente a la Dra. Maite Maguregui por acogerme abiertamente, por toda la ayuda prestada y predisposición durante y después de la estancia. Gracias también a los compañeros del departamento, en especial a Josu, Héctor y al técnico de laboratorio Josean.

Gràcies als agricultors del Parc Agrari del Baix Llobregat i rodalies, en especial al Miquel Josep per tot el temps dedicat i ajuda i, perquè gràcies a la seva implicació al món acadèmic vaig poder conèixer la situació de les aigües de reg al Parc Agrari del Baix Llobregat i encaminar la recerca de bona part d'aquesta tesi. Gràcies, a més a més, per donar-nos, sempre que anàvem als teus camps, aquestes hortalisses tan bones acabades de collir. Gràcies també a en Pere Herrero, Joan Amat, Josep Pascual, Amir i Florián.

Agrair a la Unió de Pagesos del Baix Llobregat, en especial a la Montse Lligadas.

Gràcies a les depuradores implicades per deixar-nos mostrejar.

Al personal del Consorci del Parc Agrari Baix Llobregat: Elena Isla, Gerard, Ramon Terricabras.

Al Centre d'Estudis Comarcals del Baix Llobregat, en especial a l'Esther Hachuel.

A la Comunitat d'Usuaris d'Aigües del Delta del Llobregat, en especial a l'Enric Queralt.

Gràcies al Dr. Agustín Lobo i a la Natàlia Adell pel suport estadístic.

Gràcies Xavier Pla per la informació i documentació sobre carxofes al Parc Agrari.

També volia agrair a: Dra. Lucila Candela (UPC) per l'ajuda i disposició, Andrés Navarro (UPC), Giovanni Pardini (UdG), Roger Lloret Ríos, Rosa Maria Humet, Oriol Font, Esther Jiménez i Emili Ascaso de l' ICGC, Joan Serret i Miquel Borràs de la unitat de toxicologia del Parc Científic de Barcelona, Rosa M. Marimon i Alejandra, Josep Gassó, Goya.

Gràcies a totes les persones que han recollit dades meteorològiques i les han posat a disposició a través de "Meteoclimàtic" o han contribuït d'alguna manera: Àngel Cervera, Antoni Xavier Fernández, Jordi Corbella, Escola Mestral de Sant Feliu, Jorge Rey, Àngel Almansa.

Gràcies la Georgina Mateu i en Bernat Codina per les dades meteorològiques recollides a la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona.

Gràcies als Serveis Climàtics de l'Àrea de Climatologia del Servei Meteorològic de Catalunya.

A mis amigas y amigos "de toda la vida": María, Raquel, Natalia. Amigues de geologia que m'heu recolzat i que espero que mai perdem el contacte: Eva, Marta, Irene, Esther, Berta, Laura, Sigrid, Sara, Josep, David. Compañeros de trayectos de bus que hicisteis los viajes agradables, divertidos y a veces los únicos momentos de distracción y desconexión total del día: Raúl, Daniel Castillo, Oscar Reina, Diana, Marta.

Gràcies al Dr. Vicenç per l'ajuda, l'atenció i el recolzament aquest darrer any, per ajudar-me a superar els obstacles i a acceptar-me tal com soc.

En el terreno espiritual, necesario para mantener la calma y la cordura, para dar sentido al conjunto de la tesis en mi vida, gracias a MClan, a las canciones de su nuevo álbum "Delta". Letras que transmiten, que me han hecho recordar esa parte más sentimental y personal, ese vínculo con El Baix Llobregat, lugar donde he crecido y vivido toda mi vida.

Els treballs de camp realitzats durant el projecte de tesi, els records de la olor del camp, els moments compartits amb les persones que aprecien i estimen la comarca del Baix Llobregat, tot plegat dóna sentit a la meva recerca, consolida la meva relació amb la comarca i em permet valorar i apreciar molt més el meu entorn, la meva vida, la meva gent. És important per a mi, inclús més que aportar un granet de sorra del delta al coneixement científic, poder arribar a totes aquelles persones residents o vinculades, d'alguna o altra forma, a la Vall Baixa i Delta del Llobregat. Perquè fa il·lusió estudiar la terra on un ha crescut i viscut i desperta aquest sentiment baixllobregatí.

Dit això, em sento satisfeta i alliberada de poder tancar aquesta etapa i de mirar cap endavant. És hora de deixar l'ordinador, de sortir al carrer, d'obrir-se al món, de gaudir de les persones que m'envolten, d'emprendre noves aventures i de continuar lluint.

ÍNDICE

RESUMEN	11
RESUM	15
ABSTRACT	19
1. <u>CAPÍTULO 1</u>	
INTRODUCCIÓN	23
1.1 CONCEPTO DE ZONA CRÍTICA.....	26
1.2 LA ESCASEZ DE LOS RECURSOS HÍDRICOS: LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS COMO MEDIDA DE GESTIÓN.....	26
1.3 NORMATIVAS Y GUÍAS DE RECOMENDACIONES PARA LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS	27
1.3.1 Normativas y recomendaciones a nivel internacional	27
1.3.2 Guías sobre reutilización de aguas en países externos a la Unión Europea.....	28
1.3.3 Guías y normativas sobre reutilización de aguas de la Unión Europea.....	29
1.3.4 Normativas sobre reutilización de aguas en España.....	30
1.3.5 Planes y programas de reutilización de aguas a nivel Autonómico ..	30
1.4 CALIDAD DEL AGUA DE RIEGO EN AGRICULTURA	30
1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
2. <u>CAPÍTULO 2</u>	
OBJETIVOS Y ESTRUCTURA	41
2.1 OBJETIVOS.....	43
2.2 ESTRUCTURA.....	44
3. <u>CAPÍTULO 3</u>	
METODOLOGÍAS ANALÍTICAS	45
3.1 INTRODUCCIÓN.....	47
3.2 METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE AGUA.....	47
3.2.1 Muestreo, conservación y preparación de las muestras de agua	47
3.2.2 Determinación de parámetros físico-químicos generales de calidad de agua.....	48
3.2.3 Determinación de aniones mayoritarios mediante cromatografía iónica	48
3.2.4 Determinación de cationes mayoritarios en aguas mediante ICP-AES	49
3.2.5 Determinación de elementos traza y ultratrazo en aguas mediante ICP-MS	49
3.2.6 Análisis microbiológicos de las aguas de riego.....	50
3.3 METODOLOGÍAS PARA EL ESTUDIO DE SUELOS	51
3.3.1 Técnicas de prospección geofísica para el estudio del suelo y el subsuelo	51
3.3.2 Muestreo y preparación de muestras para análisis físico-químicos de suelos	53

3.3.3	Caracterización edafológica de los suelos	53
3.3.4	Determinación multielemental de elementos mayoritarios y minoritarios en suelos mediante EDXRF	55
3.3.5	Determinación de fases minerales mediante difracción de rayos X (DRX)	59
3.3.6	Determinación multielemental de elementos traza y ultratrazas en suelos mediante ICP-MS	60
3.4	METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS VEGETALES	62
3.4.1	Muestreo y transporte de muestras vegetales	62
3.4.2	Preparación de muestras y conservación de muestras vegetales	62
3.4.3	Determinación multielemental de elementos mayoritarios y minoritarios en vegetales mediante EDXRF	63
3.4.4	Determinación multielemental semi-cuantitativa y distribución de elementos químicos (mappings) mediante μ -XRF	66
3.4.4.1	Estudio cualitativo de la distribución de elementos químicos en secciones vegetales mediante mappings	69
3.4.4.2	Estudio semi-cuantitativo mediante μ -XRF en muestras vegetales	69
3.4.5	Determinación multielemental de elementos traza y ultratrazas en vegetales mediante ICP-MS	72
3.5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

4. CAPÍTULO 4

	ENSAYOS DE LABORATORIO MEDIANTE COLUMNAS EXPERIMENTALES: INTERACCIÓN ENTRE AGUA REGENERADA Y SUELO	77
4.1	INTRODUCCIÓN	79
4.2	OBJETIVOS	80
4.3	MATERIALES Y MÉTODOS	80
4.3.1	Procedencia y muestreo de los suelos y las aguas	81
4.3.2	Diseño experimental	82
4.3.3	Análisis y caracterización de suelos	84
4.3.4	Análisis químicos de las aguas de riego y lixiviados	85
4.3.5	Procesado y tratamiento de datos	85
4.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	86
4.4.1	Caracterización de los suelos	86
4.4.2	Resultados de los análisis de las aguas de riego	89
4.4.3	Resultados de las Ratio de los experimentos en columna	91
4.5	CONCLUSIONES	97
4.6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

5. CAPÍTULO 5

	ESTUDIOS EN LA ZONA CRÍTICA EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT	103
5.1	INTRODUCCIÓN	105
5.2	DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE LOS CAMPOS DE ESTUDIO: EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT	107

5.2.1	Localización y límites del Parc Agrari del Baix Llobregat	107
5.2.2	Descripción del medio físico	108
5.2.3	La gestión de los recursos hídricos.....	112
5.2.4	Los cultivos del Parc Agrari del Baix Llobregat y la importancia de <i>Cynara scolymus</i> (“Carxofa Prat”)	116
5.3	CASO DE ESTUDIO 1	
	LA CALIDAD DE LAS AGUAS DE RIEGO Y SU INFLUENCIA SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CYNARA SCOLYMUS EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT.....	118
5.3.1	OBJETIVOS.....	119
5.3.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	119
5.3.2.1	Localización y nomenclatura de las parcelas y muestras de estudio.....	119
5.3.2.2	Muestreo y análisis de las muestras de estudio	120
5.3.2.3	Tratamiento estadístico de los datos.....	122
5.3.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	126
5.3.3.1	Resultados de los análisis de las aguas de riego.....	126
5.3.3.2	Caracterización de los suelos de los campos de cultivo	142
5.3.3.3	Características climatológicas durante el año de muestreo	147
5.3.3.4	Distribución elemental en tejidos de <i>Cynara scolymus</i> del Parc Agrari del Baix Llobregat.....	147
5.3.3.5	Composición química elemental	156
5.3.3.6	Diferencias en la composición química multielemental en muestras de flor de <i>Cynara scolymus</i> (parte comestible) de diferentes campos del Parc Agrari del Baix Llobregat.....	158
5.3.3.7	Factores de bioacumulación (BAF).....	167
5.3.3.8	Influencia de la composición química multivariante del agua y del suelo sobre la composición química de la flor de <i>Cynara scolymus</i>	171
5.3.4	SÍNTESIS DEL CASO DE ESTUDIO 1	183
5.3.5	CONCLUSIONES.....	186
5.4	CASO DE ESTUDIO 2	
	ESTUDIO DE LA ZONA CRÍTICA EN UN CAMPO DE CYNARA SCOLYMUS REGADAO CON AGUAS REGENERADAS EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT.....	187
5.4.1	OBJETIVOS.....	188
5.4.2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	188
5.4.2.1	Localización y descripción de la parcela de estudio.....	188
5.4.2.2	Caracterización geofísica del terreno mediante Tomografía de Resistividad Eléctrica (TRE).....	190
5.4.2.3	Muestreo y caracterización del suelo.....	190
5.4.2.4	Muestreo y análisis físico-químico de las aguas de riego y lixiviados	191
5.4.2.5	Datos meteorológicos	193
5.4.2.6	Muestreo y análisis de <i>Cynara scolymus</i>	193
5.4.2.7	Tratamiento estadístico de los datos.....	194
5.4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	194

5.4.3.1	Caracterización física del terreno	194
5.4.3.2	Caracterización química y edafológica del suelo	198
5.4.3.3	Características climatológicas durante la temporada de alcachofa207	
5.4.3.4	Resultados de los análisis de las muestras de agua de riego y lixiviados	208
5.4.3.5	Distribución de los elementos químicos en distintos tejidos de <i>Cynara scolymus</i>	214
5.4.3.6	Elementos potencialmente contaminantes (PTEs) a considerar	216
5.4.4	CONCLUSIONES	218
5.5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	219
6.	<u>CAPÍTULO 6</u>	
	INFLUENCIA DEL RIEGO CON AGUAS DEPURADAS Y REGENERADAS SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CULTIVOS: EXPERIMENTOS EN INVERNADERO.....	229
6.1	INTRODUCCIÓN.....	231
6.2	OBJETIVOS	232
6.3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	232
6.3.1	Diseño experimental	232
6.3.2	Condiciones experimentales	233
6.3.3	Muestreo y procedencia de las muestras	234
6.3.4	Preparación y análisis de muestras	235
6.3.5	Análisis estadístico de los datos	237
6.4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	237
6.4.1	Caracterización edafológica y físico-química de los suelos	237
6.4.2	Resultados de los análisis de aguas	239
6.4.3	Composición química multielemental de los vegetales en muestra total mediante EDXRF	249
6.4.4	Resultados de la distribución de las concentraciones de elementos químicos en secciones de <i>Daucus carota</i> y <i>Raphanus sativus</i> mediante μ -XRF	259
6.5	CONCLUSIONES.....	264
6.6	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	265
7.	<u>CAPÍTULO 7</u>	
	CONCLUSIONES	269
	CONCLUSIONS	273
	ANEXOS	275
	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DERIVADA DE LA TESIS	307

RESUMEN

La agricultura es la actividad económica que requiere mayor consumo de agua. Actualmente existe una creciente necesidad de incrementar los recursos hídricos para satisfacer las demandas de la población, sobre todo en zonas áridas y semiáridas o en áreas urbanas y periurbanas densamente pobladas.

Desde hace décadas, en muchos países desarrollados la aplicación de aguas regeneradas para riego de campos agrícolas, entre otros usos, es una práctica cada vez más común. En España, el Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas (RD 1620/2007) es la normativa legal que regula la reutilización de las aguas depuradas, de acuerdo con el artículo 109.1 del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio. En el RD 1620/2007 se establecen las condiciones y criterios de calidad que deben cumplir las aguas regeneradas según su uso pero no regula su aplicación en función del tipo de suelo y especie vegetal.

La presente tesis tiene como objetivo principal evaluar la influencia del riego con aguas regeneradas sobre suelos agrícolas y su influencia sobre la composición química de elementos minerales en productos vegetales hortícolas. Este objetivo general es en sí mismo un estudio de la Zona Crítica, entendida como el ambiente heterogéneo donde interaccionan suelo y subsuelo, agua, aire y los organismos presentes, regulando el hábitat natural y determinando la disponibilidad de recursos para la sostenibilidad del ecosistema.

El trabajo experimental se desarrolló a partir de estudios combinados, realizados en campo dentro de explotaciones agrarias industriales (Parc Agrari del Baix Llobregat, próximo a la ciudad de Barcelona, España), así como en parcelas experimentales y microcultivos en invernadero (Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació, Universitat de Barcelona) o en laboratorio (Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona e Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera, CSIC).

Antes de establecer relaciones entre los compartimentos ambientales es preciso realizar una caracterización de cada uno de ellos, seleccionando las variables de estudio y técnicas analíticas más adecuadas. Para la determinación de un gran número de elementos químicos es conveniente utilizar técnicas de análisis a nivel multielemental y emplear el mínimo tiempo de análisis posible. Las técnicas destacadas utilizadas en la presente tesis fueron: la fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF), la micro fluorescencia de rayos X (μ -XRF), la cromatografía iónica (CI), la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), entre otras.

Se crearon rutinas de calibración para el análisis multielemental en muestras vegetales mediante EDXRF para los siguientes elementos químicos: Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, S y Pb. El método fue validado con Materiales Certificados de Referencias (CRM's). El ajuste de las rectas de calibración para la mayoría de elementos fue de R^2 inferior a 0.99 y no se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones certificadas del CRM y las determinadas experimentalmente, a un nivel de confianza del 95%. Paralelamente se desarrollaron dos rutinas de medida mediante μ -XRF para muestras vegetales, útiles para la determinación cualitativa

(mediante mapeo químico elemental) y semicuantitativa en muestras vegetales, que permiten realizar análisis de concentraciones multielemental de manera puntual en secciones vegetales.

El estudio de la interacción suelo-agua de riego se llevó a cabo con experimentos de laboratorio, mediante columnas experimentales de gran volumen, para comparar las diferencias en la composición química de los lixiviados procedentes del riego con agua regenerada en función de tipos de suelo con características químicas y mineralógicas diferenciadas. Los resultados experimentales mostraron que, tras el riego con agua regenerada, los suelos esmectíticos retienen mayor concentración de sodio (Na^+) que los suelos ricos en illita y clorita, con un mayor riesgo en el desarrollo de sodicidad con afectación a la retención de nutrientes como, por ejemplo, el potasio. En cuanto a elementos potencialmente contaminantes (PTEs), el As y Sb tienden a retenerse en suelos esmectíticos, a diferencia de los suelos ricos en illita y clorita.

Para estudiar la interacción agua de riego-suelo-planta se llevaron a cabo experimentos en campo y en invernadero. El primer estudio de campo consistió en establecer relaciones a nivel multivariante entre la composición química multielemental de elementos mayoritarios y minoritarios entre los tres compartimentos ambientales: (i) aguas de riego del Parc Agrari del Baix Llobregat (agua regenerada de las corredoras del Delta, aguas de canales de riego tradicional, el Canal de la Dreta y Canal de la Infanta, y agua del acuífero profundo del Delta); (ii) suelos agrícolas de diferentes localidades y (iii) *Cynara scolymus*, el cultivo más emblemático del Parc Agrari del Baix Llobregat, conocida como “Carxofa Prat” (alcachofa de El Prat). En el segundo caso de estudio se incorporaron análisis de elementos traza y ultratrazas en muestras de agua de riego, de lixiviados, suelo y vegetal (*Cynara scolymus*) del campo regado con aguas de la corredora (origen como agua regenerada).

Como resultados más destacados se puede concluir que la composición química del agua de riego se correlaciona con la composición del suelo en cuanto a carga iónica (asociada a salinidad) y carga de metales. Las aguas de la corredora (regenerada) y del acuífero profundo del Delta y los respectivos suelos (Gavà y Viladecans) presentaron niveles de salinidad superiores. Las aguas del Canal de la Infanta y el suelo asociado (Sant Joan Despí) contienen concentraciones en metales más elevadas que el resto. En muestras de *Cynara scolymus* esta relación agua-suelo-planta no es tan marcada a nivel estadístico multivariante aunque sí se observaron estrechas relaciones entre algunos elementos. Por ejemplo, la concentración de Na en alcachofas de Gavà y Viladecans (y en sus aguas de riego y suelos) fueron significativamente superiores que en las alcachofas de los otros campos. Además, las alcachofas de Viladecans contienen concentraciones de Ca y Mg superiores al resto, igual que las aguas utilizadas para el riego de éstas (acuífero). Por otro lado, las alcachofas de Sant Joan Despí, igual que sus aguas de riego, contienen concentraciones en algunos metales (micronutrientes) superiores al resto, como el cobre y el zinc.

La composición global a nivel multivariante de los elementos minerales mayoritarios en la flor de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat (principalmente S, Ca, K, P, Si, Mn, y en menor medida Fe, Cu, Cl y Na) se correlaciona con concentraciones de K^+ , Cl^- , Pb y SO_4^{2-} del agua de riego y con el contenido en arcilla y Na del suelo.

Como rasgo general, según los resultados del presente estudio la “Carxofa Prat” se caracteriza por ser rica en calcio, cloro y cobre, en comparación con los valores de concentraciones reportados por otros autores en alcachofas de otras regiones de España.

En cuanto a las concentraciones de metales y metaloides en las aguas de riego del Parc Agrari del Baix Llobregat (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb) no sobrepasan los valores máximos permitidos por la legislación vigente. En los suelos de estudio, estos elementos están presentes en concentraciones normales, según los niveles de fondo de Catalunya. En las muestras de *Cynara scolymus* se acumulan principalmente en la raíz pero no se translocan hacia otras partes de la planta. Algunos elementos (Sn, Sb, As y Se) no se detectaron en la flor con la técnica analítica empleada ($<0.003\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Asimismo, los macronutrientes (P, S, K, Mg, Ca), micronutrientes (Mn, Zn, Cl) y otros elementos móviles (Na y Br) se acumulan en las partes aéreas de *Cynara scolymus* (hoja, nervio, tallo y flor).

El experimento en invernadero consistió en evaluar diferencias en la composición química de elementos minerales en especies vegetales habitualmente cultivadas en el Parc Agrari del Baix Llobregat (*Raphanus sativus* y *Daucus carota*), después del riego con aguas depuradas, regeneradas o aptas para consumo humano (agua de red). Los resultados más relevantes mostraron que las aguas de riego depuradas y regeneradas contienen concentraciones más elevadas de las principales especies iónicas (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- y Br^-) con respecto al agua de red y se correlacionan con concentraciones mayores de estos elementos en las muestras vegetales.

De los análisis de $\mu\text{-XRF}$ se concluye que existen variaciones relativas en la distribución de concentraciones de determinados elementos químicos en secciones de raíces de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*. Algunos macronutrientes, como el P, S, K y Ca, se concentran mayoritariamente en la parte central de secciones transversales (tejido vascular) de ambas especies. Además, en *Daucus carota* se detectaron concentraciones más elevadas de Fe y Br en la parte periférica (tejido fundamental) de la raíz. En muestras de *Raphanus sativus*, sin embargo, la diferencia en la concentración de Br se relaciona con el tipo de agua de riego; mayor concentración para muestras regadas con agua depurada y regenerada con respecto a agua de red.

De un modo general, el estudio permite concluir que en los procedimientos para el diseño de mecanismos y procesos de irrigación con aguas regeneradas en instalaciones de producción agraria deberían incluirse estudios de detalle del medio receptor para una correcta gestión de la Zona Crítica como tal, aspecto insuficientemente considerado en disposiciones legales y en guías de buenas prácticas de la producción hortofrutícola.

RESUM

L'agricultura és l'activitat econòmica que requereix d'un major consum d'aigua. Actualment existeix una creixent necessitat d'incrementar els recursos hídrics per tal de satisfer les demandes de la població, sobretot en zones àrides i semiàrides o en àrees urbanes i periurbanes densament poblades.

Des de fa dècades, en molts països desenvolupats, l'aplicació d'aigües regenerades per al reg de camps agrícoles, entre d'altres usos, és una pràctica cada vegada més comú. A Espanya, el Reial Decret 1620/2007, de 7 de desembre, pel que s'estableix el règim jurídic de la reutilització de les aigües depurades (RD 1620/2007) és la normativa legal que regula la reutilització de les aigües depurades, d'acord amb l'article 109.1 del text refós de la Llei d'Aigües, aprovat pel Reial Decret Legislatiu 1/2001, del 20 de juliol. Al RD 1620/2007 s'estableixen les condicions i criteris de qualitat que han de complir les aigües regenerades segons el seu ús, però no regula la seva aplicació en funció del tipus de sòl i espècie vegetal.

La present tesi té com a objectiu principal avaluar la influència del reg amb aigües regenerades sobre sòls agrícoles i la seva influència sobre la composició química d'elements minerals en productes vegetals hortícoles. Aquest objectiu general és en sí mateix un estudi de la Zona Crítica, entesa com l'ambient heterogeni on interaccionen sòl i subsòl, aigua, aire i els organismes presents, tot regulant l'hàbitat natural i determinant la disponibilitat de recursos per a la sostenibilitat de l'ecosistema.

El treball experimental es va desenvolupar amb la realització d'estudis combinats, realitzats al camp, dins d'explotacions agràries industrials (Parc Agrari del Baix Llobregat, proper a la ciutat de Barcelona, Espanya), així com en parcel·les experimentals i multicultius en hivernacle (Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació, Universitat de Barcelona) i al laboratori (Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC).

Abans d'establir relacions entre els compartiments ambientals és precís realitzar una caracterització de cadascun d'ells, tot seleccionant les variables d'estudi i les tècniques analítiques més adients. Per a la determinació d'un gran nombre d'elements químics és convenient utilitzar tècniques d'anàlisi a nivell multielemental i emprar el mínim temps d'anàlisi possible. Les tècniques utilitzades a la present tesi foren: la fluorescència de raigs X (μ -XRF), la cromatografia iònica (CI), l'espectrometria d'emissió atòmica de plasma acoblat inductivament (ICP-AES) i l'espectrometria de masses amb plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS), entre d'altres.

Es van crear rutines de calibratge per a l'anàlisi multielemental en mostres vegetals mitjançant EDXRF per als següents elements químics: Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, S i Pb. El mètode va ser validat amb Materials Certificats de Referència (CRM's). L'ajust de les rectes de calibratge per a la majoria d'elements va ser d' R^2 inferior a 0.99 i no es van trobar diferències significatives entre les concentracions certificades del CRM i aquelles determinades experimentalment, a un nivell de confiança del 95%. Paral·lelament, es van desenvolupar dues rutines de mesura mitjançant μ -XRF per a mostres vegetals, útils per a la determinació qualitativa (mitjançant mapeig químic elemental) i semiquantitativa, que permeten realitzar anàlisi de concentracions multielementals de manera puntual en seccions vegetals.

L'estudi de la interacció sòl-aigua de reg es va dur a terme amb experiments de laboratori mitjançant columnes experimentals de gran volum, per comparar les diferències en la composició química dels lixiviats procedents del reg amb aigua regenerada en funció de dos tipus de sòl amb característiques químiques i mineralògiques diferenciades. Els resultats experimentals van mostrar que, després del reg amb aigua regenerada, els sòls esmectítics retenen major concentració de sodi (Na^+) que els sòls rics en il·lita i clorita, amb un major risc en el desenvolupament de sodicitat amb afectació a la retenció de nutrients com, per exemple, el potassi. Pel que respecta als elements potencialment contaminants (PTEs), l'As i Sb tendeixen a retenir-se en sòls esmectítics, a diferència dels sòls rics en il·lita i clorita.

Per tal d'estudiar la interacció aigua de reg-sòl-planta es van dur a terme experiments al camp i en hivernacle. El primer estudi de camp va consistir en establir relacions a nivell multivariant entre la composició química multielemental d'elements majoritaris i minoritaris entre els tres compartiments ambientals: (i) aigües de reg del Parc Agrari del Baix Llobregat (aigua regenerada de les corredores del Delta, aigües de Canals de reg tradicional, el Canal de la Dreta i el Canal de la Infanta, i aigua de l'aquífer profund del Delta); (ii) sòls agrícoles de diferents localitats i (iii) *Cynara scolymus*, el cultiu més emblemàtic del Parc Agrari del Baix Llobregat, coneguda com a Carxofa Prat. Al segon cas d'estudi es van incorporar anàlisis d'elements traça i ultratraça en mostres d'aigua de reg, lixiviats, sòl i vegetal (*Cynara scolymus*) del camp regat amb aigües de la corredora (originàriament aigua regenerada).

Com a resultats més destacats es pot concloure que la composició química de l'aigua de reg es correlaciona amb la composició del sòl en quant a la càrrega iònica (associada a la salinitat) i la càrrega de metalls. Les aigües de la corredora (regenerada) i de l'aquífer profund del Delta i els respectius sòls (Gavà i Viladecans) van presentar nivells de salinitat superiors. Les aigües del Canal de la Infanta i el sòl associat (Sant Joan Despí) contenen concentracions en metalls més elevades que la resta. En mostres de *Cynara scolymus* aquesta relació aigua-sòl-planta no és tant marcada a nivell estadístic multivariant, tot i que sí que es van observar relacions estretes entre alguns elements químics. Per exemple, la concentració de Na en carxofes de Gavà i Viladecans (i a les seves aigües de reg i sòls) van ser significativament superiors en comparació amb carxofes d'altres camps de la zona. A més a més, les carxofes de Viladecans contenen concentracions de Ca i Mg superiors a la resta, de la mateixa manera que les aigües utilitzades pel seu reg (aquífer). D'altra banda, tant les carxofes de Sant Joan Despí, com ara les seves aigües de reg, contenen concentracions en alguns metalls (micronutrients) superiors a la resta, com ara el coure i el zinc.

La composició global a nivell multivariant dels elements minerals majoritaris a la flor de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat (principalment S, Ca, K, P, Si, Mn i, en menor mesura, Fe, Cu, Cl i Na) es correlaciona amb concentracions de K^+ , Cl^- , Pb i SO_4^{2-} de l'aigua de reg i amb el contingut en argila i Na del sòl.

Com a tret general, segons els resultats del present estudi, la Carxofa Prat es caracteritza per ser rica en calci, clor i coure, en comparació amb els valors de concentracions reportats per altres autors en carxofes d'altres regions d'Espanya.

Respecte a les concentracions de metalls i metaloides en les aigües de reg del Parc Agrari del Baix Llobregat (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb) no sobrepassen els valors màxims permesos d'acord amb la legislació vigent. Als sòls d'estudi, aquests elements són presents generalment en concentracions normals, segons els nivells de fons de Catalunya. A les mostres de *Cynara scolymus* s'acumulen principalment a les arrels però no es transloquen cap a altres parts de la planta. Alguns elements (Sn, Sb, As i Se) no es van detectar a la flor amb la tècnica analítica emprada ($<0.003\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Així mateix, els macronutrients (P, S, K, Mg, Ca), micronutrients (Mn, Zn, Cl) i altres elements mòbils (Na i Br) s'acumulen a les parts aèries de *Cynara scolymus* (fulla, nervi, tall i flor).

L'experiment a l'hivernacle va consistir en avaluar diferències en la composició química d'elements minerals en espècies vegetals habitualment cultivades al Parc Agrari del Baix Llobregat (*Raphanus sativus* i *Daucus carota*), després del reg amb aigües depurades, regenerades o aptes per al consum humà (de xarxa). Els resultats més rellevants van mostrar que les aigües de reg depurades i regenerades contenen concentracions més elevades de les principals espècies iòniques (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- i Br^-) amb respecte a l'aigua de consum humà i es correlacionen amb concentracions superiors d'aquests elements a les mostres vegetals.

De les anàlisis de $\mu\text{-XRF}$ es conclou que existeixen variacions relatives en la distribució de concentracions de determinats elements químics en seccions d'arrels de *Daucus carota* i *Raphanus sativus*. Alguns macronutrients, com el P, S, K i Ca, es concentren majoritàriament a la part central de seccions transversals (teixit vascular) d'ambdues espècies. A més a més, a *Daucus carota* es van detectar concentracions més elevades de Fe i Br a la part perifèrica (teixit fonamental) de l'arrel. Tanmateix, a les mostres de *Raphanus sativus* la diferència en la concentració de Br es relaciona amb el tipus d'aigua de reg; una major concentració per a mostres regades amb aigua depurada i regenerada respecte a l'aigua de reg.

A nivell general, l'estudi permet concloure que en els procediments per al disseny de mecanismes i processos d'irrigació amb aigües regenerades en instal·lacions de producció agrària s'haurien d'incloure estudis de detall del medi receptor, l'objectiu dels quals seria definir una correcta gestió de la Zona Crítica, aspecte insuficientment considerat en disposicions legals i en guies de bones pràctiques de la producció hortofrutícola.

ABSTRACT

Agriculture is by far the largest water consumer economic activity. Currently, there is a growing necessity to increase hydrological resources to satisfy population's water demands, especially in arid and semiarid zones or in urban and periurban densely populated regions.

Since many decades, the use of reclaimed water for irrigation of agricultural crops, among other uses, is a common practice in many developed countries. In Spain, there is the Royal Decree 1620/2007, of 7 December, which sets the legal framework for the reuse of treated wastewater (RD 1620/2007), pursuant to Article 109.1 of the amended Water Act, passed by Royal Legislative Decree 1/2001, of 20 July. At the RD 1620/2007, water quality criteria and conditions are established depending on its use but it does not take into account either the type of soil or the vegetal species.

The aim of this thesis is to evaluate the influence of irrigation with reclaimed water on agricultural soils and its influence on the chemical composition of mineral elements in horticultural vegetables. This main objective is a study of the Critical Zone, understood as a heterogeneous media where soil, subsoil, water, air and organisms interact, regulating the natural habitat and the availability of resources for the sustainability of the ecosystem.

The experimental of this thesis was developed combining not only field works but also greenhouse and laboratory experiments. Field experiments were done in industrial agrarian farms at Baix Llobregat Agrarian Park, near Barcelona city (Spain). Greenhouse experiments were developed at the Faculty of Pharmacy and Food Sciences at University of Barcelona and laboratory experiments were carried out at the Faculty of Earth Sciences at the University of Barcelona and at the Institute of Earth Sciences Jaume Almera, CISC.

Before establishing relationships between environmental compartments, to characterize each of them is imperative, selecting the variables of the study and the most suitable analytical techniques. To determine a huge number of chemical elements it is appropriate to use multielemental techniques and to spend the less time of analysis as possible. The main analytical techniques used in this thesis were: energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), micro-X-ray fluorescence (μ -XRF), ionic chromatography (CI), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

Different calibration routines for multielemental analysis of vegetal samples by means of EDXRF were developed for the following chemical elements: Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, S and Pb. The method was validated with Certificate Reference Materials (CRM's). The fit of the calibration lines for most elements was R^2 below 0.99. Moreover, there were no significant differences between concentration values certified by the CRM's and experimental values, at 95% confidence level. Besides this, two measurement routines for vegetal samples by means of μ -XRF were developed. The first one for qualitative analysis (mappings of chemical elements distribution) and the second one for semi-quantitative analysis determination on vegetal samples, which let us analyze chemical concentration at different points on vegetal sections.

The study of soil-irrigation water interaction was carried out through experimental columns to compare differences on chemical composition of lixiviates generated from the irrigation with reclaimed water depending on the type of soil with different chemical and mineralogical composition. Experimental results showed that, after irrigation with reclaimed water, smectite-rich clay mineral retains more sodium (Na^+) than illite and chlorite enriched soils, which implies major risk to sodicity and possible affectation with retention of nutrients, as potassium. Regarding potential toxic elements (PTEs), As and Sb tend to be retained in smectite-rich soils, unlike in illite and chlorite-rich soils.

To study irrigation water-soil-plant interactions, different field works and greenhouse experiments were carried out. The first one consisted on establishing multivariate relationships between concentration values of major and minor chemical elements on different environmental matrices: (i) irrigation water of the Baix Llobregat Agrarian Park (reclaimed water from Delta's irrigation channels, traditional channels and Llobregat's Delta deep aquifer); (ii) agrarian soils from different locations and (iii) *Cynara scolymus*, the most emblematic crop of the Baix Llobregat Agrarian Park, known as "Carxofa Prat". On the second study case, analysis of trace elements in water samples, leachates, soil and vegetal from the field irrigated with reclaimed water were also incorporated.

One of the most relevant results is that the chemical composition of the irrigation water is correlated with the chemical composition of soils as ionic charge (related with salinity) and metal charge. Reclaimed water from Delta's channel and the Delta's deep aquifer, as well as its respective soils (Gavà and Viladecans) showed higher salt content. Water from Canal de la Infanta and its associated soil in this study (Sant Joan Despí) contains higher metal concentration as the other ones. Although water-soil-plant relationship in *Cynara scolymus* was not so sharp at a multivariate level, close relationships between some elements were observed. For example, Na concentration in *Cynara scolymus* of Gavà and Viladecans (as well as in the irrigation water and soils) showed significant higher values than the *Cynara scolymus* of the other locations. Moreover, artichokes from Viladecans contain higher Ca and Mg content than the others, as well as irrigation water (aquifer). On the other hand, not only artichokes from Sant Joan Despí, but also irrigation water used to irrigate the corresponding crops, contains some metal values (micronutrients) higher than the other ones, as copper and zinc.

Multielemental composition on globe artichoke (*Cynara scolymus*) of Baix Llobregat Agrarian Park, concerning major mineral elements (mainly S, Ca, K, P, Si, Mn and also Fe, Cu, Cl and Na) is well correlated with K^+ , Cl^- , Pb y SO_4^{2-} concentration values on irrigation water and also with clay content and Na soil concentration.

As general trend, results obtained from the present study show that the artichoke cultivated in the Baix Llobregat Agrarian Park ("Carxofa Prat") is calcium, chlorine and copper rich, in front of other artichokes grown in other regions of Spain reported by other authors.

In relation with metal and metalloid concentrations on irrigation water of the Baix Llobregat Agrarian Park (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb) are below maximum allowed values by current legislation. In the studied soils, the majority of these elements are present in normal concentrations, concerning the background level

in Catalonia. In *Cynara scolymus* samples metals and metalloids are mainly accumulated in roots and there are no translocation though other parts of the plant. Even some elements (Sn, Sb, As and Se) were not detected by the analytical technique used ($<0.003\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Likewise, macronutrients (P, S, K, Mg, Ca), micronutrients (Mn, Zn, Cl) and other mobile elements (Na and Br) are accumulated at aerial parts of *Cynara scolymus* (leaf, nerve, stem and flower).

Greenhouse experiment consisted on evaluate differences on the chemical composition of mineral elements in vegetal species usually cultivated at Baix Llobregat Agrarian Park (*Raphanus sativus* and *Daucus carota*), after being irrigated with reclaimed, treated wastewater and current water for human consumption. The main results showed that concentration values of ionic species (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- and Br^-) on reclaimed water and treated wastewater were higher than current water for human consumption. As a result, these elements in vegetal samples irrigated with reclaimed water and treated wastewater were also higher.

From μ -XRF analysis it could be conclude that there are relative variations on some chemical elements distribution in root sections of *Daucus carota* and *Raphanus sativus*. Some macronutrients, as P, S, K and Ca, are mainly accumulated at the central part of transversal sections (vascular tissue) in both species. Moreover, Fe and Br concentration were accumulated on the external part (fundamental tissue) in roots of *Daucus carota*. However, Br concentration in *Raphanus sativus* is related to the type of water. Reclaimed water and treated wastewater contains higher concentration of Br^- , which corresponds to higher values on the vegetal sample.

To sum up, the study let us conclude that before procedures to design irrigation with reclaimed water mechanisms and processes in Agricultural production facilities, detailed studies of the receiving environment should be included to manage the Critical Zone. This point is insufficiently considered in legal dispositions and in guides of good practices of the horticultural production.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La falta de recursos hídricos en zonas áridas y semiáridas constituye un grave problema para la población que se localiza en ellas, caso habitual de las regiones mediterráneas, en las que un creciente aumento de población, unido a una escasa pluviometría, de pésima distribución temporal, y unos limitados recursos subterráneos o superficiales, están llevando al agotamiento o al deterioro irreversible de los recursos hídricos. Por ello la reutilización de las aguas residuales urbanas se perfila como una fuente adicional de agua, que debería ser tenida en cuenta para la gestión integral de los recursos hídricos, junto a otras clásicas medidas como los trasvases desde cuencas excedentarias, la construcción de embalses para regular recursos superficiales y otras medidas más innovadoras, de mayor coste económico, como la desalación de agua marina.

Las aguas residuales, como consecuencia de la incorporación a las aguas de abastecimiento de los restos de la actividad humana e industrial, pueden ser contempladas como un producto de riesgo que contiene microorganismos aerobios y anaerobios, elementos orgánicos e inorgánicos disueltos y sólidos en suspensión. Además de la carga orgánica, el uso doméstico aporta sustancias minerales, que en unos casos añadirán valor fertilizante y en otros pueden suponer una carga tóxica limitante para su posible reutilización (metales pesados como Cd, Hg o Zn).

Si se dispone de suficiente agua de buena calidad, una idea primaria es la de eliminar la residual, una vez que ha sido tratada, vertiéndola a algún medio receptor: río, mar, rambla, etc. En la gestión de recursos, sería un lujo no considerar la posibilidad de su aprovechamiento. En ambas situaciones será imprescindible proceder a la descarga o prevención de la contaminación incorporada a las aguas residuales, para evitar repercusiones indeseables sobre el medio ambiente y la salud pública. Por ello, son sometidas a un grado de depuración a realizar en función del origen de la carga contaminante, de la sensibilidad del medio receptor en caso de vertido o del destino que vayan a tener en caso de aprovechamiento posterior.

La necesidad de depuración, no es solamente recomendable, sino que está recogida por diversas legislaciones y se convierte en una obligación para muchos países, entre ellos los países miembros de la U.E. Según algunas Directivas del Consejo Europeo, entre las que hay que destacar la de 21 de Mayo de 1991 (Directiva 91/271/CEE), que establece el compromiso para los Estados miembros de recoger las aguas residuales de aglomeraciones urbanas, de instalar sistemas de tratamiento adecuados para las mismas y define criterios para la determinación de zonas de vertido sensibles (lagos, arroyos, estuarios, bahías) y zonas menos sensibles. Asimismo, se fijaron plazos para el cumplimiento de tales medidas, en defensa del medio ambiente, que oscilan entre el 31 de Diciembre del año 2000 para aglomeraciones de más de 15.000 habitantes y el 31 de Diciembre del año 2005 para núcleos de 2.000 a 15.000 habitantes.

La utilización de las aguas regeneradas para el riego agrícola es de un extraordinario interés, tanto para las administraciones responsables de la gestión de los recursos hídricos como para el sector agrario. Como objetivos más destacables, cabe mencionar la eliminación de los vertidos contaminantes de las aguas residuales; el aprovechamiento y optimización de los recursos hídricos disponibles y la mejora de la rentabilidad económica de las explotaciones agrarias.

En muchos casos, es necesario recurrir a recursos no convencionales, de modo que la calidad de los acuíferos subterráneos, principal fuente del recurso natural junto con las escasas aguas superficiales, no se vean degradados y, a largo plazo, inutilizados.

1.1. CONCEPTO DE ZONA CRÍTICA

La Zona Crítica terrestre es el ambiente heterogéneo superficial en el cual ocurren complejas interacciones en las que se hallan implicados rocas y suelos, agua, atmósfera y los organismos, regulando el hábitat natural y determinando la disponibilidad de recursos sostenibles. Este concepto es de interés creciente en las dos últimas décadas.

Asimismo se considera a la Zona Crítica en sí misma como un campo de investigación multidisciplinar de las interacciones entre la superficie terrestre, la vegetación y las masas de agua, tanto en la zona no saturada como la saturada. La investigación de la Zona Crítica supone la integración de los procesos superficiales de tipo biogeoquímico a diversas escalas espacio-temporales y a través de diferentes gradientes de intervención antrópica.

En el año 2005 se creó la red internacional para el estudio de la Zona Crítica (CZN, Critical Zone Network) que estableció una primera iniciativa para la creación de diez observatorios de la Zona Crítica a escala global. En el mismo año la Universidad de Delaware realizó el primer seminario para el establecimiento de una aproximación metodológica de los procesos que suceden en la Zona Crítica a través de un amplio repertorio de disciplinas científicas que abarcan la geología, edafología, biología, química, geoquímica, geomorfología, hidrología y ciencias de la atmósfera.

1.2. LA ESCASEZ DE LOS RECURSOS HÍDRICOS: LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS COMO MEDIDA DE GESTIÓN

El uso más extendido del agua regenerada es el riego de campos agrícolas (FAO, 2010) que, además de incrementar la disponibilidad de los recursos hídricos, aporta nutrientes y materia orgánica al suelo (N, P y ocasionalmente K, Zn, B y S), ofreciéndole fertilidad y contribuyendo al desarrollo de los cultivos (Ayers y Westcot, 1987, Al-Hamaiedeh y Bino, 2010; Jawad *et al.*, 2010; Pedrero *et al.*, 2010). Sin embargo, el riego con aguas regeneradas puede causar efectos adversos sobre la calidad del suelo, como un aumento en la salinidad y disminución del pH (Gatica, 2013; Mohammad y Mazahreh, 2003) o incluso riesgos medioambientales y relacionados con la salud (Alobaidy *et al.*, 2010; Angelakis *et al.*, 2003; Papadopoulos, 1995).

Tras el proceso de depuración de las aguas residuales, éstas pueden contener aún ciertas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) (PTE, *potential toxic element*), como algunos metales y metaloides. Algunos de estos elementos, como el Cu, Mn, Ni, Se y Zn, son considerados esenciales para el crecimiento adecuado de las plantas pero a elevadas concentraciones pueden causarles toxicidad. Otros metales, como el Cr, Pb y Cd, son tóxicos en bajas concentraciones (Qadir y Scott, 2010). Aunque estos metales y metaloides normalmente están presentes en las aguas regeneradas en concentraciones muy bajas (a nivel de trazas y ultratrazas), se deben considerar las posibles repercusiones sobre el medio a largo plazo y estudiar la Zona Crítica en su conjunto.

En la literatura existen varios estudios llevados a cabo por distintos autores que evalúan las implicaciones de algunos metales y metaloides presentes en aguas de riego de origen residual, sobre los suelos y sobre algunos cultivos (Bahri, 2009; Hamilton *et al.*, 2007; Lazarova y Bahri, 2005; Minhas y Samra, 2004; Qadir *et al.*, 2000; Qadir y Scott, 2010; Simmons *et al.*, 2010). Sin embargo, se han encontrado pocos trabajos sobre este tema relacionados con el As y Se y aún menos con el Sb.

1.3. NORMATIVAS Y GUÍAS DE RECOMENDACIONES PARA LA REUTILIZACIÓN DE AGUAS

Existen diferentes normativas y recomendaciones basadas en la reutilización de aguas, aunque, hoy en día, todavía no hay un consenso definitivo global en cuanto a normas de aplicación. Si bien las políticas de reutilización del agua residual se han basado históricamente en estándares de calidad del agua en función de su uso, actualmente existe una nueva perspectiva basada en la gestión integral del agua regenerada según criterios de riesgo sanitario y medioambiental. En 2006, la OMS estableció un nuevo marco de gestión de calidad de agua regenerada basado en la gestión del riesgo (OMS, 2006). En Australia, el Environmental Protection and Heritage Center, Natural Resource Management Ministerial Council, Australian Health Minister Conference (NRM-EPHC-AHMC) publicó una serie de recomendaciones a nivel nacional sobre reutilización de aguas residuales, introduciendo la gestión del riesgo de manera similar a las recomendaciones de la OMS (Alcalde, 2012). Sin embargo, los aspectos relacionados con la seguridad en la reutilización de las aguas y los varemos de atribución de riesgo son distintos en los países que practican la reutilización, ya que influye el factor económico, social y ambiental (Alcalde, 2012).

El reciente informe elaborado por el Centro Común de Investigación de la Unión Europea “*Water Reuse in Europe. Relevant guidelines, needs for and barriers to innovation*” (Alcalde y Gawilk, 2014) resume muy bien las guías y normativas más relevantes a nivel nacional e internacional en materia de reutilización de aguas. Evalúa los estándares de calidad de los países de la Unión Europea, analiza las dificultades técnicas, medioambientales y socioeconómicas implicadas en la materia y, además, presenta una aproximación a la gestión del riesgo.

1.3.1. Normativas y recomendaciones a nivel internacional

La primera normativa de reutilización de aguas surgió en California, en el año 1918, en un documento llamado: *Regulation Governing Use of Sewage for Irrigation Practices* (California State, 1918). Desde entonces, han ido publicando normativas en varios países pero no existe una regulación gubernamental global para el uso de aguas regeneradas. Sin embargo, son útiles algunas guías de referencia que describen recomendaciones relacionadas, sobretudo, con el riego en agricultura, de las cuales se pueden destacar:

- *El código de derecho administrativo de California, título 22, división 4, 1978* (California State, 1978). En este documento se establecen límites aceptables de calidad y medios de tratamiento para prevenir riesgos para la salud pública derivados de las actuaciones de reutilización de aguas. Es un referente a nivel mundial, ya que durante muchos años fue la única referencia legal válida en regeneración y reutilización y ha servido como base para la redacción de normativas en otros países.

- Recomendaciones de la OMS (Organización Mundial de la Salud) sobre reutilización de aguas residuales, publicadas en el informe técnico (OMS, 1989). Está orientado a la reutilización en países en vías de desarrollo (Mara y Pearson, 1998), los cuales presentan unas condiciones sanitarias, un nivel económico y un desarrollo tecnológico muy diferente al de los países occidentales. Posteriormente se han revisado estos criterios para asegurar la protección de la salud pública en función del análisis de riesgo (ACA, 2009).

- USEPA (2004) *Guidelines for Water Reuse* elaborado por la Agencia para la protección del medio ambiente de los Estados Unidos, que regula la regeneración y reutilización de la aguas residuales. Las regulaciones estatales no tienen por qué estar de acuerdo con las pautas establecidas por la EPA y a menudo son más estrictas.

Actualmente se destacan las siguientes guías sobre reutilización de aguas, desarrolladas por organismos internacionales, que tienen en cuenta la gestión del riesgo ambiental y de la salud:

- *Guidelines for the safe use of wastewater, Excreta and Greywater* (WHO, 2006).
- *Water quality for agriculture* (FAO) (Ayers y Westcot, 1994).
- *Guidelines for municipal wastewater reuse in the Mediterranean region* (UNEP, 2005).
- *Development of performance indicators for the operation and maintenance of wastewater treatment plants and wastewater reuse* (UNEP, 2011).
- Proceedings on the UN-Water project “Safe use of wastewater in agriculture” (UNW-DPC, 2013).
- ISO (16075) *Guidelines for treated wastewater use for irrigation projects, ISO 16075-1-1:2015 (E)*.

1.3.2. Guías sobre reutilización de aguas en países externos a la Unión Europea

Existen otros documentos referentes a nivel internacional que consideran, además de las implicaciones de la reutilización de aguas para riego agrícola, otros usos como la recarga artificial de acuíferos o el riego de campos de golf. Se destacan las guías de los Estados Unidos y de Australia:

En Estados Unidos podemos destacar la *Guidelines for water reuse* (USEPA, 2012), elaborada por la Agencia para la Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA) y en Australia las recomendaciones compiladas en *Guidelines for water recycling: managing health and environmental risks Phase 1* (NRMMC-EPHC-AHMC, 2006), guía nacional elaborada por el gobierno de Australia.

Otros países como Canadá, China, Israel, Japón, Jordania, Suráfrica, Túnez, Turquía y varios estados de los EEUU y de Australia han elaborado guías y normativas propias reguladoras para la reutilización de aguas, muchas de ellas basadas en las anteriores. Las referencias de estos documentos pueden consultarse en informe elaborado por el Centro Común de Investigación de la Unión Europea (Alcalde y Gawilk, 2014).

1.3.3. Guías y normativas sobre reutilización de aguas de la Unión Europea

Normativas comunitarias sobre reutilización de aguas en la UE

No hay guías ni normativas unificadas, a nivel de Unión Europea (UE), que regulen la reutilización de aguas. Sin embargo, existen varias normativas medio ambientales que cada país debe seguir a la hora de elaborar las suyas propias.

Normativas sobre reutilización de aguas destacadas de algunos países miembros

Varios estados miembros de la UE y algunas autonomías han elaborado sus propias normativas o guías para la reutilización de aguas, de las cuales se destacan las más recientes de los siguientes países:

Chipre

Ley 106 (I)/2002 Chipre: *Water and Soil Pollution Control Law, 2002 (Law No. 106(I)/2002). 12 July 2002 [LEX-FAOC091472].*

KDP 772/2003 Chipre: *Water Pollution Control (Discharge of Urban Waste Water) Regulations, 2003 (P.I. 772/2003).*

KDP 269/2005 Republic of Cyprus, *General Terms for Waste Disposal from Urban Wastewater Treatment Plants, Regulatory Administrative Act No. 269/2005.*

En Chipre, la reutilización llega a alcanzar hasta el 90% de las aguas regeneradas.

Italia

DM 185/2003 *Decreto Ministeriale, 185/2003, 2003. Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n.152.*

Portugal

NP 4434 (2005) *Norma Portuguesa sobre Reutilização de Águas Residuais Urbanas Tratadas na Rega, NP 4434 IPQ Caparica, 2006.*

España

RD 1620/2007. *Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.*

Es la normativa que incluye regulación para usos de más tipos, la única que incluye el uso para riego privado en jardines. En ese sentido, es la más parecida a las guías de la USEPA y de Australia y a la normativa de California.

Grecia

CMD 145116 (2011) (Common Ministerial Decision) Grecia: *Measures, Limits and Procedures for Reuse of Treated Wastewater; No145116 Ministry of Environment, Energy and Climate Change Athens, Greece 2011(In Greek).*

Francia

NOR: AFSP1410752A (2014) *Arrêté du 25 juin 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts.*

1.3.4. Normativas sobre reutilización de aguas en España

La normativa actual vigente en España sobre el uso de aguas regeneradas es el Real Decreto 1620/2007 y tiene por objeto establecer el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas, de acuerdo con el artículo 109.1 del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el RDLeg 1/2001. En él se define el concepto de agua regenerada, se incorporan nuevos estándares de calidad de las aguas regeneradas en función de su uso y se establecen mecanismos de control, como la frecuencia de los muestreos según el parámetro, los métodos analíticos o los criterios de calidad, y las responsabilidades del depurador.

El RD 1620/2007 es la normativa, dentro de la UE, que considera más usos de aplicación del agua regenerada, comparable a las guías de la USEPA y a las de Australia.

1.3.5. Planes y programas de reutilización de aguas a nivel autonómico

El RD 1620/2007 especifica que para fomentar el uso de reutilización de aguas las administraciones públicas estatales, autonómicas o locales, según sus competencias, pueden desarrollar planes y programas de reutilización de aguas.

En junio de 2009 el Departament de Medi Ambient i Habitatge de la Generalitat de Catalunya publicó el Programa de Reutilización de Agua en Cataluña (PRAC) realizado por la Agència Catalana de l'Aigua (ACA) (ACA, 2009). El PRAC se encuentra incluido dentro del Plan de gestión del distrito de cuenca fluvial de Cataluña, aprobado por el gobierno de la Generalitat de Catalunya el 23 de noviembre de 2010.

1.4. CALIDAD DEL AGUA DE RIEGO EN AGRICULTURA

La calidad del agua de riego en agricultura se evalúa principalmente en base a la composición química y microbiológica que pueda afectar la relación con los suelos y los cultivos. Los rangos de concentraciones que determinan el grado de calidad del agua de riego se basan en experiencias de varios años y se recogen en las guías y normativas mencionadas en el apartado anterior. Como referencia principal, cabe destacar los criterios de calidad descritos por Ayers y Westcot (1987), a partir de los cuales se han basado la mayoría de normativas de varios países y guías a nivel internacional. La revisión más actualizada a nivel internacional para el uso de agua residual tratada (ISO 16075, 2015) también utiliza los parámetros de calidad establecidos en Ayers y Westcot (1994).

En la Tabla A1.1 de anexos se muestran las concentraciones máximas permitidas para los diferentes parámetros, basadas en límites establecidos para proteger los suelos de la contaminación que resultaría de utilizar esta agua de riego. En la tabla mencionada se comparan los valores máximos admisibles (VMA) de diferentes guías de recomendación y normativas de diferentes países para la reutilización de aguas.

Toxicidad de iones específicos

Los problemas de toxicidad surgen cuando ciertos elementos (iones) del suelo o del agua, son absorbidos por las plantas y acumulados en sus tejidos, en concentraciones lo suficientemente altas como para provocar daños y reducir sus rendimientos. La magnitud de estos daños depende de la cantidad de iones absorbidos y de la sensibilidad de las plantas. Los principales iones tóxicos procedentes de las aguas de riego son el cloro (Cl), el sodio (Na) y el boro (B). Los iones se pueden transportar desde las raíces hasta las hojas, donde se acumulan durante el proceso de transpiración. También pueden ser absorbidos por las hojas cuando se riega por aspersión (Ayers y Westcot, 1987).

Cloro

El cloro (Cl) es un elemento esencial para las plantas para sus procesos metabólicos (Kabata-Pendias, 2011). Está implicado en el proceso de la fotosíntesis, es un micronutriente para plantas superiores, pero en cantidades tan pequeñas que a menudo es clasificado como no esencial. La concentración de este elemento es muy variable según la especie vegetal y también según la distancia al mar. Las plantas más resistentes pueden crecer con concentraciones de Cl en solución del suelo entre 887-3546 mg·L⁻¹.

Es un elemento que no queda retenido o absorbido en el suelo, ya que es altamente soluble, por lo que se desplaza fácilmente con el agua del suelo y es fácilmente adsorbido por las raíces mediante transporte pasivo. Es, por lo tanto, un elemento altamente móvil y se transporta en su forma iónica tanto por el xilema como por el floema, de manera que se transloca fácilmente hacia las hojas, donde se acumula por la transpiración. Muchas especies vegetales son también capaces de captar el Cl por vía aérea.

Es extraño observar déficit de Cl en plantas, aunque podría ocurrir si la concentración de Cl en suelos es inferior a 2 mg·kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2011). Sucede más bien al contrario, es el elemento más frecuente que causa toxicidad en los cultivos debido a la concentración en las aguas de riego. El riego con aguas regeneradas suele contener elevadas concentraciones de cloruros pero muy pocas normativas regulan su concentración. Algunas indicaciones sobre concentraciones de Cl⁻ recomendadas en aguas de riego se indican en la Tabla A1.1 de Anexos, así como en las indicaciones de la WHO (2006) y normativa italiana DM 185/2003. Los síntomas principales por toxicidad de Cl son necrosis y quemaduras en las hojas, empezando por la punta de las mismas. Según Ayers y Westcot (1987), en cultivos sensibles, los síntomas de toxicidad por Cl se pueden observar con concentraciones de Cl de 30 a 100 mg·kg⁻¹ en las hojas (referido a peso seco).

Sodio

El sodio (Na) es un elemento beneficioso para las plantas y, aunque no es considerado un nutriente esencial, a veces se encuentra en concentraciones de macronutriente (para plantas adaptadas a suelos salinos). La toxicidad por sodio se relaciona directamente con la relación de absorción de sodio (RAS) (ec.1.1). Los síntomas principales de toxicidad por sodio son necrosis y quemaduras, primero a lo largo de los bordes de las hojas más viejas y posteriormente se extiende hacia el área intervenal hacia el centro de

las hojas. Las plantas pueden utilizar el Na como mecanismo de control osmótico, aunque normalmente se absorbe más K que Na.

$$\text{RAS} = \frac{\text{Na}}{\sqrt{(\text{Ca} + \text{Mg}/2)}} \quad (\text{ec.1.1})$$

A menudo la toxicidad del sodio afecta la disponibilidad de calcio en el suelo; en suelos deficitarios en Ca puede haber toxicidad por Na. Según algunos estudios (FAO, 1973; Pearson, 1960; Abrol, 1982), las especies vegetales estudiadas en la presente tesis se clasifican como semitolerantes al sodio, (valores de tolerancia entre 15 y 40% de sodio intercambiable). El orden de tolerancia al sodio, de mayor a menor sería: *Daucus carota* > *Cynara scolymu s* > *Raphanus sativus*.

Si la infiltración del agua en el suelo es adecuada, solamente los cultivos más sensibles sufrirían toxicidad por sodio, de manera que no habría problemas en suelos bien drenados y aireados, de textura gruesa (Ayers y Westcot, 1987).

Bromo

El bromo (Br) es uno de los elementos traza más abundantes en el suelo y se encuentra fácilmente disponible para las plantas en forma de bromato o bromuro. En condiciones naturales se encuentra a bajas concentraciones en el suelo, entre 5 y 40 mg·kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2011) y a ese nivel no causa problemas en la producción de los cultivos. Sin embargo, un aporte adicional provocaría un aumento de la concentración de este elemento en el suelo y, a su vez, un incremento en la concentración de Br en las plantas (Roorda van Eysinga y Spaans, 1985).

Aunque el Br se encuentra normalmente en los tejidos de las plantas, no se conoce que sea un elemento esencial para su crecimiento. La concentración natural de Br en plantas parece no exceder de 40 mg·kg⁻¹ y, aparentemente, valores más elevados suelen relacionarse con algún tipo de contaminación (Kabata-Pendias, 2011).

Concentraciones excesivas de Br en plantas pueden causar fitotoxicidad, pudiendo originar una reducción en las tasas de germinación y de crecimiento vegetal o clorosis y necrosis en los márgenes de la hojas, similar a la toxicidad causada por salinidad. Además, también es perjudicial para la salud de los mamíferos y organismos acuáticos (Flury y Papritz, 1993).

Las concentraciones más elevadas de Br⁻ en aguas se encuentran en el agua de mar: 65-71 mg·L⁻¹ (Bowen, 1966); 67 mg·L⁻¹ (Neal *et al.*, 1990) o 41-71 (Wegman *et al.*, 1983). En agua de lluvia <0.004-1 mg·L⁻¹ Br⁻ y en aguas subterráneas <0.01-0.3 mg·L⁻¹ Br⁻ (Flury y Papritz, 1993). Las propuestas consultadas en la literatura establecen que, para evitar efectos por toxicidad de Br en organismos, en las aguas subterráneas la concentración de Br⁻ no debe exceder 1 mg·L⁻¹ (Flury y Papritz, 1993).

Igual que el Cl, el Br es también un elemento del grupo de los halógenos altamente móvil y soluble para los tejidos de las plantas. Por ese motivo, cuando es asimilado por las raíces de las plantas se transloca rápidamente hacia las hojas, aunque el mecanismo de transporte del Br⁻ del suelo hasta la planta aún se desconoce (Kabata-Pendias, 2011). Debido a su afinidad química, la mayoría de los compuestos de Br son similares a los correspondientes compuestos de Cl y por eso presentan correlaciones estrechas entre sí

(Kabata-Pendias, 2011). El Br puede substituir parte del Cl que las plantas necesitan para realizar sus funciones metabólicas (Sahin, *et al.*, 2012). Por ese motivo, elevadas concentraciones de Br pueden ser tóxicas, aunque dependerá del tipo de planta. *Daucus carota* se considera una planta resistente a la toxicidad por Br, pudiendo alcanzar hasta 2000 mg·kg⁻¹ (Kabata- Pendias, 2011).

Una fuente importante antropogénica de Br en campos de cultivo es la fumigación con bromuro de metilo (BM), que aún haberse prohibido su aplicación en 2010 (European Community, 2009) aún se detectan elevadas concentraciones de Br en suelos donde se aplicó. Otras fuentes antropogénicas de Br pueden ser debidas a actividades mineras o fugas de combustibles (Flury y Papritz, 1993; Sahin *et al.*, 2012) y el riego con aguas regeneradas también puede suponer un aporte adicional (Queralt, *et al.*, 2012; Gallardo *et al.*, 2016). Por otro lado, si durante el proceso de cloración del tratamiento de aguas, el agua contiene Br⁻, éste se oxida a Br₂ o HOBr/OBr que pueden reaccionar con compuestos orgánicos y formar compuestos bromados, como bromoformo, o trihalometanos, altamente tóxico (Bätjer *et al.*, 1980; Loung *et al.*, 1982; Meier, 1988).

Exceso de nitrógeno

El nitrógeno (N) más fácilmente asimilable se encuentra en forma de nitrato (N-NO₃) y de amonio (N-NH₄). En las aguas de riego convencionales, normalmente se encuentra en forma de NO₃, mientras que el NH₄ suele ser inferior a 1 mg·L⁻¹ y superior para aguas residuales o regeneradas. Las aguas residuales urbanas depuradas contienen entre 10 y 50 mg·L⁻¹ de N; los altos niveles de N pueden ayudar a la fertilización en las primeras fases de crecimiento pero pueden ser perjudiciales durante la floración y fructificación. Es decir, la sensibilidad de los cultivos a las altas concentraciones de N varía según las fases de crecimiento, así como el tipo de cultivo. Los cultivos sensibles resultan afectados por concentraciones de N superiores a 5 mg·L⁻¹ (Ayers y Westcot, 1987). En la Tabla 1.1 se muestran las recomendaciones para el uso de aguas de riego según la concentración de nitrógeno.

Tabla 1.1. Recomendaciones para el uso de aguas de riego según la concentración de N

N total	unidad mg·L ⁻¹	Grado de restricciones de uso		
		Ninguno	Ligero a moderado	Severo
		<5	5-30	>30

Según Ayers y Westcot (1987) adaptado para aguas reutilizadas

Oligoelementos y su toxicidad

Muchos oligoelementos pueden tener un carácter dual en su funcionalidad para los organismos vegetales, esenciales en un rango de concentraciones o tóxicos en otros niveles presenciales. De todas formas, la mayoría de aguas de riego contienen concentraciones muy bajas de estos elementos y no suelen representar riesgo para los cultivos (Ayers y Westcot, 1987). Sin embargo, la reutilización de aguas podría suponer una fuente adicional de algún elemento y se debe controlar su concentración. En la Tabla A1.1 de anexos se muestran las concentraciones máximas permitidas para los diferentes elementos, basadas en límites establecidos para proteger los suelos de la contaminación que resultaría de utilizar esta agua de riego. En la tabla mencionada se comparan los valores máximos admisibles (VMA) de diferentes guías de recomendación y normativas de diferentes países para la reutilización de aguas.

Calidad del agua de riego en base a parámetros microbiológicos

Hay varios parámetros microbiológicos que se pueden usar como indicadores de calidad de las aguas. Dependiendo de las normativas y guías de reutilización de aguas, se contemplan diferentes parámetros. En el presente trabajo consideraremos la concentración de *Escherichia coli* (*E. coli*) como indicador bacterianos y la concentración de bacteriófagos somáticos como indicador viral.

En el RD 1620/6007 se regula la concentración de *E. coli* permitida para el uso de aguas regeneradas y se puede definir la calidad del agua regenerada en base a la concentración, entre muchos otros, de este parámetro (Tabla 1.2). Para el riego de cultivos con sistema de aplicación del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco se requiere la mejor calidad de agua para dicho parámetro, que corresponde a una concentración de *E. coli* inferior a 100 UFC/100 ml (siendo UFC unidades formadoras de colonias).

Tabla 1.2. Clasificación de calidad de agua regenerada, de uso en actividades agrícolas, según el RD 1620/2007 en base a la concentración de *Escherichia coli*.

2 Usos agrícolas Calidad	Descripción	<i>E. coli</i> (UFC/ 100 ml)
2.1 a	Riego de cultivos con sistema de aplicación del agua que permita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco.	100
2.2 a	Riego de productos para consumo humano con sistema de aplicación de agua que no evita el contacto directo del agua regenerada con las partes comestibles, pero el consumo no es en fresco sino con un tratamiento industrial posterior.	1000
2.2 b	Riego de pastos para consumo de animales productores de leche o carne.	
2.2 c	Acuicultura	
2.3 a	Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana,	10000
2.3 a	Riego localizado de cultivos leñosos que impida el contacto del agua regenerada con los frutos consumidos en la alimentación humana.	
2.3 c	Riego de cultivos industriales no alimentarios, viveros, forrajes ensilados, cereales y semillas oleaginosas	

En cuanto a los bacteriófagos somáticos no se regulan en la normativa española (RD 1620/2007). Sin embargo, algunos autores afirman que la concentración de bacteriófagos somáticos es uno de los mejores indicadores de virus patógenos en el agua (Jofre, 2007). Como país pionero, Francia ha incluido este parámetro como indicativo de la calidad de aguas en su última normativa (NOR: AFSP1410752A, 2014). En el anexo II de dicha normativa se pueden consultar los valores legislados para bacteriófagos somáticos según el uso al que va a ser destinada el agua. Para verduras, frutas y vegetales sin transformación o tratamiento industrial, la concentración permitida de bacteriófagos somáticos en agua regenerada debe ser inferior o igual a una reducción de 4 ulog con respecto al agua cruda (o agua de entrada a la planta de tratamiento de agua residual) (NOR: AFSP1410752A, 2014).

Metales y metaloides

Los metales y metaloides del suelo suelen estar como elementos traza y ultratrazas, en concentraciones inferiores a $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. En función de la concentración, pueden ser perjudiciales para la salud de las personas o para los ecosistemas. A continuación se definen tres conceptos sobre este tema, según la Agència de Residus de Catalunya (ARC, 2009):

Nivel de fondo (NF): concentración de elementos traza y ultratrazas en el suelo resultante de procesos naturales y que no ha estado influenciada por ninguna actividad de origen antropogénico.

Nivel de referencia (NR): valor de concentración de elementos traza resultante de un tratamiento estadístico que cubre el intervalo de variabilidad asociada a los valores de fondo.

Nivel genérico de referencia (NGR): concentración de una sustancia contaminante en el suelo calculado a partir de un análisis de riesgo por debajo del cual, para un escenario establecido, no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas. Se calcula de acuerdo con los criterios recogidos en el anexo VII del *Real Decreto 9/2005 de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados* (de ahora en adelante RD 9/2005).

Los valores de los niveles de fondo y niveles genéricos de referencia para los suelos de Catalunya se representan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Niveles de fondo para suelos naturales (NF) y Niveles Genéricos de Referencia (NGR) en suelos de Catalunya para uso agropecuario y forestal según la Agència de Residus de Catalunya

Elemento	NF ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	NGR ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Be	1.5	10
V	75	135
Cr	25 (total)	1 (Cr III) 400 (Cr VI)
Co	15	25
Ni	25	90
Cu	20	90
Zn	60	170
As	15	30
Se	0.5	0.5
Mo	1.5	3.5
Cd	0.3	2.5
Sn	3/7	50
Sb	1.5	6
Ba	45	500
Hg	0.1	2
Tl	0.5	1.5
Pb	25	60

NF: nivel de fondo (Agència de Residus de Catalunya, 2009a)

NGR: nivel genérico de referencia para una muestra representativa superficial del suelo homogénea de los primeros 50cm, una vez retirada la cobertura principal del suelo (Agència de Residus de Catalunya, 2009a)

1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrol, I.P. (1982) Technology of chemical, physical and biological amelioration of deteriorated soils. Presented at Panel of experts on Amelioration and development of Deteriorated soils in Egypt, 2-6 May 1982, Cairo.
- ACA (2009) *Programa de Reutilització d'Aigua a Catalunya*. Agència Catalana de l'Aigua. Junio de 2009. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya.
- Agència de Residus de Catalunya (ARC) (2009a) *Determinació dels nivells de fons i de referència d'elements traça als sòls de Catalunya. Memòria*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Disponible en: http://residus.gencat.cat/ca/lagencia/publicacions/sols_contaminats/ (última consulta: marzo de 2017).
- Agència de Residus de Catalunya (ARC) (2009b) *Nivells genèrics de referència dels elements traça en els sòls a Catalunya per a la protecció de la salut humana*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Disponible en: http://www.arc.cat/ca/publicacions/pdf/agencia/sols_nivellprotsalut.pdf (última consulta: marzo de 2017).
- Alcalde Sanz, L. (2012) *Evaluación y gestión del riesgo asociado a la reutilización de aguas residuales*. [Tesis Doctoral] Directoras: Montserrat Folch Sánchez y Josefina C. Tapias Pantebre. Barcelona: Universitat de Barcelona. Facultat de Farmàcia. 237 p.
- Alcalde Sanz, L., Gawlik, B. (2014) *Water Reuse in Europe. Relevant guidelines, needs for and barriers to innovation*. EUR - Scientific and Technical Research Reports (2014). Publications Office of the European Union.
- Al-Hamaiedeh, H., Bino, M. (2010) Effect of treated grey water reuse in irrigation on soil and plants. *Desalination*, 256: 115–119.
- Alobaidy, A.H.M.J., Al-Sameraiy, M.A., Kadhem, A.J., Majeed, A.A. (2010) Evaluation of Treated Municipal Wastewater Quality for Irrigation. *Journal of Environmental Protection* (Irvine, Calif), 01: 216–225.
- Angelakis, A.N., Bontoux, L., Lazarova, V. (2003) Challenges and perspectives for water recycling and reuse in EU countries. *Water Science & Technology, Water Supply*. 3: 59–68.
- Ayers, R.S., Westcot, D.W. (1994) Water quality for agriculture. FAO Irrigation and Drainage paper 29. Food and Agriculture Organization. United Nations, Rome.
- Ayers, R.S., Westcot, D.W. (1987) *La calidad del agua en la agricultura*. Roma: Estudio FAO: Riego y Drenaje, 29 (Revisión 1), 174 p. ISBN 9253022639.
- Bahri, A. (2009) Managing the other side of the water cycle: Making wastewater an asset, Technical Committee (TEC) paper N° 13, *Global Water Partnership*, Stockholm.
- Bätjer, K., Gabel, B., Koschorrek, M., Lahl, U., Lierse, K.W., Stachel, B., Thiemann, W. (1980) Drinking water in Bremen: Trihalometanes and social costs. A case study of bromoform formation during chlorination of river water highly contaminated with bromide ions. *Science of the Total Environment*, 14: 287-291.

- Bowen, H.J.M. (1966) *Trace elements in biochemistry*. New York: Academic Press.
- California State (1918) Regulations Governing Use of Sewage for Irrigation Purposes. California State Board of Health, Sacramento, California.
- CMD 145116. Grecia: (Common Ministerial Decision) Measures, Limits and Procedures for Reuse of Treated Wastewater. No 145116 Ministry of Environment, Energy and Climate Change Athens, Greece, 2011(In Greek).
- Directiva 91/271/CEE del consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de aguas residuales urbanas. (DOUE-L, núm. 135, 30-05-1991, pág. 40-52).
- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. (DOUE-L, núm. 327, 22-12-2000, pág. 1 a 73).
- DM 185/2003. Italia: Decreto Ministeriale, 185/2003, 2003. Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n.152. (GU Serie Generale, núm. 169, 23-07-2003). Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Italia.
- EPA (1973) Water Quality Criteria: A Report of the comitee on Water Quality Criteria. Report R3-73-033, Washington, D. C.
- European community Management Strategy for the Phase-out of Critical Uses of Methyl Bromide, April 2009.
- FAO (1973) Investigation and Feasibility Study of an irrigation Project South of Lake Chad. Report by Sir M. MacDonald & Partners, London. Report núm. AGL: SF/GRE/31.
- Flury, M., Papritz, A., (1993) Bromide in natural environment: occurrence and toxicity. *Journal of Environmental Quality*, 22: 747-758.
- Fuentes, J. L. (1997) *Manual práctico sobre utilización de suelo y fertilizantes*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Ed. Mundi- Prensa.
- Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J., Candela, L., Margui, E. (2016) Bromine and bromide content in soils: Analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Chemosphere*, 156: 294-301.
- Gatica, J., Cytryn, E. (2013) Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in the soil microbiome. *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 3529-3538. doi: 10.1007/s11356-013-1505-4.
- Hamilton, A.J., Stagnitti, F., Xiong, X., Kreidl, S.L., Benke, K.K., Maher, P. (2007) Wastewater Irrigation: The State of Play. *Vadose Zone Journal*, 6: 823. doi:10.2136/vzj2007.0026.
- ISO (16075) Guidelines for treated wastewater use for irrigation projects, ISO 16075-1-1:2015 (E).
- Jawad, AH, Al-Samaraiy, M.A, Kadhem, A.J., Majeed, A.A. (2010) Evaluation of Treated Municipal Wastewater Quality for Irrigation. *Journal of Environmental Protection*, 1: 216-225.
- Jofre, J. (2007) Indicators of waterborne enteric viruses. En: Bosch, A. (ed.). *Human viruses in water*. Oxford: Elsevier Publications.
- Kabata-Pendias, A. (2011) *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed. USA: CRC Press, 413 p. ISBN: 978-1-4200-9368-1.

- KDP 772/2003 Chipre: Water Pollution Control (Discharge of Urban Waste Water) Regulations, 2003 (P.I. 772/2003). 03 October 2003 [LEX-FAOC091747]
- KDP 269/2005 Republic of Cyprus, General Terms for Waste Disposal from Urban Wastewater Treatment Plants, Regulatory Administrative Act No. 269/2005.
- Lazarova, V., Bahri, A. (2005) *Water Reuse for irrigation: Agriculture, Landscapes, and Turf Grass*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Ley 106 (I)/2002 Chipre: *Water and Soil Pollution Control Law, 2002 (Law No. 106(I)/2002)*. 12 July 2002 [LEX-FAOC091472].
- Loung, T.V., Peters, C.J., Perry, R. (1982) Influence of bromide and ammonia upon the formation of trihalomethanes under water-treatment conditions. *Environmental Science & Technology*, 16: 473-482.
- MAH/2370/2006, de 3 de julio, por la cual se hace público el Acuerdo del Gobierno de 20 de junio de 2006, por el cual se aprueba el Programa de saneamiento de aguas residuales urbanas 2005. (DOGC, num. 4679, 19-07-2006, pág. 31660-31670).
- Mara, D.D., Pearson, H. W. (1998) *Design manual for waste stabilization ponds in mediterranean countries*. Leeds, UK: Lagoon Technology International.
- Meier, J.R. (1988) Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water. *Mutation Research*, 196:211-245.
- Minhas, P.S., Samra, J.S. (2004) *Wastewater use in peri-urban agriculture: impacts and opportunities*. Karnal: Central Soil Salinity Research Institute.
- Mohammad, M., Mazahreh, N. (2003) Changes in soil fertility parameters in response to irrigation of forage crops with secondary treated wastewater. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 34, 9-10, 1281-1294. doi: 10.1081/CSS-120020444.
- National Research Council (NRC) (2001). *Basic research opportunities in earth science*. Washington, DC: National Academy Press.
- Neal, C., Smith C.J., Walls, J., Billingham, P., Hill, S., Neal, M. (1990) Comments on the hydrogeochemical regulation of the halogen elements in rainfall, stemflow, throughfall and stream waters at an acidic forested area in mid-Wales. *Science of the total Environment*, 91: 1-11.
- NOR: AFSP1410752A (2014). Francia: Arrêté du 25 juin 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts. (JORF, núm. 0153, 04-07-2014, pág.11059-11070).
- NP 4434 (2005) Portugal: Norma Portuguesa sobre Reutilização de Águas Residuais Urbanas Tratadas na Rega. (IPQ Caparica, 2006.) Instituto Português da Qualidade.
- NRMMC-EPHC-AHMC (2006) Australian guidelines for water recycling: managing health and environmental risks: Phase 1. National Water Quality Management Strategy. Natural Resource Management Ministerial Council, Environment Protection and Heritage Council, Australian Health Ministers' Conference. Canberra, Australia.

- OMS (Organización Mundial de la Salud) (1989). Health guidelines for the use of wastewater in agriculture and aquaculture. Technical Report Series num. 776. Organización Mundial de la Salud, Ginebra, Suiza.
- OMS (Organización Mundial de la Salud) (2006). Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. Organización Mundial de la Salud, Ginebra, Suiza.
- Papadopoulos, I. (1995) *Wastewater Management for Agriculture Protection in the Near East Region*, Technical Bulletin. Cairo: FAO, Regional Office for the Near East.
- Pearson, G. A. (1960) Tolerance of crops to exchangeable sodium. *USDA Information Bulletin*, Núm. 216, 4p.
- Pedrero, F., Kalavrouziotis, J., Alarcón, J. J., Koukoulakis, P., Asano, T. (2010) Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture-Review of some practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management*, 97: 1233- 1241.
- Qadir, M., Scott, C.A. (2010) Non-Pathogenic Trade-Offs of Wastewater irrigation. En: Dreschel, J., *et al.* (eds) *Wastewater Irrigation and Health. International Development*. London: Earthscan Publications. 101-126.
- Qadir, M., Ghafoor, A., Murtaza, G. (2000) Cadmium concentration in vegetable grown on urban soils irrigated with untreated municipal sewage. *Environment, Development and Sustainability*, 2:11-19. doi:10.1023/A:1010061711331.
- Queralt, I., Gallardo, H., Tapias, J., Margui, E., Candela, L. (2012) Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of total bromine in soils. En: Book of Abstracts. European Conference on X-ray Spectrometry. Viena, Austria, p.276. PS2-57.
- RD 9/2005. España: Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. (BOE-A, núm. 15, 18-01-2005, pág. 1833-1843).
- RD 1620/2007. España: Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. (BOE-A, núm. 294, 08-12-2007, pág. 50639-50661).
- RDL 11/1995. Real decreto ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el cual se establecen las normas aplicables al tratamiento de aguas residuales urbanas. (BOE-A, núm. 312, 30-12-1995, pág. 37517-37519).
- RD 509/1996. Real decreto 509/1996, de 15 de marzo, de desarrollo del Real Decreto Ley 11/1995. (BOE-A, núm. 77, 29-03-1996, pág. 12038-12041).
- RDLeg. 1/2001. Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio por el cual se aprueba el texto refundido de la Ley de aguas (BOE-A, núm.176, 24-07-2001, pág. 26791-26817).
- Roorda van Eysinga J.P.N.L., Spaans, L. (1985) Nitrate and bromide contents of glasshouse radish as affected by soil content and global radiation. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16: 1307-1318.
- Sahin, O., Burak, T.M., Kadioglu, Y.K., Inal, A., Gunes, A., Pilbeam, D.J. (2012) Influence of chloride and bromate interaction on oxidative stress in carrot plants. *Scientia Horticulturae*, 137: 81-56.

- UNEP (2005) Guidelines for municipal wastewater reuse in the Mediterranean region. UNEP (DEC)/MED/WG. 264/9, United Nations Environment Programme. Mediterranean Action Plan. Atenas, 2005.
- UNEP (2011) Development of performance indicators for the operation and maintenance of wastewater treatment plants and wastewater reuse. United Nations Environment Programme. Mediterranean Action Plan. Grecia, 2011. Disponible en:
http://195.97.36.231/dbases/MEETING_DOCUMENTS/11WG357_Inf9_ENG.pdf (Última consulta: 19 de agosto de 2016).
- UNW-DPC (2013) Proceedings on the UN-Water project “Safe use of wastewater in agriculture”. UN-Water Decade Programme on Capacity Development (UNW-DPC), núm. 11, Bonn, Alemania.
- USDA (1975) *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. U. S. Department of Agriculture Handbook n° 436. U. Washington: S. Government Printing Office, 754-1036.
- USEPA (2004) Guidelines for water reuse. EPA/625/R-04/108. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- USEPA (2012) Guidelines for Water Reuse. EPA/600/R-12/618. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Wegman, R.C., Hamaker, P., der Heer, H. (1983) Bromide-ion balance of a polder district with large-scale use of methyl bromide for soil fumigation. *Food and Chemical Toxicology*, 21 (4): 361-367.
- WHO (2006) *Guidelines for safe use of wastewater, excreta and greywater*. World Health Organization, Geneva, CH.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

2.1. OBJETIVOS

Objetivo principal

El objetivo principal de esta tesis es evaluar la influencia de la composición físico-química del agua regenerada utilizada para riego en agricultura sobre suelos de campos de cultivo y sobre la composición química de elementos minerales en vegetales hortícolas producidos en instalaciones agrarias o en condiciones más controladas en parcelas o microparcelas experimentales.

Para conseguir tal objetivo se deben considerar varios compartimentos ambientales de la Zona Crítica (agua de riego, suelo agrícola y vegetal) y las relaciones entre ellos, por lo que se plantean una serie de objetivos parciales que, desarrollados de forma progresiva, permitan alcanzar, en la medida posible, el objetivo principal.

Objetivos de carácter metodológico

Para llevar a cabo el objetivo general de la tesis fue necesario la puesta a punto y aplicación de metodologías analíticas existentes y el desarrollo de nuevas metodologías para el análisis multielemental de muestras ambientales como aguas, suelos y muestras vegetales. Con el fin de reducir el tiempo de preparación de muestra en el caso del análisis de muestras sólidas, se marcó como uno de los objetivos específicos de la tesis, el desarrollo de metodologías analíticas para el análisis cuantitativo multielemental de muestras vegetales mediante fluorescencia de rayos X con dispersión de energías (EDXRF) y para el estudio cualitativo y semicuantitativo de la distribución multielemental en tejidos vegetales mediante micro fluorescencia de rayos X (μ -XRF).

Objetivos de carácter conceptual

- Comparar la calidad de aguas regeneradas de diferente naturaleza utilizadas para riego desde un punto de vista físico-químico y microbiológico.
- Evaluar los parámetros químico-mineralógicos del suelo que afectan al comportamiento de determinados elementos químicos, en especial elementos potencialmente contaminantes (PTEs), tras el riego con agua regenerada.
- Determinar si existen diferencias significativas en la composición química de elementos minerales en vegetales hortícolas (*Cynara scolymus*, *Daucus carota* y *Raphanus sativus*) en función del tipo de agua de riego.
- Determinar posibles diferencias en la distribución de elementos minerales entre tejidos vegetales, en función del agua de riego aplicada (regenerada y no regenerada).

2.2. ESTRUCTURA

Aparte del capítulo introductorio y la definición de objetivos principales, el trabajo se desarrolla en unidades temáticas que se corresponden con los diferentes capítulos y subdivisiones.

Los aspectos metodológicos y las principales técnicas analítico-experimentales son tratados en el capítulo 3. En el mismo, se describe la preparación previa de las muestras para su análisis en función del parámetro a analizar y la técnica empleada; se indican la instrumentación utilizada y las condiciones analíticas para la determinación de los parámetros analizados en muestras de los diferentes compartimentos ambientales de la Zona Crítica: aguas de riego, suelos agrícolas y vegetales hortícolas. Un aspecto especialmente destacable del capítulo es la inclusión de la puesta a punto y aplicación de metodologías analíticas existentes, pero también el desarrollo de nuevas metodologías para el análisis multielemental de muestras vegetales mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X.

En el capítulo 4 se presenta un estudio de la interacción suelo-agua de riego que se llevó a cabo en experimentos de laboratorio mediante columnas experimentales de gran volumen para comparar las diferencias en la composición química de los lixiviados procedentes del riego con agua regenerada en función de tipos de suelo con características químicas y mineralógicas diferenciadas.

En los capítulos 5 y 6 se estudia la interacción entre tres compartimentos ambientales de la Zona Crítica: agua de riego, suelos agrícolas y vegetales hortícolas. Los estudios contenidos en el capítulo 5 se llevaron a cabo en condiciones de campo, mientras que el estudio del capítulo 6 se realizó en invernadero en condiciones semi-controladas.

Los estudios de campo de la presente tesis doctoral se realizaron en el Parc Agrari del Baix Llobregat, donde se estudiaron varios compartimentos ambientales dentro de la Zona Crítica y las relaciones entre ellos, en cuanto a composición química multielemental. El primer caso de estudio en condiciones de campo se trata en el capítulo 5.3. En este estudio se comparan y se establecen relaciones entre los siguientes compartimentos ambientales: aguas de riego de distintas procedencias (canales de riego tradicionales, agua del acuífero profundo del delta del Llobregat y aguas regeneradas de una EDAR próxima), suelos de los campos agrícolas de varias localidades y uno de los vegetales más característicos de esta zona agrícola cultivados en los campos seleccionados, *Cynara scolymus* (conocida como “Carxofa Prat” o alcachofa de El Prat). En el segundo caso de estudio (apartado 5.4) se seleccionó uno de los campos del estudio anterior, concretamente aquél donde se riega con aguas regeneradas de la corredora de delta del Llobregat, para estudiar más en detalle las relaciones de composición química entre agua de riego- suelo- *Cynara scolymus* (varios tejidos) y, además, composición de los lixiviados.

Por último, en el capítulo 7 se recogen las conclusiones más relevantes de la tesis doctoral.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

3.1. INTRODUCCIÓN

El estudio multidisciplinar de la Zona Crítica implica el análisis de una gran variedad de muestras de distinta naturaleza, relacionadas con cada uno de los subsistemas del medio: masas de agua superficiales y subterráneas, caracterización físico-química del terreno (análisis del suelo y del subsuelo), análisis de componentes bióticos y componentes presentes en la atmósfera. El estudio integrado de los distintos subsistemas del medio, a diferentes escalas, y la multitud de parámetros ambientales posibles a determinar, requieren de multitud de técnicas e instrumentos para el análisis y caracterización de componentes de interés.

Para dichos estudios es importante plantear unos objetivos claros y precisos y determinar el tipo de muestras y parámetros de estudio. En segundo lugar, determinar la zona y escala de trabajo y diseñar el tipo de muestreo, tanto a nivel espacial como temporal, acorde a las necesidades y a las posibilidades técnicas y logísticas.

El transporte, almacenaje y conservación de muestras es también crucial para evitar problemas de contaminación y deterioro de las muestras, así como los protocolos seguidos en los procesos de preparación de muestras y pretratamientos previos al análisis.

El criterio de selección de las técnicas analíticas a utilizar dependerá de los parámetros a analizar y del tipo de muestras problema y de su matriz. El campo de estudio de esta tesis de carácter medioambiental, centra sus bases en la química inorgánica a nivel multielemental, en muestras de agua de riego, suelos de campos agrarios y vegetales hortícolas. Para este tipo de estudios se requiere de una caracterización del medio y monitorización de un elevado número de muestras de distinta naturaleza y de un amplio rango de elementos químicos. Bajo este contexto, es de especial interés la adquisición de datos de medida mediante el uso de técnicas analíticas modernas y computacionales que permitan minimizar el coste de análisis, tanto a nivel económico como temporal, así como obtener el mayor número de datos de manera simultánea.

En este capítulo se describen las metodologías utilizadas en la fase experimental del trabajo de tesis. Se divide en tres secciones principales, cada una de ellas dedicada a un tipo de muestra (aguas, suelos y vegetales). Cada uno de los capítulos posteriores contiene también un apartado específico de material y métodos, en el cual se detallará la zona de estudio, el diseño experimental y de muestreo, los parámetros analizados y el tratamiento estadístico de los datos en cada caso.

3.2. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE AGUA

3.2.1. Muestreo, conservación y preparación de las muestras de agua

Las muestras de agua analizadas fueron: aguas de riego (de pozo, de agua regenerada y de canales superficiales), lixiviados, aguas de depuradora, agua de red y de lluvia.

El muestreo se realizó según necesidades y objetivos para cada estudio (ver apartado de material y métodos en cada capítulo). Para el transporte y conservación de las muestras, así como el acondicionamiento de la muestra previo a los análisis es el mismo en todos

los casos, se siguieron las directrices de la American Public Health Association (APHA, 2005).

Durante el muestreo de agua se midió el pH, la conductividad eléctrica (CE) y la temperatura. Las muestras se almacenaron en recipientes de plástico y se transportaron hasta el laboratorio en nevera portátil (APHA, 2005). En el laboratorio, las muestras se dividieron en alícuotas para realizar los diferentes análisis.

La determinación de parámetros en los que se requiere un equipo de medida más sofisticado, como la cromatografía iónica (CI), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), precisa de muestras filtradas, para eliminar material particulado. Las muestras se filtraron, a su llegada al laboratorio. Para los análisis por ICP-AES e ICP-MS se utilizaron filtros de acetato de celulosa y 0.45µm de tamaño de poro, mientras que para la determinación de iones por CI el tamaño de poro de los filtros fue de 0.22 µm. En caso de no poder efectuar el análisis inmediatamente, las muestras filtradas se almacenaron en congelador a -20°C hasta su análisis.

Los análisis microbiológicos se efectuaron el mismo día del muestreo. Para la determinación de *Escherichia coli* (*E.coli*) las muestras se filtraron con filtros de 0,45 µm de tamaño de poro y para la determinación de bacteriófagos somáticos con filtros de 0.22µm.

3.2.2. Determinación de parámetros físico-químicos generales de calidad de agua

Los análisis de calidad de agua más habituales se efectuaron en el laboratorio de Sanitat Ambiental i Edafologia de la Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació de la Universitat de Barcelona, sobre muestra en estado natural (sin filtrar) antes de transcurrir 24 h desde el muestreo, siguiendo las metodologías para caracterización de agua establecidas por la *American Public Health Association* (APHA) señaladas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros físico-químicos generales de calidad de aguas y métodos analíticos utilizados

Parámetro	Referencia del método analítico
pH	APHA (2005), ref. 4500-H ⁺
Conductividad eléctrica (CE)	APHA (2005), ref. 2510 A
Temperatura (T ^a)	APHA (2005), ref. 2550 B
Sólidos en suspensión (SS)	APHA (2005), ref. 2540 B
Turbidez (T)	APHA (2005), ref.2130 B
Nitrógeno total Kjeldahl (N-NTK)	APHA (2005), ref. 4500 N _{org} B
Nitrógeno amoniacal (N-NH ₄ ⁺)	El destilado se procesó según ref. 4500-NH ₃ C. APHA (2005)
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	APHA (2005), ref. 5220 C

3.2.3. Determinación de aniones mayoritarios mediante cromatografía iónica

A partir de las muestras de agua filtradas a 0.22µm y diluidas en agua (factor de dilución según el valor de conductividad eléctrica) se llevaron a cabo análisis de aniones mayoritarios mediante cromatografía iónica.

Los aniones cloruro (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻) y sulfato (SO₄²⁻) se determinaron mediante el equipo de cromatografía iónica (CI) DIONEX DX 300, con

detector de conductividad eléctrica y supresión electrónica del Departament de Biologia, Sanitat i Medi Ambient de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona. La cuantificación se llevó a cabo mediante el software *Chromeleon* (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA) a partir de las áreas obtenidas en los cromatogramas y las rectas de calibración previas mediante patrones.

Puntualmente se seleccionaron algunas de las muestras de agua para la determinación de bicarbonatos (HCO_3^-) y bromuros (Br^-) y se llevaron a analizar a la Unitat de Medi Ambient dels Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB). Estos dos parámetros se determinaron por cromatografía iónica con un detector de UV marca KONTRON INSTRUMENT. Los análisis se realizaron según protocolos normalizados de trabajo (PNT's) propios, con referencia a la norma EPA 9056. El Sistema informático de adquisición de datos, integración y tratamiento de datos se realizó mediante el software PC INTEGRATION PACK de KONTRON.

Las características de los equipos y las condiciones analíticas se detallan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Equipos de cromatografía iónica, parámetros instrumentales y condiciones de medida

Iones	Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	HCO_3^- , Br^-
Equipo	DIONEX DX 300	KONTRON 465
Pre columna	IonPac AG9-SC 4x50 mm (Dionex)	Información no disponible
Columna	IonPac AG9-SC 4x250 mm (Dionex)	WATERS IC-PAK ANIONS 4,6x150 mm
Fase móvil	2.0 mM Na_2CO_3 /0.75 mM NaHCO_3	H_3BO_3 , $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CH_3CN o $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
Flujo	2 mL/min	2 mL/min
Vol. de inyección	12 μL	200 μL

3.2.4. Determinación de cationes mayoritarios en aguas mediante ICP-AES

La determinación de cationes mayoritarios de las aguas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), a partir de la muestra filtrada a $0.45\mu\text{m}$. El equipo utilizado fue el espectrómetro Varian Liberty (Springvale, Australia) con un nebulizador V-groove del Departament de Química de la Facultat de Ciències de la Universitat de Girona. En la Tabla 3.3 se detallan los parámetros instrumentales y condiciones de medida.

Tabla 3.3. Parámetros instrumentales y condiciones de medida para la determinación de cationes mayoritarios en muestras de agua mediante ICP-AES.

<i>Equipo: Espectrómetro Varian Liberty RL-ICP-AES</i>	
Longitud de onda (nm)	Na: 589.59, K: 769.896, Ca: 317.933, Mg: 279.80
Generador	40 MHz, free running
Potencia RF	1000 W
Tasa de flujo de gas de plasma	12 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Tasa de flujo de gas auxiliar	1.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
Nebulizador	V-groove

3.2.5. Determinación de elementos traza y ultratrazas en aguas mediante ICP-MS

La determinación de elementos traza y ultratrazas en muestras de agua, filtradas a $0.45\mu\text{m}$, se llevó a cabo mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) en los Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona (STR-UdG). El equipo consta de un cuadrupolo equipado con una celda de reacción/colisión octapolo (Agilent 7500c, Agilent Technologies, Tokyo, Japan). En la

Tabla 3.4 se detallan los parámetros instrumentales y condiciones de medida. Para evitar posibles interferencias espectrales, en algunos casos fue necesaria la presurización de la celda de colisiones.

Tabla 3.4. Equipo de ICP-MS, parámetros instrumentales y condiciones de medida para la determinación de elementos traza y ultratrazas en muestras de agua

<i>Equipo</i>	<i>Espectrómetro Agilent 7500c ICP-MS</i>
Potencia	1500 W
Tasa de flujo del gas de plasma	15 L·min ⁻¹
Tasa de flujo del gas nebulizador	1.12 L·min ⁻¹
Cono muestreador	Ni, 1 mm diámetro de apertura
Skimmer cone	Ni, 0.4 mm diámetro de apertura
Nebulizador	Babington
Tiempo de integración por isótopo	0.1 s
Lecturas por replicado	3
Modo de medida de señal	3 puntos por pico
Isótopos monitorizados	²⁷ Al, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁷⁸ Se, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb
Patrón interno	¹⁰³ Rh
<i>Celda de colisiones</i>	
<i>No presurizada</i>	¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb i ²⁰² Hg,
<i>Presurizada con H₂ 3 ml·min⁻¹</i>	⁷⁵ As i ⁷⁸ Se
<i>Presurizada con He 2 ml·min⁻¹</i>	⁵³ Cr, ⁶⁵ Cu, ⁶⁰ Ni

La cuantificación se llevó a cabo mediante métodos de interpolación, a partir de rectas de calibración construidas con patrones multielementales. La preparación de los patrones consistió en adicionar, a agua destilada de calidad Milli-Q, diferentes elementos químicos en concentraciones distintas hasta obtener una calibración que cubriese el rango de concentraciones de las muestras problema para su interpolación.

Para comprobar la calidad analítica de los resultados obtenidos, se realizaron varias mediciones de un material certificado de referencia (de ahora en adelante CRM, de las siglas en inglés: *Certificate Reference Material*) de agua de lago. El CRM utilizado fue el *TMDA 46.2 Lake Ontario Water* de la *CCIW (Canada Centre for Inland Waters National Laboratory for Environmental Testing Burlington, Ontario, Canadá)*. En la Tabla 3.5 se muestra el valor promedio y desviación estándar (SD) de las concentraciones de los elementos químicos analizados, obtenidos con el método utilizado, junto con los valores del patrón certificado.

3.2.6. Análisis microbiológicos de las aguas de riego

Se llevaron a cabo análisis microbiológicos de *Escherichia coli* (*E. coli*) y bacteriófagos somáticos en algunas muestras de aguas. Los análisis microbiológicos se efectuaron antes de transcurrir 24 h desde el muestreo, siguiendo los métodos oficiales de referencia señalados en la Tabla 3.6.

Para la determinación de bacteriófagos somáticos las muestras se filtraron mediante un filtro de membrana de 0.22µm de tamaño de poro y para la determinación de *E.coli* mediante un filtro de membrana de 0.45µm.

Tabla 3.5. Valores de concentraciones medias obtenidas experimentalmente para el material certificado de referencia CRM TMDA 46.2 Lake Ontario Water (Canada Centre for Inland Waters National Laboratory for Environmental Testing Burlington, Ontario, Canada), junto con el valor certificado.

	Experimental ICPMS	SD	Certificado	SD
Cr	299.5	0.4	290	19.6
Mn	298	4	299.5	21.5
Fe	305	1	306	27.4
Co	257	1	254	17.6
Ni	267	3	263	19.3
Cu	279	1	275	23.3
Zn	334	4	310	27.7
As	166	1	162	15.4
Se	158	1	155	18.3
Sr	660	10	641	46.5
Ag	17.0	0.9	13	
Cd	284	5	266	21.3
Sb	134	3	128	12.2
Hg	0.4	0.1	n.a.	
Pb	320	20	288	25.2

Los valores representan la concentración media para cada elemento, expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. $N_{\text{experimental}}=5$ (siendo N= número de mediciones efectuadas). SD= desviación estándar.

Tabla 3.6. Métodos analíticos para la determinación de parámetros microbiológicos en muestras de agua

Parámetro	Referencia del método analítico
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	APHA (2005), ref. 9222-D Filtración por membrana. Medio de cultivo Difco, m-coliBlue24 (Medio aceptado por la EPA, 40 CFR, 141-143, vol.64, n°230) ChromID™ Coli (COLI ID-F) BioMérieux
Bacteriófagos somáticos	ISO/DIS 10705-2 (2000) Cepa huésped: WG5- <i>E. coli</i> CN (ATCC 700078)

3.3. METODOLOGÍAS PARA EL ESTUDIO DE SUELOS

El estudio del suelo de la Zona Crítica puede abordarse desde escalas de trabajo diversas para caracterizar el medio de la manera más completa posible. A escala de campo, existen técnicas no destructivas de caracterización del suelo y el subsuelo basadas en la prospección geofísica. Estas técnicas permiten detectar heterogeneidades del terreno, tanto en profundidad como lateralmente, basadas en las propiedades físicas (litología, presencia de agua en el subsuelo, profundidad del nivel freático, influencia de las raíces de los vegetales, etc.). Por lo tanto, pueden ser útiles como primera aproximación y ayudar a la planificación de la campaña del muestreo de suelos.

3.3.1. Técnicas de prospección geofísica para el estudio del suelo y el subsuelo

Tomografía de resistividad eléctrica (TRE)

La *tomografía de resistividad eléctrica (TRE)* es un método de prospección geofísica que consiste en generar un campo eléctrico mediante dos tomas de tierra puntual, electrodos de emisión o de corriente (C) a través de los cuales se inyecta en el terreno una corriente eléctrica continua de intensidad I. Entre otros dos puntos del terreno, se miden las diferencias de potencial que se han generado con ayuda de dos electrodos de medida o de potencial (P). Todos ellos se clavan en el suelo a una distancia constante y se unen entre sí mediante un cable conectado a un ordenador (Figura 3.1). A través de un programa de control, la unidad central va realizando medidas de resistividad aparente

para pares de electrodos consecutivos, realizando todas las combinaciones de pares posibles.



Figura 3.1. Instrumentación para la adquisición de perfiles de tomografía de resistividad eléctrica (TRE).

Las disposiciones de electrodos pueden ser múltiples. Para los perfiles realizados en los estudios de la presente tesis se usó el dispositivo *Wenner-Schlumberger*, que consiste en una modificación del dispositivo *Schlumberger* manteniendo un espaciado constante, donde las distancias entre los electrodos de potencial y de corriente son proporcionales a la distancia entre los electrodos de potencial (Figura 3.2).

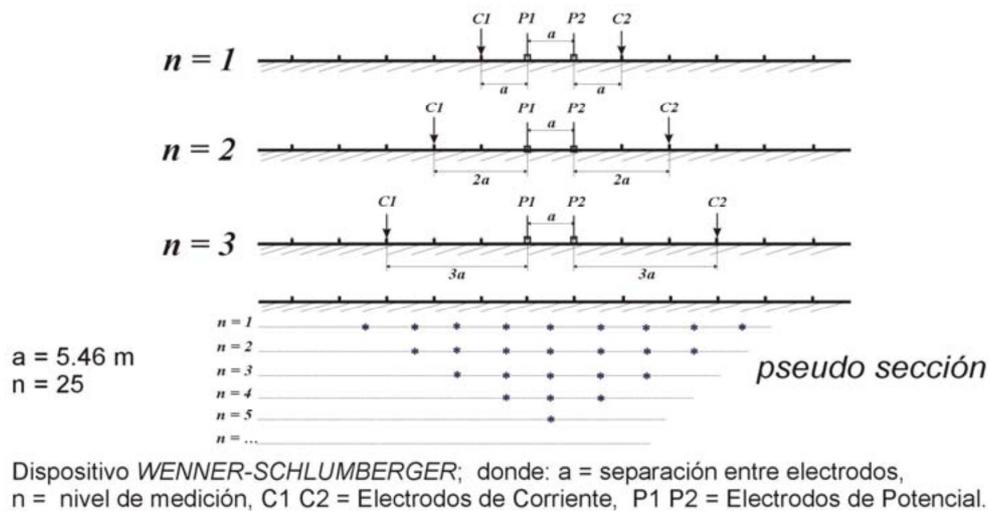


Figura 3.2. Dispositivo *Wenner-Schlumberger*. Extraído de López- Hidalgo (2007).

La adquisición de los datos de los perfiles se efectuó mediante un resistímetro de 48 canales modelo *SYSCAL PRO* de la marca *IRIS INSTRUMENTS* (www.iris-instruments.com) (Figura 3.1) provisto de: 48 electrodos, un cable RS-232 m de conexión a ordenador y dos cables de conexión a electrodos de tipo sísmico de 12.5 m de longitud cada uno. Para definir la secuencia de adquisición de datos de los perfiles longitudinales se ha usado el *software* ELECTRE PRO y el dispositivo *Wenner-Schlumberger*, con una separación entre electrodos de 0.5 m, con lo que se obtiene una profundidad máxima de investigación de: $25/5 = 5$ m.

Una vez obtenidos los valores de resistividad aparente en campo, dado que esta propiedad eléctrica es función del espesor de las capas y de su resistividad real, es necesario efectuar un procesamiento de los datos para obtener la resistividad real, que se representará mediante perfiles geoléctricos, también llamadas secciones geoelectricas. Los perfiles de resistividad eléctrica se obtienen mediante un modelo de inversión matemática que ajusta de manera iterativa un modelo teórico al perfil de resistividad aparente de campo, hasta que alcanza un error mínimo de ajuste (RMS) (Loke y Barker, 1996). El programa utilizado para el modelo de inversión de resistividad aparente a resistividad real fue el RES2DINV (Loke, 2003).

3.3.2. Muestreo y preparación de muestras para análisis físico-químicos de suelos

Los procedimientos de muestreo de suelos deben adaptarse al grado de heterogeneidad o variabilidad existentes y se realizarán en función de los objetivos planteados. Existen multitud de técnicas de muestreo, aunque de entrada es útil identificar si las condiciones de campo son uniformes o no uniformes (James y Wells, 1990).

La época en que se muestrearon los suelos dependió de los objetivos de estudio. En la mayoría de los estudios el objetivo no fue realizar una monitorización continua, sino evaluar el estado general del suelo. Para este propósito la época no es limitante (Diab, 1991), aunque la mayoría de los autores (Danés y Teixidor, 1983; López y Miñano, 1988 y Soltner, 1990) sugieren muestrear el suelo después de la cosecha y antes de enterrar los restos de cultivo y abonar (Saña *et. al.*, 1996).

Por lo tanto, la descripción del muestreo de suelos no se puede generalizar y se detallará en el apartado de material y métodos de cada capítulo, ya que es función del objetivo de cada estudio en particular.

Como norma general, antes de recoger la muestra de suelo se retiró la cubierta vegetal, de acuerdo con los criterios de diversos autores como Danés y Teixidor (1983), Gagnard *et al.* (1988) o Van Reeuwijk (2002). Para la toma de muestras de suelo en profundidad se utilizó una sonda Eijkelkamp ® (tipo “hand auger”) y se tomaron muestras a diferentes intervalos de profundidad, normalmente cada 10 cm. Cada muestra de suelo se transportó del campo al laboratorio en una bolsa de plástico hermética individual de tipo zip-block debidamente etiquetada.

Una vez en el laboratorio, las muestras de suelo se separaron en alícuotas y se emplearon distintos procedimientos de preparación de la muestra en función del parámetro a determinar. En la Figura 3.3 se muestra un cuadro resumen de los parámetros de suelos analizados, las fracciones granulométricas utilizadas para cada uno de ellos, los procedimientos de tratamiento y preparación de la muestra y las técnicas de análisis utilizadas.

3.3.3. Caracterización edafológica de los suelos

La fracción comúnmente utilizada para los análisis de suelos a nivel edafológico y agronómico es la fracción inferior a 2 mm de tamaño de partícula, ya que corresponde a la fracción más influyente en los procesos biogeoquímicos que acontecen en el suelo (MAPA, 1994).

Metodología de análisis de suelos

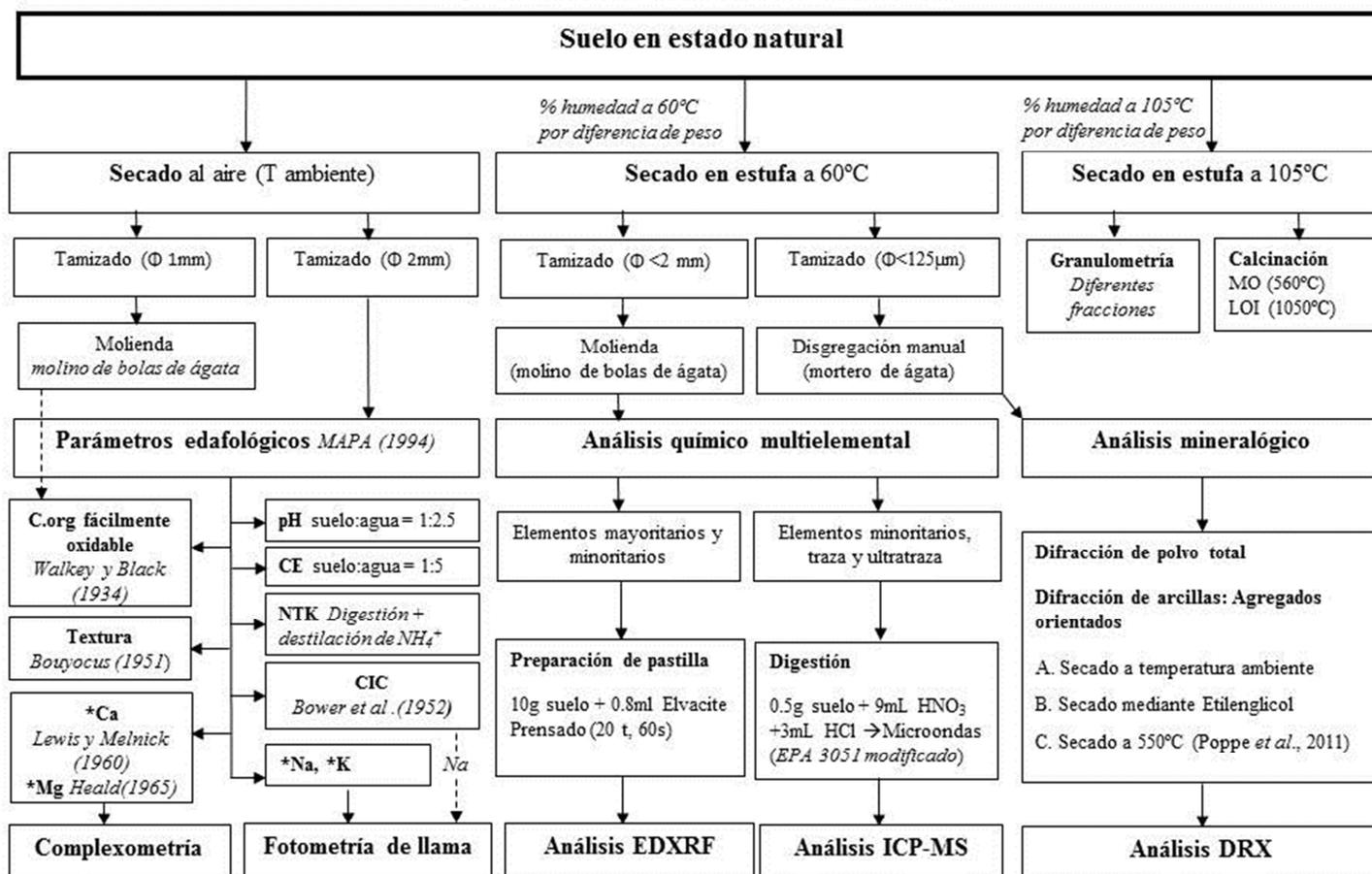


Figura 3.3. Procedimiento seguido en la preparación de las muestras de suelo para la determinación de parámetros químicos y edafológicos, métodos y técnicas analíticas usadas para su determinación.

Las propiedades físico-químicas de los suelos se caracterizaron siguiendo los procedimientos descritos en la guía de Métodos Oficiales de Análisis (MAPA, 1994) y usados también en la elaboración del mapa de suelos de Catalunya (IGC, 2012) del *Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya* (ICGC). En la Tabla 3.7 se muestran los parámetros analizados y las referencias de los métodos empleados para su análisis.

Tabla 3.7. Parámetros analizados en muestras de suelos y referencias de los métodos empleados para su análisis.

Parámetro	Método de referencia	
Humedad	Chapman <i>et al.</i> (1961), Gardner (1965)	
Materia orgánica (MO)	Ball (1964)	
Distribución del tamaño de partícula	USDA (1975)	
Textura	Bouyocous (1951)	
pH actual	Chapman <i>et al.</i> (1961)	
pH potencial	Chapman <i>et al.</i> (1961)	
CE	Bower <i>et al.</i> (1965)	
N-NTK	Bremner (1960)	
C orgánico fácilmente oxidable	Walkley y Black (1934)	
CIC	Bower <i>et al.</i> (1952)	
Na disponible	Extracción AcNH ₄ 1N (Knudsen <i>et al.</i> , 1982)	Fotometría de llama
K disponible		Lewis y Melnik (1960)
Ca disponible		Heald (1965)
Mg disponible		

LOI (*loss on ignition*: pérdida al fuego), CE: conductividad eléctrica, N-NTK: Nitrogeno total Kjeldhal, CIC: capacidad de intercambio catiónico

3.3.4. Determinación multielemental de elementos mayoritarios y minoritarios en suelos mediante EDXRF

El análisis químico multielemental de los elementos mayoritarios y algunos minoritarios de las muestras de suelos se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF).

Previo al análisis de las muestras, se desarrolló un modelo de medida para análisis de suelos. En primer lugar, se prepararon una serie de pastillas a partir de CRMs, similares a las muestras problema. Se determinaron las mejores condiciones de medida para cada elemento químico de interés mediante las pastillas de CRMs preparadas y, finalmente, se construyeron rectas de calibración a partir de la intensidad neta de los picos característicos de cada elemento para cada CRM. Además, se determinaron los límites de detección para cada elemento y se seleccionaron CRMs para validar el método de medida.

Las condiciones analíticas óptimas determinadas para cada elemento se utilizaron en las mediciones de los suelos problema. La cuantificación multielemental de las muestras se llevó a cabo mediante un modelo basado en rectas de calibración (concentración de un elemento químico en función de la intensidad neta del pico característico (keV) creado con el software SPECRA^{EDX}).

Materiales de referencia certificados (CRMs)

Para la realización de las rectas de calibrado se utilizaron los materiales certificados de referencia (CRMs) mostrados en la Tabla 3.8. Para su medición y análisis mediante

técnicas de XRF, dichos materiales se prepararon en forma de pastilla por prensado (pressed powder pellets).

Tabla 3.8. Lista de materiales de referencia utilizados para la construcción de las rectas de calibración de suelos para EDXRF

Código CRM	Tipo	Proveedor
DR-N	Diorite	ANRT
FK-N	K-Feldspar	ANRT
GS-N	Granite	ANRT
UB-N	Serpentinite	ANRT
LKSD-1	Lake Sediment	CCRMP
LKSD-2	Lake Sediment	CCRMP
LKSD-3	Lake Sediment	CCRMP
LKSD-4	Lake Sediment	CCRMP
SO-1	Soil	CCRMP
SO-2	Soil	CCRMP
SO-3	Soil	CCRMP
SO-4	Soil	CCRMP
STSD-1	Stream Sediment	CCRMP
STSD-2	Stream Sediment	CCRMP
STSD-3	Stream Sediment	CCRMP
STSD-4	Stream Sediment	CCRMP
BR	Basalt	CRPG
AC-E	Granite	IWG-GIT
AL-I	Albite	IWG-GIT
AN-G	Anorthosite	IWG-GIT
MA-N	Granite	IWG-GIT
PM-S	Microgabbro	IWG-GIT
WS-E	Dolerite	IWG-GIT
NBS4355	Peruvian Soil	NBS-NIST
NIST1633b	Fly ash	NIST
AGV-1	Andesite	USGS
BHVO-2	Basalt	USGS
GSP-2	Granodiorite	USGS
QLO-1	Quartz Latite	USGS
RGM-1	Rhyolite	USGS
STM-1	Syenite	USGS
DC61102	Potassium Feldspar	NCS
DC73309	Stream Sediment	NCS
DC73310	Stream Sediment	NCS
DC70311	Tibet Sediment	NCS
DC70317	Tibet Sediment	NCS
DC73308	Stream Sediment	NCS
PACS-2	Marine Sediment	NRCC
DC73303	Basalt Rock	NCS
DC73374	Stream Sediment	NCS
JMS-2	Marine Sediment	GSJ

Preparación de muestras problema

Para la preparación de las muestras de suelo se cogieron alícuotas de la fracción de suelo de un diámetro de partícula inferior a 2 mm ($\Phi < 2$ mm). Cada alícuota de suelo se secó en estufa a una temperatura de 60°C hasta peso constante (aproximadamente durante 48h de media, dependiendo de la humedad inicial de la muestra). Una vez alcanzado el peso estable se colocó en desecador. Seguidamente, se molturó cada muestra de suelo para reducir el tamaño de partícula y obtener una muestra lo más homogénea posible. Para evitar contaminación de la muestra, se empleó un molino de

bolas de ágata (Planetary micro mill, Pulverisette 7, Fritsch GmbH, Alemania). Los tiempos de molturación fueron entre 5 y 10 minutos. Las muestras problema, secas y pulverizadas, se prensaron siguiendo el mismo procedimiento que los CRMs.

Preparación de pastillas de CRMs y muestras problema

Para la preparación de los CRMs y muestras problema se pesaron 10g de material en balanza de precisión (± 0.001 g) y se añadieron 0.8 g de Elvacite (metil-metacrilato, previamente disuelto en acetona), que actúa como agente aglutinante, y se homogeneizó conjuntamente en mortero de ágata. Tras la evaporación de la acetona, la mezcla resultante se prensó a una presión de 20 T durante 60 s en la prensa hidráulica, obteniendo una pastilla de 40 mm de diámetro.

Instrumentación utilizada para el análisis con EDXRF

Las pastillas de suelo (tanto CRMs como muestras problema) se analizaron usando un espectrómetro de sobremesa de fluorescencia de rayos X por dispersión de energías modelo S2 Ranger LE (Bruker AXS, GmbH, Alemania). El espectrómetro dispone de un tubo de rayos X con ánodo de paladio (Pd) de 50 W de potencia máxima de trabajo, y un detector de silicio XFLASHTM (SDD) con una resolución inferior a 129 eV para la línea espectral Mn-K α 1. El instrumento está equipado también con nueve filtros primarios, los cuales se pueden seleccionar para mejorar las condiciones de medida óptimas, en función del elemento químico a determinar.

Selección de las condiciones experimentales

Las pastillas (CRM y muestras problema) se analizaron en atmósfera de vacío a diferentes condiciones de excitación, en función del voltaje (V), de la intensidad de corriente (I) y del tipo de material y grosor del filtro primario utilizado. En la Tabla 3.9 se muestran las mejores condiciones analíticas para cada elemento químico determinado. Se realizaron mediciones a diferentes tiempos de medida para cada una de las condiciones. El tiempo total de adquisición de los espectros fue de 600 s (en función de la relación entre tiempo de adquisición y sensibilidad).

Tabla 3.9. Condiciones analíticas para la determinación multielemental en muestras de suelo mediante EDXRF

Elemento químico	Línea de RX característica	V(kV)	I (μ A)	Filtro primario
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl	K α ₁	20	200	ninguno
K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr	K α ₁	40	500	Al 500 μ m
Sn	K α ₁	50	1000	Cu 250 μ m
Pb	L α ₁	40	500	Al 500 μ m

Límites de detección y coeficientes de regresión de las rectas de calibración

El límite de detección (LOD, limit of detection) se define como el valor mínimo detectable de un analito, expresado en unidades de concentración, a partir de la señal específica para dicho analito suministrada por un instrumento bajo unas condiciones analíticas determinadas, con un nivel de confianza del 95% (Van Grieken, 1993) y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$LOD_i = (3C_i\sqrt{B})/I_i \quad [ec.3.1]$$

C_i: concentración del elemento
 B_i: área correspondiente al fondo
 I_i: área neta del pico de la línea analítica del elemento

En la Tabla 3.10 pueden consultarse los límites de detección para cada elemento, junto con el rango de concentraciones y el coeficiente de regresión de las rectas de calibración (R²). Los resultados obtenidos de R² muestran que existe una relación lineal muy buena para los rangos de concentraciones de los elementos estudiados, la mayoría con R²<0.99, que en sentido estricto se considera el valor mínimo para el análisis cuantitativo. Tal coeficiente es inferior para el caso de los elementos de bajo número atómico (Na, Mg, Al) debido a la baja energía de excitación, y para elementos traza y ultratrazas como el As, Sn y Pb.

Tabla 3.10. Rectas de calibración y límites de detección del método usado para el análisis de suelos con EDXRF

Elemento	LOD	Línea	N	Rango	R ²
<i>Mayoritarios</i>	(%)			(%)	
Na ₂ O	0.02	Kα1	41	0.04-10.59	0.961
MgO	0.009	Kα1	40	0.01-13.28	0.974
Al ₂ O ₃	0.04	Kα1	42	2.84-29.80	0.941
SiO ₂	0.05	Kα1	39	33.72-76.25	0.963
P ₂ O ₅	0.005	Kα1	36	0.01-1.39	0.982
S	0.0004	Kα1	36	0.003-1.57	0.991
Cl	0.0004	Kα1	24	0.002-3.00	1
K ₂ O	0.01	Kα1	43	0.02-12.81	0.997
CaO	0.02	Kα1	42	0.11-20.71	0.994
TiO ₂	0.004	Kα1	42	0.01-2.73	0.997
MnO	0.005	Kα1	41	0.004-2.26	0.998
Fe ₂ O ₃	0.004	Kα1	40	0.07-13.40	0.995
<i>Minoritarios y traza</i>	(mg·kg ⁻¹)			(mg·kg ⁻¹)	
Cr	10	Kα1	41	10 -2300	0.998
Ni	3	Kα1	39	3 -2000	1
Cu	3	Kα1	41	3-5000	1
Zn	2	Kα1	40	6-797	0.998
As	10	Kα1	39	10-512	0.987
Br	1	Kα1	21	1-40	0.992
Rb	1	Kα1	40	1-3600	1
Sr	2	Kα1	41	3-1370	0.999
Sn	5	Kα1	37	5-900	0.982
Pb	2	Lα1	32	7-636	0.973

N: número de CRMs; Rango: rango de concentraciones de los CRMs; R²: coeficiente de regresión de la recta de calibración. Correcciones de efectos de absorción: Fixed alphas (modelo de intensidad).

Análisis y cuantificación multielemental por EDXRF en muestras de suelo

Las pastillas de las muestras de suelo se analizaron con el modelo de medida creado previamente a partir de los CRMs, bajo las mismas condiciones analíticas descritas en la Tabla 3.9. La cuantificación multielemental de las muestras problema se determinó a partir del modelo de cuantificación creado previamente, basado en la interpolación del valor de la intensidad neta de los picos sobre las rectas de calibración (concentración del elemento químico en función de la intensidad neta del pico característico (keV)).

3.3.5. Determinación de fases minerales mediante difracción de rayos X (DRX)

La determinación cualitativa y semi cuantitativa de las fases minerales de las muestras de suelo se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Se realizaron análisis de la muestra en polvo (en fracción de diámetro inferior a 125 μm) y análisis específicos para la determinación de arcillas.

Preparación de muestras

Determinación de fases minerales de la muestra de suelo en polvo

Las muestras de suelo se secaron en estufa a 60°C hasta peso constante, se desagregaron suavemente en mortero de ágata manual, se tamizaron por un tamiz de malla de 125 μm y se prepararon como muestra en polvo cristalino.

Determinación de fases minerales de la fracción arcilla

Se preparó un extracto de unos gramos de arcilla en agua, dentro de un tubo de ensayo. Se agitó el tubo, se pipeteó el extracto y se depositó en portaobjetos de vidrio (Poppe, 2011). Se dejó reposar hasta que el agua se evaporó y quedó solamente la fase arcillosa, obteniendo, así, los agregados orientados normales (OAN). Después de ser analizado, se introdujo la misma muestra en desecador con ethylen-glycon durante 72 horas y fueron analizadas nuevamente.

Instrumentación utilizada para el análisis de difracción de rayos X

Los análisis mineralógicos de los suelos, tanto en muestra total como de la fracción de arcilla, se llevaron a cabo mediante difracción de rayos X (DRX). Se usó un difractómetro del modelo D2-Phaser (Bruker/AXS GmbH) equipado con tubo de cobre, goniómetro de precisión (hasta 0.002°), una rendija de divergencia principal de 0.6°, antiscatter de 1 mm sobre la muestra, una ventana secundaria de 3mm y una rendija soller de 2.5° ante el detector de ventana variable (modelo LinxEye).

Condiciones experimentales de análisis

Los difractogramas de muestra total se adquirieron con una resolución de 0.02°/paso, en un rango angular (2-Theta) comprendido entre 4° y 70° y tiempo de adquisición de 0.5 s/paso.

Para los minerales de las arcillas, los análisis se efectuaron usando los agregados orientados secados al aire (OAN) y los agregados orientados tratados con ethylen-glycol (OAG).

Para identificar los minerales de las arcillas, los análisis se realizaron en el rango angular (2-Theta) entre 2° y 30°, a 1s/paso.

Evaluación de difractogramas

La evaluación cualitativa de los difractogramas de DRX y la identificación de fases se realizó mediante el paquete *Diffraction software package* (Bruker/AXS, Germany) y la base

de datos PDF (*Powder Diffraction File*) del *International Center for Diffraction Data, ICDD*, Newton Square, PA, USA.

3.3.6. Determinación multielemental de elementos traza y ultratrazas en suelos mediante ICP-MS

La determinación multielemental de elementos traza y ultratrazas en suelos se llevó a cabo mediante ICP-MS en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Preparación de muestras de suelo

Las muestras de suelo fueron tamizadas y se eliminó la fracción de diámetro superior a 2 mm. A continuación se secaron en estufa a 60°C y se molturaron en molino de bolas de ágata del mismo modo que para el análisis de suelos mediante EDXRF, descrito en el subapartado de “preparación de muestras” del apartado 3.3.5.

Digestión ácida de suelos

La muestra de suelo pulverizada y homogeneizada se preparó para su ataque ácido siguiendo el método de la *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) 3051A Method (EPA, 2007) ligeramente modificado. Se pesaron 0.5 g (en balanza analítica de precisión de ± 0.0001 g) y se introdujeron en un frasco de teflón para microondas, al cual se adicionaron 9 ml de HNO₃ (69% Merk, Tracepur) y 3 ml de HCl (36%, Merck, Tracepur). El microondas utilizado fue el modelo Multiwave 3000 de Anton Para (Graz, Austria) equipado con un rotor de 8XF100 con frascos de digestión de teflón (politetrafluoroetileno, PTFE) de 100 mL. La modificación del método con el microondas mencionado y tipos de muestras similares fue previamente optimizado en un trabajos anteriores (Carrero *et al.*, 2003) realizados en el mismo departamento donde se llevó a cabo la experimentación.

Con el fin de verificar la exactitud y repetitividad del método, en cada tanda de digestión se introdujeron dos materiales certificados de referencia: SRM 2711 (Montana soil, NIST, 2003) y ERM-CC141 (Loam Soil, 2010). Cada muestra se digirió por triplicado y en cada tanda de digestión se introdujo un blanco el cual sirvió para calcular los límites de detección. Tras la digestión y enfriamiento de los frascos de digestión, los extractos se filtraron con filtro de membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.45 μ m de tamaño de poro (Millipore Millex-HV) bajo campana de extracción y se diluyeron hasta conseguir una concentración inferior a 1% de HNO₃. Los extractos se conservaron en frigorífico a 4°C hasta su análisis.

Características instrumentales y condiciones experimentales

El equipo utilizado para el análisis de suelos fue el ICP-MS Perkin-Elmer modelo SCIEX ELAN 9000 (Toronto, Canadá), instalado dentro de una sala limpia de clase 100 en el Departamento de Química analítica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). En la Tabla 3.11 se detallan los parámetros instrumentales del ICP-MS y condiciones de medida experimentales, así como las masas características seleccionadas para cada elemento.

Los análisis se llevaron a cabo mediante el software ELAN 3.2 de Perkin-Elmer. En cada tanda de medida con ICP-MS se analizaron los patrones correspondientes para el calibrado, varios CRM y blancos en posiciones intercaladas, además de las muestras digeridas por triplicado y diluidas convenientemente.

Tabla 3.11. Equipo, parámetros instrumentales y condiciones de medida para la determinación de elementos minoritarios y traza en muestras de suelo

Equipo ICP-MS	Perkin-Elmer modelo SCIEX ELAN 9000
Potencia radiofrecuencia	1000 W
Tasa de flujo del gas de plasma	15 L·min ⁻¹
Tasa de flujo del gas auxiliar	1.2 L·min ⁻¹
Tasa de flujo del gas nebulizador	0.9 L·min ⁻¹
Flujo de muestra	1 L·min ⁻¹
Tiempo de integración por isótopo	0.1 s
Lecturas por replicado	3
Modo de medida de señal	3 puntos por pico
Isótopos monitorizados	⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁷⁸ Se, ⁹⁸ Mo, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹²⁰ Sn, ¹²¹ Sb, ¹³⁷ Ba, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb
Patrón interno	Solución de 10 µg·L ⁻¹ Be, Sc, In, Re, Bi

Validación de la metodología analítica

En la Tabla 3.12 se muestran los valores de concentraciones de cada elemento analizado en el CRM Loam Soil ERM-CC141 determinadas según la metodología experimental descrita, junto con los valores certificados y los porcentajes de recuperación calculados a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = 100 \frac{\text{Media Experimental}}{\text{Valor Certificado}} \quad [\text{ec.3.2}]$$

Los límites de detección de los elementos analizados en las muestras de suelo varían entre 0.0004 y 0.9 mg·kg⁻¹, según el elemento considerado. Los valores obtenidos de los cálculos de los límites de detección se pueden consultar en la Tabla A3.1 de anexos.

Tabla 3.12. Valores de concentraciones certificados del CRM ERM-CC141 LOAM SOIL, valores de concentraciones obtenidos experimentalmente y porcentaje de recuperación.

Elemento	Certificado	Experimental	% Recuperación
Cr	31 ±4	22 4	72
Mn	387 ±17	337 52	87
Co	7.9 ±0.9	6.0 0.7	75
Ni	21.9 ±1.6	17.8 2.5	81
Cu	12.4 ±0.9	9.5 1.2	76
Zn	50 ±4	56 4	112
As	7.5 ±1.4	7.7 0.5	102
Cd	0.25 ±0.04	0.26 0.03	104
Hg	0.08 ±0.01	0.04 0.04	50
Pb	32.2 ±1.4	31.0 0.4	96

Valores de concentraciones en mg·kg⁻¹ n=5 (n: nº mediciones)

3.4. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS VEGETALES

3.4.1. Muestreo y transporte de muestras vegetales

El muestreo de los vegetales se llevó a cabo según el tipo de estudio y se detallará en la sección de material y métodos de cada capítulo. Para evitar contaminación de las muestras, éstas se transportaron en bolsas de polietileno hasta el laboratorio en la mayor brevedad posible.

3.4.2. Preparación de muestras y conservación de muestras vegetales

Las muestras vegetales se separaron por partes (raíz, hoja, tallo, flor, fruto, etc.) según el tipo de planta. Se lavaron con agua de red para eliminar los restos de tierra y material superficial adherido a las plantas y, seguidamente, con agua destilada. A continuación, se procedió al secado de las muestras.

Tipo de secado

Se realizaron pruebas de secado para los distintos tipos de muestra empleando dos metodologías distintas, secado en estufa y secado mediante liofilización.

Secado en estufa

Consistió en el secado de la muestra en estufa a 40°C hasta peso constante. Normalmente fue suficiente un tiempo de 24h. La metodología más recomendada es un primer escurrido del lavado de la muestra a temperatura ambiente y posteriormente introducir las muestras en estufa. Es un método rápido y efectivo para el secado de tejidos vegetales tales como hojas o tallos, así como para la flor (parte comestible) de *Cynara scolymus*. Sin embargo, para el secado de muestras de raíces comestibles (como por ejemplo *Daucus carota* o *Raphanus sativus*) este procedimiento da como resultado un endurecimiento importante de la muestra que dificulta la pulverización posterior y se recomienda el secado mediante liofilización.

Secado mediante liofilización

Las muestras, recién lavadas, se trocearon con una hoja de bisturí de acero inoxidable y se almacenaron en recipientes de plástico en ultracongelador, a una temperatura de -85°C, durante un mínimo de 24h. Posteriormente, las muestras se liofilizaron a una temperatura de -40°C y presión inferior a 0.1 mbar con el liofilizador Crydos Telsar®. Este proceso tarda entre 48 y 72 horas, en función, principalmente, de la cantidad de muestra, del tipo y de su contenido en agua.

Tipo de molienda

Para reducir el tamaño de partícula, las muestras vegetales secas se pulverizaron según las características de la muestra. Para tejidos vegetales tales como hojas, tallos o flor de *Cynara scolymus* se empleó el molino de bola de ágata Planetary micro mill, Pulverisette 7, Fritsch GmbH, Germany entre 2 y 10 minutos, en función del tipo de muestra. Las raíces de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* se pulverizaron mediante un

mortero de ágata manual, ya que mecánicamente se produce una compactación de la muestra en la bola del molino. El resultado óptimo para la homogeneización y reducción máxima del tamaño de partícula en raíces de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* se consigue mediante liofilización y molienda manual.

3.4.3. Determinación multielemental de elementos mayoritarios y minoritarios en vegetales mediante EDXRF

La determinación de elementos mayoritarios, y algunos minoritarios de las muestras vegetales, se llevó a cabo mediante análisis químico multielemental por fluorescencia de rayos X mediante dispersión de energías (EDXRF).

Previo al análisis de las muestras, se realizó un modelo de calibración empírica multielemental para análisis de vegetales, siguiendo el mismo procedimiento que para el análisis de suelos explicado en el apartado 3.3.4, utilizando CRMs de matriz vegetal.

Materiales de referencia certificados (CRMs)

Para la calibración del método, se usaron varios materiales certificados de referencia (CRMs) de características físicas y químicas distintas, para así asegurar la aplicabilidad del método de EDXRF desarrollado para diferentes matices vegetales. En la Tabla 3.13 se puede consultar la lista de materiales de referencia utilizados para las rectas de calibración.

Tabla 3.13. Lista de materiales de referencia utilizado para la construcción de las rectas de calibración de vegetales para EDXRF

CRM	Tipo	Proveedor
ZC73011	Soy bean	NCS, China
ZC73012	Cabbage	NCS, China
ZC73013	Spinach	NCS, China
ZC73032	Celery	NCS, China
ZC73033	Sacallion	NCS, China
ZC73036	Green tea	NCS, China
ZC73348	Bush branches and leaves	NCS, China
DC73349	Bush branches and leaves	NCS, China
DC73350	Leaves og poplar	NCS, China
DC73351	Tea	NCS, China
NMIJ7405A	Seaweed	NIMIJ, Japón
TL-1	Tea leaves	INCT, Polonia
PVTL-6	Polish Virginia Tobacco leaves	INCT, Polonia
OBTL-5	Oriental Basma Tobacco leaves	INCT, Polonia

Preparación de muestras y CRMs para análisis de EDXRF

Se pesaron 5 g de muestra vegetal (tanto para CRMs como para las muestras problema secas y pulverizadas) y, sin necesidad de añadir ningún producto aglutinante, se prensaron en una prensa hidráulica a 10 toneladas de presión durante 60 segundos, obteniendo una pastilla de 40 mm de diámetro.

Instrumentación utilizada para el análisis con EDXRF

El equipo utilizado para el análisis de pastillas vegetales con EDXRF fue el mismo que para el análisis de los suelos, descrito en el apartado 3.3.4.

Selección de las condiciones experimentales

En la Tabla 3.14 se muestran las mejores condiciones analíticas para cada elemento químico determinado. Para elementos de menor número atómico (Na-Cl) las condiciones de medida óptimas fueron de un voltaje de emisión de rayos X de 20 kV y una intensidad de corriente de 0.171 mA. Es el método más efectivo para los elementos con energía de emisión de $K\alpha < 3\text{keV}$. Para elementos de mayor número atómico, las mejores condiciones fueron a 40kV, 0.349 mA y el uso de un filtro primario de Al de 500 μm de grosor. Para ambas situaciones, las mediciones se efectuaron en condiciones de vacío y a 200 s.

Tabla 3.14. Condiciones analíticas para el análisis de vegetal por EDXRF en muestra total

Equipo EDXRF (S2 RANGER, Bruker AXS)	
Tiempo de análisis total	400 s (200 s/ por condición analítica)
Modo de medida	Vacío
<u>Líneas analíticas</u>	
$K\alpha$	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr
$L\alpha$	Pb
<u>Condiciones de medida analítica</u>	
1: 20kV, 0.171 mA, no filtro primario	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl
2: 40 kV, 0.349 mA, filtro 500 μm Al	K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb
Correcciones de efectos de absorción	Fixed alphas (modelo de intensidad)

Tiempo de adquisición de espectros

Se realizaron mediciones a diferentes tiempos de medida para cada una de las condiciones. El tiempo óptimo de adquisición de los espectros para cada una de las condiciones de medida fue de 200 s (en total, 400 s). El tiempo de adquisición de espectros se escogió llegando a un compromiso entre la incertidumbre de las cuentas estadísticas del sistema de XRF y el tiempo total de análisis. A modo de ejemplo, en la Figura 3.4 se muestran los espectros obtenidos del análisis del CRM OBTL-5 para las dos condiciones experimentales descritas previamente.

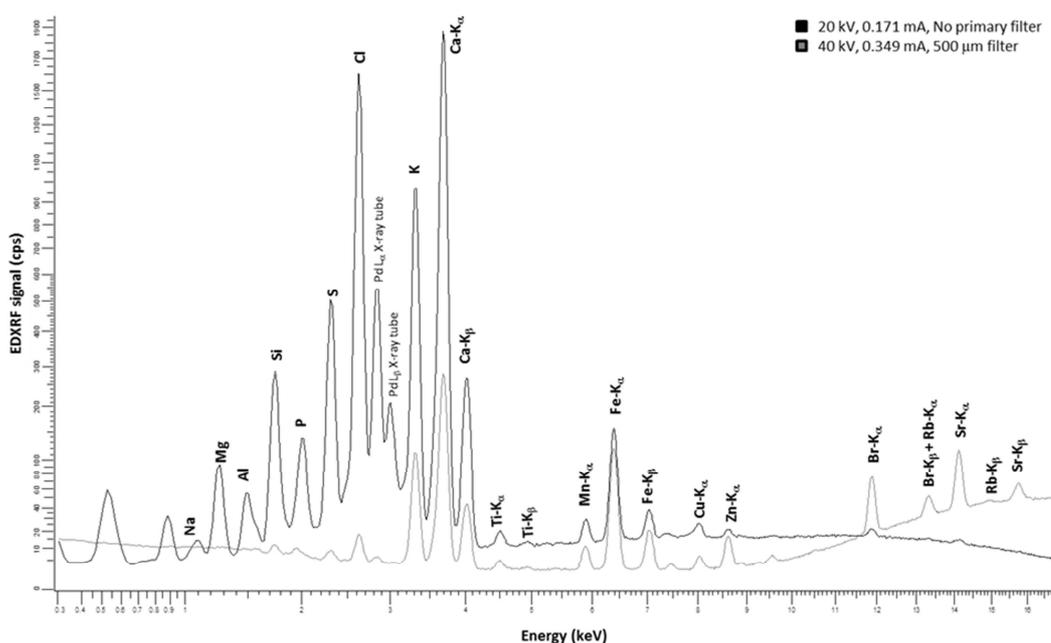


Figura 3.4. Espectros del CRM OBTL-5 usando las condiciones de medida mostradas en la Tabla 3.14.

Límites de detección y coeficientes de regresión de las rectas de calibración

Se construyeron rectas de calibración a partir de las concentraciones de los CRMs y los valores de las señales analíticas. En la Tabla 3.15 pueden consultarse los límites de detección (LOD) para cada elemento, junto con el rango de concentraciones y el coeficiente de regresión de las rectas de calibración (R^2). Los resultados obtenidos de R^2 muestran que existe una relación lineal muy buena para los rangos de concentraciones de los elementos estudiados, la mayoría con $R^2 < 0.99$.

Tabla 3.15. Rectas de calibración y límites de detección del el método usado para el Análisis de vegetales con EDXRF

Elemento	LOD (mg·kg ⁻¹)	Rango (mg·kg ⁻¹)	R^2
Na	150	600-32400	0.995
Mg	40	200-10500	0.995
Al	30	200-3800	0.974
Si	35	500-12400	0.985
P	8	150-5400	0.992
S	5	300-16400	0.993
Cl	4	500-35400	0.998
K	55	1000-54400	0.993
Ca	35	400-48000	0.998
Mn	4	20-2135	0.999
Fe	15	50-1650	0.997
Cu	2	46569	0.98
Zn	2	8-120	0.996
Br	1	4-485	0.999
Rb	0.8	32599	0.996
Sr	1	30-1550	0.999
Pb	2.5	23955	0.992

Rango: rango de concentraciones de los CRMs

R^2 : coeficiente de regresión de la recta de calibración

Modelo de cuantificación y validación del método

La cuantificación se llevó a cabo mediante métodos de interpolación, a partir de las rectas de calibración construidas. Para comprobar la calidad analítica de los resultados obtenidos, se realizaron varias mediciones de un CRM (ZC73013 Spinach NCS, China). En la Figura 3.5 se muestra el valor promedio y desviación estándar (SD) de las concentraciones de los elementos químicos analizados, obtenidos con el método utilizado, junto con los valores del patrón certificado.

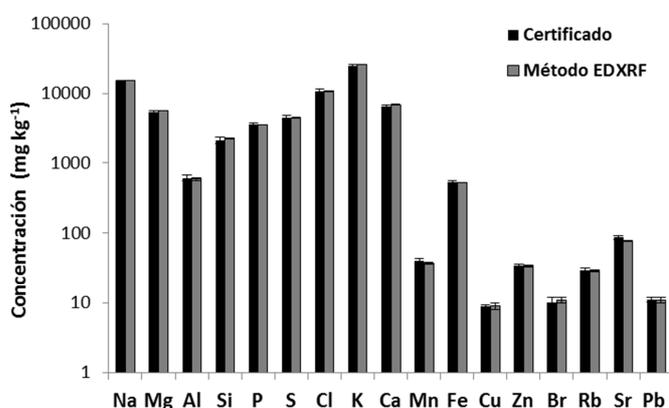


Figura 3.5. Concentraciones obtenidas para el material certificado de referencia CRM ZC73013 Spinach NCS (China) usando el método de análisis EDXRF descrito. Las barras de error corresponden a la desviación estándar del análisis de cinco replicados.

Análisis y cuantificación multielemental por EDXRF en muestras vegetales

Las pastillas de las muestras vegetales se analizaron con el modelo de medida creado previamente a partir de los CRMs, bajo las mismas condiciones analíticas descritas en la Tabla 3.14. La cuantificación multielemental de las muestras problema se determinó a partir del modelo de cuantificación creado previamente, basado en la interpolación del valor de la intensidad neta de los picos sobre las rectas de calibración (concentración del elemento químico en función de la intensidad neta del pico característico (keV)).

3.4.4. Determinación multielemental semi-cuantitativa y distribución de elementos químicos (*mappings*) mediante μ -XRF

Se llevaron a cabo análisis mediante microfluorescencia de rayos X (de ahora en adelante μ -XRF) de tipo: (i) cualitativo: estudio de la distribución de elementos químicos en secciones de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* mediante técnicas de imagen de mapeo (*mappings*) y (ii) semi-cuantitativo (concentraciones puntuales de elementos en distintas partes de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*).

Tratamiento previo de las muestras

El proceso inicial de preparación de muestras (lavado, secado, molturación, etc.) para análisis de vegetales, previo al análisis de μ -XRF, es el mismo que para EDXRF y se describió en el apartado 3.4.2.

Para los análisis de μ -XRF de este estudio, tanto cualitativo como semi-cuantitativo, se cortaron las raíces de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* en fresco en secciones tangenciales, con una hoja de bisturí de acero inoxidable a un grosor de 2 mm. También se seccionó algún corte longitudinal. Una vez cortadas se liofilizaron tal y como se describió en el apartado 3.4.2.

CRMs utilizados en la calibración semicuantitativa con μ -XRF

En la Tabla 3.16 se puede consultar la lista de CRMs de especies vegetales utilizados para las rectas de calibración del método semi-cuantitativo para análisis de μ -XRF mediante M4 Tornado para muestras vegetales.

Tabla 3.16. Lista de CRMs utilizados para la construcción de las rectas de calibración de vegetales para análisis de μ -XRF

CRM	Tipo	Proveedor
ZC73012	Cabbage	NCS, China
ZC73013	Spinach	NCS, China
ZC73032	Celery	NCS, China
ZC73036	Green Tea	NCS, China
ZC73348	Bush branches and leaves	NCS, China
DC73349	Bush branches and leaves	NCS, China
NMIJ7405A	Seaweed	NIMIJ, Japón
OBTL-5	Oriental Basma Tobacco leaves	INCT, Polonia

Preparación de pastillas de CRMs

Se prepararon pastillas con los CRMs seleccionados, con el fin de calibrar un método de análisis semi-cuantitativo para estimar niveles de concentración de los elementos químicos estudiados en secciones de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*.

Para cada CRM se pesaron 200 mg de muestra y, sin necesidad de añadir ningún producto aglutinante, se prensaron a 7 t durante 60 s, obteniendo una pastilla de grosor similar al de las muestras problema (2 mm).

Instrumentación utilizada para los análisis con μ -XRF

El equipo utilizado para los análisis de μ -XRF fue el M4TornadoTM (Bruker, Alemania) del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias e Tecnología da Universidade Nova de Lisboa (LINPhys-UNL). Está equipado con una platina grande de alta velocidad que permite introducir muestras de dimensión considerable (Figura 3.6).



Figura 3.6. Fotografía del interior del equipo de μ -XRF M4 TornadoTM (Bruker), destacando las dimensiones de la platina móvil donde se introducen las muestras para su análisis.

El equipo consta de un tubo de excitación de rayos-X con ánodo de rodio (Rh), un generador de baja potencia y refrigeración por aire. El generador es capaz de trabajar a condiciones de entre 10 y 50 kV y 100-600 μ A. El sistema óptico policapilar (Figura 3.7) permite concentrar la radiación del tubo en áreas muy pequeñas, generando puntos de brillantez muy elevada en la superficie de la muestra de un tamaño de tan solo 25 μ m de diámetro para radiación Mo-K α , hecho que garantiza una resolución espacial excelente (Bruker Corporation, 2016a).

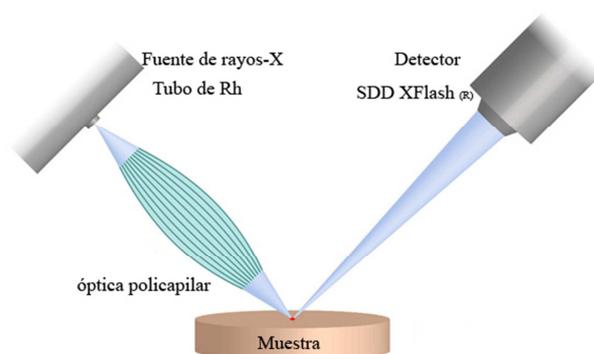


Figura 3.7. Dispositivo del sistema de μ -XRF de M4 TornadoTM (Bruker): fuente de rayos-X (tubo de Rh), óptica policapilar (tamaño mínimo de 25 μ m) y detector SDD XFlash[®]. Imagen de Bruker Corporation (2016b) modificada.

El equipo dispone de un conjunto de filtros primarios que se colocan entre la fuente de rayos X y la muestra. Los filtros disponibles fueron: Al 12.5µm, Al 100 µm, Al 630 µm, Al/Ti_100/25 µm y Al/Ti/Cu_100/50/25 µm. Además, El sistema también permite trabajar en condiciones de vacío, hecho que mejora la detección de elementos ligeros (de bajo número atómico).

Selección de las condiciones experimentales

Previo a la calibración se realizaron varias pruebas de análisis sobre CRMs, con el fin de optimizar las condiciones analíticas para el tipo de muestra problema. Las pruebas consistieron en variaciones de la intensidad de corriente, voltaje, uso de filtros primarios y tiempo de adquisición de espectros. Además se verificó que los análisis en atmósfera de vacío mejoraban la relación pico/fondo espectral y permitía la detección de elementos ligeros.

En la Tabla 3.17 se muestran las mejores condiciones analíticas para cada elemento químico determinado. Además de los elementos mostrados en la tabla, bajo las condiciones analíticas del método 1, se detectó señal de pico de sodio (Na) en el CRM ZC73032 (Celery, NCS, China) de valor certificado de 21700 mg·kg⁻¹. Sin embargo, no fue posible su calibración por falta de otros patrones con elevadas concentraciones de Na. Además, las concentraciones de Na en las especies de las muestras problema son de un orden de magnitud inferior, por lo que a tales concentraciones el pico de Na no es detectable por esta técnica.

Intensidad de corriente, voltaje y filtros primarios

Para elementos de menor número atómico (Na-Ti) las condiciones de medida óptimas fueron de un voltaje de emisión de rayos-X de 10 kV y una intensidad de corriente de 0.1 mA. Para elementos de mayor número atómico (Z>22), las mejores condiciones fueron a 50kV, 0.6 mA y el uso de un filtro primario multicapa de 100/50/25 µm Al/Ti/Cu.

Tabla 3.17. Parámetros instrumentales y condiciones de medida para los análisis de µ-XRF en tejidos vegetales

Equipo µ-XRF (M4 TORNADO, Bruker GmbH)	
Tamaño del policapilar	25 µm (para Mo-K)
Detector	SDD-Flash
Tiempo total de análisis	600 s (300 s/ por condición analítica)
Modo de medida	Vacío
Líneas analíticas	Kα
Condiciones de medida analítica	
1: 10kV, 0.1 mA, no filtro primario	Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti
2: 50 kV, 0.6 mA, filtro 100/50/25 µm Al/Ti/Cu	Fe, Br, Rb, Sr

Tiempo de adquisición de espectros

Se realizaron varias pruebas de adquisición de espectros durante diferentes intervalos de tiempo (a 100s, 200s, 300s, 500s y 1000s). Finalmente se seleccionó un tiempo de 300s, ya que mejoraba la relación entre señal y ruido (fondo espectral) con respecto a 200s y para tiempos superiores se requería demasiado tiempo de análisis (Figura 3.8).

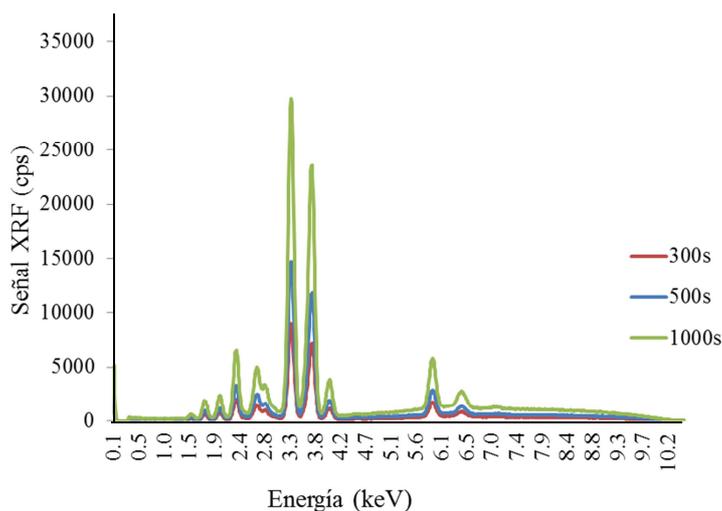


Figura 3.8. Señales analíticas de μ -XRF a diferentes tiempos de adquisición de espectros en un mismo CRM y mismo punto de análisis.

3.4.4.1. Estudio cualitativo de la distribución de elementos químicos en secciones vegetales mediante *mappings*

Se realizaron *mappings* de μ -XRF en secciones de unos 2 mm de grosor de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* mediante M4 TornadoTM (Bruker). La adquisición de las imágenes se realizaron en condiciones de vacío de 20 mbar, utilizando las condiciones experimentales: (i) P, S, Cl, K, Ca: 10 kV, 0.1 mA, sin filtro primario; (ii) Fe, Br: 50kV, 0.6 mA y con filtro primario de 100/50/25 μ m de Al/Ti/Cu.

El tiempo de adquisición de las imágenes de los *mappings* se escogió en función del tiempo total disponible para realizar el análisis, pudiendo variar, en función del tamaño de la muestra entre 3 y 5 horas (sin contar los tiempos muertos). El tamaño del policapilar (*step size*) fue de 25 μ m y el tiempo de adquisición de las imágenes de los *mappings* fue de 0.76 ms/píxel.

3.4.4.2. Estudio semi-cuantitativo mediante μ -XRF en muestras vegetales

Con el fin de estimar niveles de concentración de los elementos en las distintas partes o tejidos de las muestras vegetales estudiadas, a nivel semi-cuantitativo, se realizaron una serie de medidas puntuales en secciones de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus* de cada tratamiento.

Calibración mediante CRMs

Adquisición de espectros en los CRMs

Las pastillas preparadas a partir de los CRMs seleccionados se usaron como patrones para construir las rectas de calibración. En primer lugar, se efectuaron 12 análisis puntuales de μ -XRF a lo largo de la superficie de cada CRM (Figura 3.9), según las condiciones de medida instrumental óptima dependiendo del elemento químico, tal como se indicó en el Tabla 3.17. Para cada punto se efectuaron análisis a 300s a cada una de las condiciones de medida descritas en la Tabla 3.17.

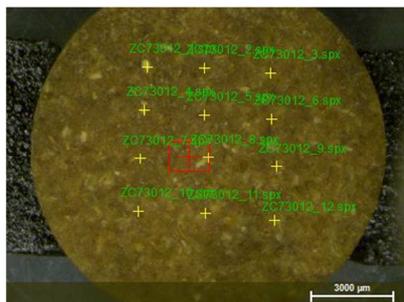


Figura 3.9. Pastilla prensada del Material Certificado de referencia CRM ZC73012 usado para la calibración. Se muestran los 12 puntos analizados y el aspecto heterogéneo a escala microscópica que dificulta su calibración.

Una vez adquiridos los 12 espectros, para cada patrón se calculó el espectro medio de los 12 puntos, a partir de la media aritmética de las cuentas detectadas en cada punto, correspondientes a la energía de cada canal. En la Figura 3.10 se muestra el resultado obtenido de una prueba de espectros puntuales obtenidos en un CRM y espectro promedio calculado.

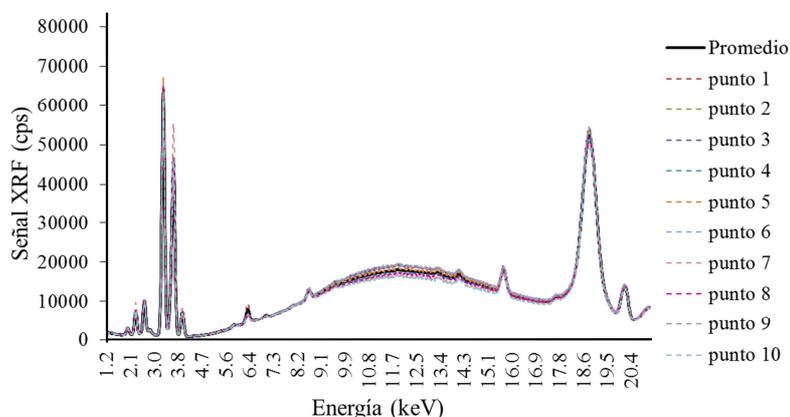


Figura 3.10. Espectros puntuales obtenidos a partir de 10 medidas en distintos puntos de un CRM y espectro promedio calculado.

Creación del método de cuantificación (modelo de cálculo de áreas)

Se crearon dos modelos de ajuste, uno para cada una de las condiciones analíticas descritas previamente, mediante el software WinQXAS versión 1.30 de la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA). En cada modelo se definieron las condiciones analíticas (ventana, grosor de la muestra, tipo de material del detector, características del tubo de rayos X, voltaje, intensidad de corriente, ángulo de incidencia, filtros, otras medidas experimentales, tipo de radiación de excitación, etc.).

A continuación, para cada espectro promedio (uno para cada CRM) y a partir de la intensidad neta de la radiación de fluorescencia de cada elemento registrada en el espectro, se calcularon las áreas correspondientes al pico neto de cada elemento.

A partir de las áreas obtenidas y del valor de concentración del elemento certificado para cada patrón (CRM) se construyeron las rectas de calibración para cada elemento mediante el método de regresión lineal. En la Tabla 3.18 se muestran los coeficientes de regresión lineal (R^2) obtenidos. Los valores de los coeficientes son mayores a 0.98, indicando una linealidad aceptable, teniendo en cuenta que se trata de calibraciones a escala microscópica (Janssens *et al.*, 2010). En la fotografía de la Figura 3.10 se puede observar que algunos de los CRMs de muestras vegetales no son homogéneos a escala microscópica, debido a la propia naturaleza de los tejidos vegetales.

Tabla 3.18. Rectas de calibración del el método usado para el análisis de vegetales con μ -XRF

Elemento	Rango	R ²
Mg	2200-8600	0.995
Si	240-7300	0.987
P	830-4600	0.996
S	3200-10000	0.995
Cl	6400-35400	0.997
K	8500-47500	0.986
Ca	6600-22800	0.986
Fe	98-1070	0.989
Br	3-87	0.999
Rb	4-90	0.997
Sr	48-1470	0.998

Rango: rango de concentraciones de los CRMs. R²: coeficiente de regresión de la recta de calibración.

Para la validación del método se efectuaron 12 medidas en un mismo CRM (ZC73013), para cada una de las condiciones de análisis. En el gráfico de la Figura 3.11 se muestran los resultados de concentraciones calculadas a partir de la ecuación de la recta obtenida de la calibración para cada elemento. A su vez, se compara con los valores de las concentraciones certificadas en el CRM.

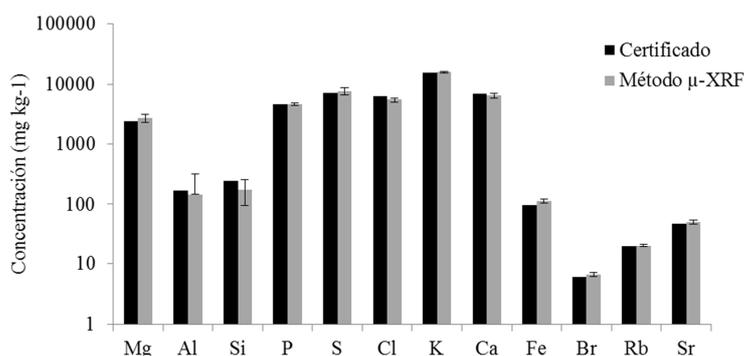


Figura 3.11. Concentraciones obtenidas para el material certificado de referencia CRM ZC73013 Spinach usando el método de análisis EDXRF descrito. Las barras de error corresponden a la desviación estándar del análisis de doce mediciones (n=12).

Determinación semi-cuantitativa por μ -XRF de las muestras problema

Se realizaron análisis puntuales en las muestras problema (secciones de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*) bajo las mismas condiciones de análisis que los CRMs (Tabla 3.17). Se calcularon las áreas mediante el software WinQXAS versión 1.30 de la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA) y se calcularon las concentraciones mediante las ecuaciones de la recta obtenidas mediante los CRMs.

Cabe remarcar que los valores de las concentraciones obtenidas son tan solo aproximados, ya que las calibraciones provienen de medidas en pastillas de CRMs prensados, mientras que las muestras problema se analizaron directamente en las secciones de los vegetales sin tratamiento previo (no prensadas). Por lo tanto, se trata de una aproximación semi-cuantitativa, cuyo objetivo es evaluar posibles diferencias relativas en las concentraciones de elementos dentro de una misma muestra, de una manera rápida y sin tratamiento previo.

3.4.5. Determinación multielemental de elementos traza y ultratrazas en vegetales mediante ICP-MS

La determinación multielemental de elementos traza en vegetales se llevó a cabo mediante ICP-MS en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Preparación de muestras vegetales

Las muestras vegetales liofilizadas se pulverizaron para conseguir una muestra homogénea y de tamaño de partícula lo más fino posible.

Digestión ácida de vegetales

Una vez obtenida la muestra en polvo, se pesaron 0.5 g en balanza analítica de precisión (± 0.0001 g) y se añadieron 7.5 ml de HNO_3 y H_2O_2 . A continuación, los viales se introdujeron en el mismo microondas utilizado para la digestión de las muestras de suelos (Multiwave 3000, Anton Para, Graz, Austria) descrito en el apartado 3.3.6. Se utilizó un protocolo de digestión para muestras vegetales desarrollado dentro del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU (Rodríguez-Iruretagoinea *et al.*, 2015).

El primer paso de la digestión consistió en un incremento de 250 W en 2 min y se mantuvo a potencia constante durante 6 min. En segundo lugar, se aumentó la potencia de 250 W a 400 W en 1 min y se mantuvo a este valor durante 4 min. En el tercer paso, la potencia incrementó hasta 600 W en 1 min y se mantuvo constante durante 4 min. Una vez alcanzados los 200°C y 40 bar en el interior del recipiente de extracción se dio por finalizada la digestión. Finalmente, tuvo lugar el último paso, el de refrigeración, durante 15 min (Rodríguez-Iruretagoinea *et al.*, 2015).

Condiciones instrumentales

Se utilizó el mismo equipo ICP-MS que para la determinación de elementos traza en muestras de suelo (ver apartado 3.3.6).

Validación de la metodología analítica

Para comprobar la calidad analítica de los resultados obtenidos, se realizaron varias mediciones de dos materiales certificados de referencia: SRM 1570a Spinach Leaves (NIST -SRM 1570a, 2008) y SRM 1573a, Tomato leaves (NIST- SRM 2001).

En la Tabla 3.20 se muestran los valores de concentraciones de cada elemento analizados en el SRM 1570a Spinach Leaves (NIST -SRM 1570a, 2008), determinadas según la metodología experimental descrita, junto con los valores certificados y los porcentajes de recuperación calculados a partir de la ecuación [ec.3.2].

Tabla 3.20. Valores de concentraciones certificados del SRM 1570a Spinach Leaves (NIST), valores de concentraciones obtenidos experimentalmente y porcentajes de recuperación

Elemento	Certificado	Experimental	%Recuperación
Al	310 ± 11	104 ± 8	34
V	0.57 ± 0.03	0.34 ± 0.03	59
Mn	76 ± 2	71 ± 9	94
Co	0.39 ± 0.05	0.33 ± 0.03	84
Ni	2.1 ± 0.1	1.7 ± 0.2	78
Cu	12.2 ± 0.6	10.6 ± 0.9	87
Zn	82 ± 3	82 ± 5	100
As	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.02	59
Sr	56 ± 1	45 ± 3	82
Cd	2.89 ± 0.07	2.71 ± 0.25	94
Hg	0.030 ± 0.003	0.030 ± 0.030	86
Pb	0.2 -	0.17 ± 0.03	87

Valores de concentraciones en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ n=5 (n: número de mediciones)

Los límites de detección de los elementos analizados en las muestras vegetales varían entre 0.00003 y $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, según el elemento considerado. Los valores obtenidos de los cálculos de los límites de detección se pueden consultar en la Tabla A3.1 de anexos.

3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA (American Public Health Association) (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 Edición. Washington, DC, USA.
- Ball, D.F. (1964) Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. *European Journal of Soil Science*, 15: 84- 92.
- Bouyocous, G.J. (1951) A recalibration of the hydrometer: Method of making mechanical analysis of soils, *Agronomy Journal*, 43: 434-438.
- Bower, C.A., Reitemeier, R.F, Fireman, M. (1952) Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73: 251-261.
- Bower, C.A., Wilcox, L.W. (1965) *Methods of Soil Analysis. Part 2*. Madison: American Society of Agronomy: 937-940.
- Bremmer, J.M. (1960) Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. *The Journal of Agricultural Science*, 55: 11-33.
- Bruker corporation (2016a). Detalles técnicos. Disponible en: <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/technical-details.html> (última consulta: junio de 2017).
- Bruker corporation (2016b) Detalles técnicos, tamaño de punto focal. Disponible en: <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/technical-details/spot-size.html> (última consulta: junio de 2017).
- Carrero, J.A., Arrizabalaga, I., Bustamante, J., Goienaga, N., Arana, G., Madariaga, J.M. (2013) Diagnosing the traffic impact on roadside soils through a multianalytical data analysis of the concentration profiles of traffic-related elements. *Science of the Total Environment*, 458-460: 427-434.
- Chapman, H.D, Pratt, P.F. (1961) *Methods of Analysis for Soils, Plants and Waters*. Berkeley: University of California. División of Agricultural Sciences: 233-234.

- Danés, R., Teixidor, N. (1983) *Normes per a la presa de mostres de terra amb la finalitat de realitzar estudis de fertilitat*. Fulls d'informació nº11, DAROP-Generalitat de Catalunya.
- Diab, M. (1991) L'échantillonnage d'un sol: une operation plus delicate qu'il n'y parait. *Cultivar*, 289: 71-73.
- EPA Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
- EPA Method 9056A Determination of inorganic anions by ion chromatography.
- Gagnard J., Huguet, C., Ryser J.P. (1988) *L'analyse du vegetal dans la conduit de la fertilization: le contrôle de la qualité des fruits*. Organisation Internationale Lutte Biologique et Intégée.
- Gardner, W.H. (1965) *Water Content in Methods of Soils Analysis*. C. E. Black ed. Part. 1. American Society of Agronomy.
- Heald, W.R. (1965) Calcium and magnesium. En: C.A. Black *et. al.* (ed) *Methods of soil analysis, Part 2. Agronomy* 9: 888-1010. Madison: American Society of Agronomy.
- IGC (2012) *Mapa de sòls de Catalunya 1:25000 (MSC25M). Especificacions Tècniques. Codi: ED-002/12*. Barcelona: Institut Geològic de Catalunya, Generalitat de Catalunya.
- ISO (2000) *Water quality - detection and enumeration of bacteriophages. Part 2: Enumeration of somatic coliphages*. ISO 10705-2. Ginebra: International Organization for Standardization.
- Janssens, K., De Nolf, W., Van Der Snickt, G., Vincze, L., Vekemans, B., Terzano, R., Brenker, F. (2010) Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 6: 464- 478.
- James, D.W., Wells, K.L. (1990) Soli Sample collection and Handling: Technique Based on Source and Degree of Field Variability. En: Westerman R.L. (ed) *Soil Testing and Plant Analysis*. 3a edició. Wisconsin: Soil Science Society of America, Inc. Madison.
- Knudsen, D., Peterson, G.A., Pratt P.F. (1982) Lithium, sodium and potassium. En: Page *et al.* (ed) *Methods of soil analysis*, 2. Madison: WI: ASA-SSSA. 225-246.
- Lewis, L.L., Melnick L.M. (1960) Determination of calcium and magnesium with (ethylendinitrio) tetracetic acid. *Analytical Chemistry*, 32: 1123- 1127.
- López, E., Miñano, F. (1988) *Métodos rápidos de análisis de suelos*. Hojas divulgadoras nº 18/88 HD. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España.
- López-Hidalgo, A., Loke, M., Fanton, G., Cara, E. (2007) Técnicas prácticas para investigación de resistividad en dos y tres dimensiones (tomografía eléctrica 2D y 3D) [pdf]. Disponible en:
https://researchgate.net/publication/266036673_TECNICAS_PRACTICAS_PARA_INVESTIGACION_DE_RESISTIVIDAD_EN_DOS_Y_TRES_DIMENSIONES_TOMOGRAFIA_ELECTRICA_2D_y_3D (última consulta: 4 de junio de 2017).

- Loke, M.H., Barker, R.D. (1996) Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method. *Geophysical Prospecting*, 44: 131-152.
- Loke, M.H. (2003) RES2DINV ver.3.50. Rapid 2-D resistivity and IP inversión using the least square method. Geotomo Software. Penang.
- MAPA “Métodos Oficiales de Análisis”. Tomo III (1994): Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España.
- Poppe, L., Paskevich, V., Hathaway, J., Blackwood, D. (2011) Preparatory and Interpretive Procedures. Ethylene Glycol Treatment. En USGS (ed) *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. U.S. Geological Survey Open-File Report 01-041, 2011. <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/index.htm> [pdf]. (Última consulta: junio de 2017).
- RD 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE núm. 294.
- Rodriguez-Iruretagoiena, A., Trebolazabala, J., Martinez-Arkarazo, I., de Diego, A. (2015) Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: Concentrations and accumulation trends. *Food Chemistry*, 173: 1083-1089.
- Soltner, D (1990) *Les bases de la production végétale (I): Le sol*. 18 ed. Cedex: Collection Sciences et Techniques Agricoles.
- Saña, J., Moré, J.C., Cohí, A. (1996) *La gestión de la fertilidad de los suelos*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España. 277 pp.
- USDA (1975) *Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making an interpretation of soil surveys*. Handbook 436, 754 p.
- Van Reeuwijk, L.P. (2002). Procedures for soil analysis. Technical paper 9. ISRIC (International Soil reference and Information Centre), FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations Sixth edition. Wageningen (The Netherlands). 120 p.
- Walkley, A., Black, I.A. (1934) An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37: 29-37.

CAPÍTULO 4

ENSAYOS DE LABORATORIO MEDIANTE COLUMNAS EXPERIMENTALES: INTERACCIÓN ENTRE AGUA REGENERADA Y SUELO

4.1. INTRODUCCIÓN

El riego con aguas regeneradas en áreas metropolitanas densamente pobladas y de clima mediterráneo es una buena alternativa para mantener e incrementar los recursos hídricos disponibles. Son una fuente de nutrientes (N, P y ocasionalmente K, Zn, B y S) y materia orgánica y favorecen la fertilidad del suelo, contribuyendo al desarrollo de los cultivos (Westcot y Ayers, 1985, Al-Hamaiedeh y Bino, 2010; Jawad *et al.*, 2010; Pedrero *et al.*, 2010). Sin embargo, puede causar efectos adversos sobre la calidad del suelo, como un aumento en la salinidad y disminución del pH (Gatica, 2013; Kizilogu *et al.*, 2007; Mohammad y Mazahreh, 2003) o incluso riesgos medioambientales y relacionados con la salud (Alobaidy *et al.*, 2010; Angelakis *et al.*, 2003; Papadopoulos, 1995). Además, tras el proceso de depuración de las aguas residuales, éstas pueden contener aún ciertas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (PTEs), como algunos metales y metaloides. Algunos de estos elementos, como el Cu, Mn, Ni, Se y Zn, son considerados esenciales para el crecimiento adecuado de las plantas pero a elevadas concentraciones pueden causarles toxicidad. Otros metales, como el Cr, Pb y Cd, son tóxicos en bajas concentraciones (Qadir y Scott, 2010). Aunque estos metales y metaloides normalmente están presentes en las aguas regeneradas en concentraciones muy bajas (a nivel de trazas y ultratrazas), se deben considerar las posibles repercusiones sobre el medio a largo plazo y estudiar la Zona Crítica en su conjunto.

En la literatura existen varios estudios llevados a cabo por distintos autores que evalúan las implicaciones de algunos metales y metaloides presentes en aguas de riego de origen residual, sobre los suelos y sobre algunos cultivos (Bahri, 2009; Hamilton *et al.*, 2007; Lazarova y Bahri, 2005; Minhas y Samra, 2004; Qadir *et al.*, 2000; Qadir y Scott, 2010; Simmons *et al.*, 2010). Sin embargo, se han encontrado pocos trabajos sobre este tema relacionados con el As y Se y aún menos con el Sb.

En cuanto al riego con aguas regeneradas, la normativa española que regula su aplicación en función del uso (RD 1620/2007) señala que debe prestarse especial atención a las concentraciones de algunos metales y metaloides en las aguas regeneradas, como el Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se y Cd. Además de estos elementos, en el presente estudio se consideran otros metales como el Al, Fe, Zn, Ag, Hg, Pb e incluso el Sb, cuya concentración máxima permitida en aguas regeneradas no está regulada actualmente, aunque ha sido considerado como un potencial contaminante emergente (Richardson y Ternes, 2014). El RD 1620/2007 presenta, además, una limitación importante y es que solamente regula algunos parámetros de calidad de las aguas en función de su uso, pero no hace alusión al medio receptor.

De acuerdo con De Bustamante *et al.* (2010), los efectos que pudieran producirse, tanto en el sistema suelo-planta como en las aguas superficiales y los acuíferos subyacentes, dependen en gran medida de las características del medio receptor y deben ser caracterizados previamente a la reutilización de este tipo de agua.

La respuesta del medio receptor frente al riego con aguas regeneradas puede variar, por lo tanto, en función de las características físico-químicas del suelo, como la distribución y tamaño de partícula, la humedad, el contenido en materia orgánica y las características de absorción química y eléctrica (Oron *et al.*, 1999). Aunque en las normativas legales no se incluyan estos parámetros propios del suelo, existen investigaciones sobre los efectos del riego con agua regenerada sobre los suelos y sobre los cultivos que sí los

tienen en cuenta (Halliwell *et al.*, 2001; Lado y Ben-Hur, 2010; Levy, 2011; Schach *et al.*, 2014; Schacht y Marschner, 2015; Tarchitzky *et al.*, 2007).

En los trabajos relacionados con los efectos del agua regenerada y el suelo, se suele considerar el porcentaje de arcilla contenido en el suelo sin tener en cuenta la tipología. En trabajos de otras temáticas diferentes a la aplicación de aguas regeneradas, se ha demostrado que el tipo de arcilla se relaciona con la capacidad de intercambio catiónico (CIC). Estos parámetros informan sobre la cantidad de iones de carga positivos que podrían ser retenidos por las partículas de arcilla y, por lo tanto, la capacidad de retención de nutrientes del suelo. El trabajo de Shainberg (1984), por ejemplo, reporta que la interacción entre las partículas del suelo y la solución, depende no solamente de la cantidad de arcilla sino también del tipo. Consecuentemente, para evaluar posibles efectos derivados del riego con aguas regeneradas sobre el medio receptor, no sólo se debe considerar el porcentaje de arcilla sino también la tipología, ya que determina el grado de adsorción de determinados elementos en el suelo que pueda contener el agua de riego.

Según lo expuesto recientemente, el presente capítulo de tesis trata sobre la interacción entre dos compartimentos de la Zona Crítica, el agua de riego y el suelo receptor, a partir de experimentos de laboratorio basados en columnas experimentales.

Por un lado, se evalúan las diferencias entre la interacción de agua regenerada usada para riego de campos agrícolas y diferentes suelos con características químicas y mineralógicas muy distintas, sobre todo en cuanto a CIC y minerales de las arcillas. Por otro lado, se evalúan las diferencias entre la interacción de un suelo agrícola con dos tipos de agua de diferente origen: una regenerada de una depuradora cercana y otra de pozo del acuífero subyacente al suelo objeto de estudio.

4.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este estudio consiste en evaluar, mediante columnas experimentales de gran volumen, la composición química de elementos minerales de diferentes lixiviados procedentes de:

- La interacción entre agua regenerada procedente de dos depuradoras diferentes y tres suelos con características químicas y mineralógicas distintas, considerando algunos elementos traza, metales y metaloides de interés, entre ellos el As, Se, Sb.
- La interacción entre dos tipos de agua diferentes y un mismo suelo, en un caso utilizando agua procedente del acuífero y en el otro caso agua regenerada.

4.3. MATERIALES Y MÉTODOS

El presente estudio se llevó a cabo mediante columnas experimentales, en el Laboratorio de Simulación de Procesos Geológicos (SIMGEO) de la Facultat de Ciències de La Terra (Universitat de Barcelona), en condiciones ambientales.

4.3.1. Procedencia y muestreo de los suelos y las aguas

Procedencia y muestreo de los suelos

Para efectuar los ensayos de laboratorio en columnas experimentales, se seleccionaron tres suelos de dos zonas de la provincia de Barcelona (Catalunya) que, según estudios previos consultados en bibliografía, presentan características químicas y mineralógicas presuntamente bien diferenciadas, como requiere el experimento.

Dos de los suelos proceden de la cuenca de Vallcebre (Alto Llobregat), cerca del municipio de Vallcebre, donde actualmente coexisten pastizales, junto con los *badlands* característicos de la zona. Se trata de regosoles ricos en arcilla esmectítica del Garumniense y han sido estudiados en numerosos trabajos (Regüés *et al.*, 1995; Solé *et al.*, 1992; Guàrdia i Rúbies, 1995). En esta zona se muestrearon suelos de dos facies:

- V1: arcillas rojas ricas en esmectita de las facies Carot (Figura 4.1 V1)
- V2: arcillas versicolores, predominantemente ocre, con niveles de yeso, de las facies Molí (Figura 4.1 V2).

El tercer suelo (C) procede de un campo agrícola desarrollado sobre materiales aluviales cuaternarios en el tramo bajo de la cuenca del río Llobregat (Vall Baixa). Se ubica en el meandro derecho del río en Castellbisbal, a unos 40 km al norte de la ciudad de Barcelona. En la Figura 4.2 se muestra una fotografía de la zona.

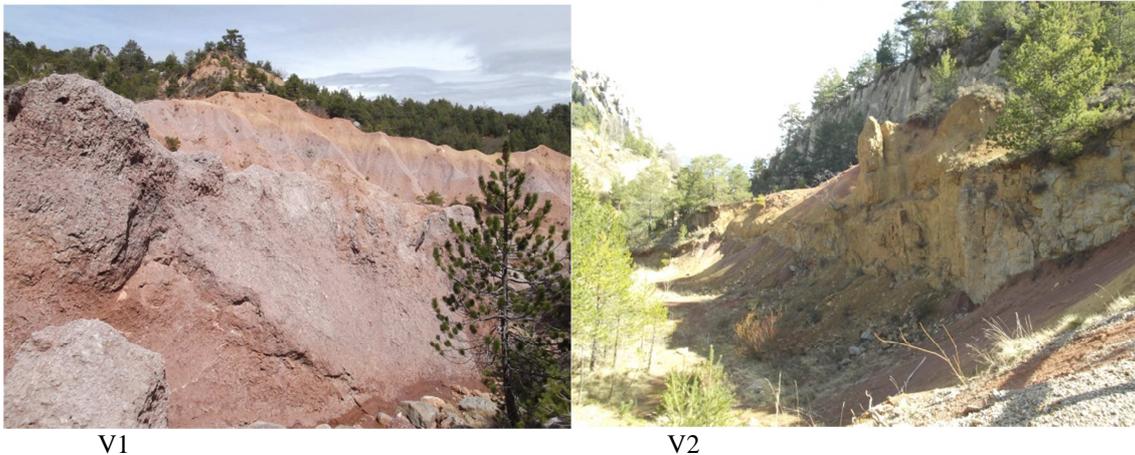


Figura 4.1. Fotografías de los afloramientos de los regosoles de Vallcebre. A la izquierda, arcillas rojas de tipo esmectítico de las facies Carot (V1) y, a la derecha, arcillas versicolores, predominantemente ocre, de tipo esmectítico con intercalaciones de yeso de las facies Molí (V2).



Figura 4.2. Fotografía de los campos de cultivo de los suelos de Castellbisbal (C) situados en el meandro de Can Albareda, a la altura de Castellbisbal (provincia de Barcelona) (CRCRLI, 2015).

El muestreo de los suelos se realizó en mayo de 2012. Se seleccionaron tres áreas aleatorias de cada zona, no cultivadas en el momento del muestreo, de unos 10 m² cada una. En cada área se recogieron aleatoriamente unos 5 kg de suelo con una pala de campo, retirando previamente la capa más superficial o cubierta vegetal, de acuerdo con los criterios de diversos autores. Se comprobó la ausencia de horizontes y la homogeneidad de los suelos de cada área, así como la homogeneidad entre las tres áreas muestreadas en cada zona. Finalmente se juntaron las muestras de las tres áreas para obtener una muestra compuesta representativa de cada tipo de suelo (V1, V2 y C). Se transportaron al laboratorio en bolsas y bidones de plástico.

Procedencia y muestreo de las aguas de riego

Para llevar a cabo los experimentos en columna, se utilizaron aguas de distintas procedencias:

- Aguas regeneradas procedentes de dos estaciones depuradoras, ambas situadas en zonas costeras de Catalunya: D1 y D2.
- Agua procedente de un acuífero del Llobregat: Aq
- Agua MilliQ (como blanco).

El agua regenerada de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) D1 procede de una zona costera con actividad agraria y turística. Tiene un caudal de diseño de unos 35000 m³/d y unos 175000 habitantes equivalentes. La depuración se realiza mediante el proceso de fangos activados. Parte del efluente secundario se regenera y se reutiliza para riego de campos de golf y campos agrícolas.

El agua regenerada de la EDAR D2 procede de una depuradora cercana a una ciudad importante con actividad industrial. Tiene una capacidad de tratamiento de unos 72000 m³/d y unos 320000 habitantes equivalentes. Incluye un proceso de fangos activados seguido de nitrificación-desnitrificación. A partir de este efluente recibe un tratamiento terciario que consta de un tanque de floculación previo a la filtración con arenas y desinfección con radiación ultravioleta. Las aguas regeneradas se utilizan para riego de campos agrarios y usos ambientales.

Los muestreos se realizaron entre mayo y junio de 2012. El agua del acuífero (Aq) se extrajo de un pozo de captación de aguas subterráneas situado en el campo de cultivo donde se muestreó el suelo de Castellbisbal.

Las muestras de agua se transportaron al laboratorio en bidones de plástico y se conservaron en una cámara frigorífica a 4°C de temperatura hasta la realización del experimento. Antes de cada riego se retiró del frigorífico el agua necesaria y se dejó atemperar hasta alcanzar las condiciones de temperatura ambiente del laboratorio, que fueron aproximadamente condiciones normales (T~25°C). Para los blancos se utilizó agua MilliQ.

4.3.2. Diseño experimental

Para el diseño experimental y dimensional de las columnas, nos basamos en experiencias previas realizadas por otros autores (Navarro y Martínez, 2008; Navarro y Cardellach, 2009; Navarro y Martínez, 2010). Las columnas consistieron en tubos de

metacrilato de 400 mm de longitud, con un diámetro interno de 84 mm y 6 mm de grosor (Figura 4.3), cogiendo como referencia las relaciones dimensionales de las columnas definidas por Relyea (1982) y usadas en otros trabajos, como los mencionados anteriormente. En la base de cada columna se colocó malla de plástico, sobre la cual se depositaron unos 3 cm de arena fina de composición silícica (SiO_2) para evitar el escape del material objeto de estudio a través de los poros de la malla. Se escogió la arena de sílice por ser un material de elevada dureza y no reactivo. Sobre la capa silícica se colocaron unos 1850 g del suelo objeto de estudio. Los suelos se tamizaron previamente y se seleccionó la fracción de suelo con tamaño de partícula inferior a 2 mm, ya que corresponde a la fracción más influyente en los diferentes procesos biogeoquímicos que acontecen en el suelo y es normalmente la que se utiliza en este tipo de experimentos.

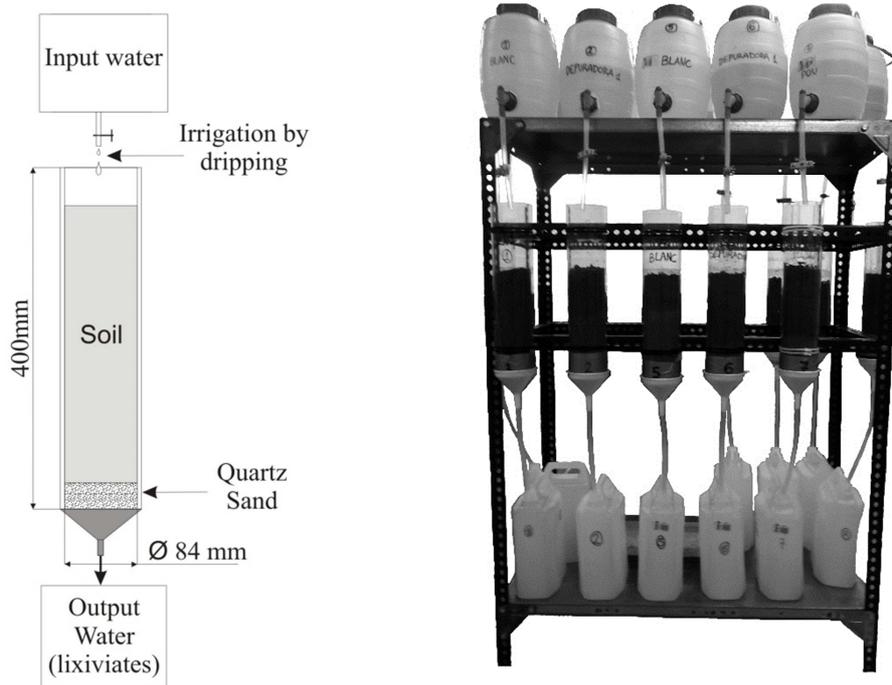


Figura 4.3. Esquema del diseño experimental.

A diferencia de otros trabajos, en la parte superior de cada columna se colocó un bidón con agua de riego: MilliQ como blanco experimental, agua regenerada de dos depuradoras distintas (D1 y D2) y agua de un acuífero (Aq). Se instaló un sistema simple de riego por goteo, en lugar de bomba peristáltica, para simular mejor las condiciones de campo (Figura 4.3). Inicialmente, cada columna se saturó con el tipo de agua que iba a ser regada y a partir del primer percolado comenzó la experimentación. Cada columna se irrigó durante unas 15 horas simulando un riego a goteo (gravitacional). Este proceso se realizó tres veces.

Antes de cada riego, se muestreó una alícuota de cada tipo de agua de entrada a las columnas (MilliQ, D1, D2 y Aq), representada en el esquema de la Figura 4.3 como "Input Water". Para cada alícuota se analizaron los parámetros indicados en el apartado 4.3.4. Los análisis de aguas se realizaron por triplicado a lo largo de la experimentación (una por cada riego) y los resultados de cada parámetro se expresaron como el valor promedio \pm desviación estándar (SD). Al final de cada riego se recogieron los lixiviados

de las columnas y se analizaron los mismos parámetros que en las aguas de entrada. Para cada columna se analizaron tres lixiviados resultantes de tres riegos.

Se realizaron dos experimentos simultáneos, uno para cada objetivo de trabajo:

Experimento 1

Influencia del riego con agua depurada sobre diferentes tipos de suelo

Para este experimento se utilizaron los tres tipos de suelos descritos anteriormente (V1, V2, C) y las aguas procedentes de las dos estaciones depuradoras seleccionadas. Para el blanco se utilizó agua MilliQ.

Montaje: Consta de tres columnas por cada tipo de suelo, cada una de ellas regada con un tipo de agua, resultando la siguiente combinación:

$$3 \text{ aguas (MilliQ, D1, D2)} \times 3 \text{ suelos (V1, V2, C)} = 9 \text{ columnas}$$

Experimento 2

Influencia del suelo en función del tipo de agua de riego

Este experimento se llevó a cabo únicamente con el suelo procedente de los campos de cultivo de la zona de Castellbisbal (C) y las aguas procedentes del acuífero del Llobregat (Aq) y de la EDAR D2. Actualmente, dichos campos, se abastecen de agua de pozo del acuífero del Llobregat (Aq). Mediante este experimento se pretendió observar si un cambio del agua de riego (de Aq a D2), podría afectar el estado del suelo, los lixiviados y el acuífero.

Montaje: Consta de dos columnas con suelo de Castellbisbal (C), una regada con agua del acuífero (Aq) del Llobregat y la otra regada con agua de la depuradora D2, resultando la siguiente combinación:

$$\text{Suelo de Castellbisbal (C)} \times 2 \text{ aguas (Aq, D2)} = 2 \text{ columnas}$$

4.3.3. Análisis y caracterización de suelos

Los análisis de suelos se realizaron previamente al desarrollo del experimento. Una vez en el laboratorio, las muestras (V1, V2, C) se separaron en alícuotas y se emplearon distintos procedimientos de preparación de la muestra en función del parámetro a determinar.

Los parámetros edafológicos analizados fueron: granulometría, humedad del suelo, materia orgánica (MO), pérdida al fuego por ignición (LOI), pH actual y pH potencial, CE, N-NTK y carbono (C) orgánico fácilmente oxidable. Estos parámetros se caracterizaron siguiendo los procedimientos descritos en la guía de Métodos Oficiales de Análisis (MAPA, 1994) y usados también por el Institut Geològic de Catalunya (IGC, 2012), según se indicó en el capítulo 3.

El análisis químico multielemental de los elementos mayoritarios y algunos minoritarios de las muestras de suelo (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As,

Br, Rb, Sr, Y, Zr, Sn, Sb and Pb) se llevó a cabo mediante EDXRF (capítulo 3, apartado 3.3.4).

La identificación de las fases minerales se realizó a partir de difractogramas obtenidos por DRX, tanto de muestra en polvo (fracción inferior a 125 μm) como de análisis específicos de la fracción arcilla, a partir de agregados orientados secados al aire (OAN) y de agregados orientados tratados con ethylen-glycol (OAG). La metodología seguida para la preparación y análisis de las muestras, así como las características instrumentales el equipo de DRX se explicaron en el capítulo 3.3.5).

4.3.4. Análisis químicos de las aguas de riego y lixiviados

Se realizaron análisis físico-químicos de parámetros generales de calidad de las aguas de riego (pH, CE, SS, turbidez, DQO, P_2O_5 , N-NTK, N-NH_4^+), entre el primer y segundo día después del muestreo. Se filtraron alícuotas con filtros de acetato de celulosa y tamaño de poro de 0.45 μm y se almacenaron en congelador a -20°C hasta su análisis. Se determinaron cationes mayoritarios (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) y elementos traza y ultratrazas (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb), tanto en las aguas de riego como en los lixiviados correspondientes a los excedentes del agua de riego de cada columna experimental. La preparación de muestras, metodologías y condiciones analíticas empleadas para los respectivos análisis se explicaron en el capítulo 3.2.

4.3.5. Procesado y tratamiento de datos

Estadística descriptiva

Cálculo de Ratios de concentraciones (Entrada/Salida)

Para evaluar la variación de la concentración de cada elemento químico en los lixiviados (agua de salida), con respecto a la concentración del mismo en el agua de riego (entrada a la columna), se calculó, en cada caso, el cociente de concentraciones de cada elemento (ratio) a partir de la ecuación siguiente:

$$R = \frac{E}{S} \quad [\text{ec. 4.1}]$$

R = ratio

E = concentración del elemento químico en el agua de entrada

S = concentración del elemento químico en el agua de salida

Análisis de la varianza (ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis)

Se llevaron a cabo varios análisis de la varianza mediante pruebas ANOVA no paramétrica (Kruskal-Wallis) para muestras independientes, a un nivel de confianza del 95% ($p=0.05$), mediante el paquete estadístico *IBM SPSS Statistics versión 23.0* (Statistical Program for the Social Sciences) (de ahora en adelante, IBM SPSS).

En primer lugar se realizó un análisis de la varianza para cada experimento con los valores de concentración de cada elemento químico en las aguas de riego (entrada a la columna) a partir de tres replicados ($n=3$). Para el primer experimento se evaluaron las

diferencias en la composición química de los elementos analizados entre las muestras de agua de las dos depuradoras (D1 y D2). Para el segundo experimento, la ANOVA se efectuó a partir de las concentraciones de cada elemento en el agua de la depuradora D2 y en el agua del acuífero del Llobregat (Aq).

En segundo lugar, se efectuaron varios análisis de la varianza a partir de los valores de las ratio (R):

Experimento 1

Influencia del riego con agua regenerada sobre diferentes tipos de suelo

Para cada tipo de agua depurada (D1 y D2) se definen tres grupos de muestras correspondientes a los valores de las ratio para cada tipo de suelo (V1, V2, C):

ANOVA R_{D1} (ratios con agua de depuradora D1)

$$R_{D1-V1} = \frac{E(D1)}{S(V1)} \quad R_{D1-V2} = \frac{E(D1)}{S(V2)} \quad R_{D1-C} = \frac{E(D1)}{S(C)}$$

ANOVA R_{D2} (ratios con agua de depuradora D2)

$$R_{D2-V1} = \frac{E(D2)}{S(V1)} \quad R_{D2-V2} = \frac{E(D2)}{S(V2)} \quad R_{D2-C} = \frac{E(D2)}{S(C)}$$

Experimento 2

Influencia del suelo en función del tipo de agua de riego

Para el suelo de Castellbisbal (C) se definen dos grupos de muestras correspondientes a los valores de las ratio del agua del acuífero del Llobregat (Aq) y de la ERA D2:

ANOVA R_C (ratios con el suelo de Castellbisbal)

$$R_{Aq-C} = \frac{E(Aq)}{S(C)} \quad R_{D2-C} = \frac{E(D2)}{S(C)}$$

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1. Caracterización de los suelos

La distribución del tamaño de partícula y las características físico-químicas y de las muestras de suelo se reportan en las Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente.

Los suelos de Castellbisbal (C) tienen una granulometría más fina que los suelos de Vallcebre (V). Alrededor del 80% de las partículas que conforman el suelo de Castellbisbal son inferiores a 250 micras, mientras que los suelos de Vallcebre tienden a tener menor porcentaje de fracción fina. Sin embargo, las partículas del suelo de Vallcebre tienden a agregarse y dificultan su disgregación, por lo que los valores de fracción fina reportados en la Tabla 4.1 podrían estar subestimados en este tipo de suelo.

Tabla 4.1. Distribución del tamaño de partícula (%)

Suelo	>2 mm	2-1 mm	1-0.5 mm	0.5-0.25 mm	0.25-0.1 mm	<0.1 mm
V1	5.7	11.2	29.3	21.7	10.3	21.2
V2	14.6	8.1	11.6	19.4	18.2	28.2
C	3.1	1.6	4.6	10.2	28.4	52.2

El valor de la CIC es el triple en los suelos de Vallcebre con respecto a los de Castellbisbal, con lo que tenderán a retener mayor cantidad de iones de carga positiva por las partículas de arcilla, aunque esto se discutirá más adelante cuando se contraste la CIC con la composición mineralógica.

La conductividad eléctrica (CE) es uno de los parámetros más distintivos, se asocia a los niveles de salinidad del suelo. Se destaca la elevada conductividad del suelo V2, cuyo valor es ($2460 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) veinte veces superior al de V1 ($105 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y diez veces superior al de Castellbisbal ($276 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Estas diferencias se deberían poder explicar por las diferencias en la composición química y mineralógica entre los diferentes suelos de estudio.

Tabla 4.2. Propiedades físico- químicas de los suelos de estudio

suelo	pH actual	pH potencial	CE ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	H (%)	LOI (%)	MO (%)	CIC (meq·100g ⁻¹)
V1	8.0	7.1	105	13.35	37.5	6.5	20.14
V2	7.4	6.8	2460	13.05	40.8	5.0	18.91
C	7.6	7.2	276	9.3	22.04	5.7	6.50

V1: Vallcebre 1; V2: Vallcebre 2; C: Castellbisbal; H: humedad a 60°C; LOI: pérdida al fuego por ignición a 1050°C; MO: materia orgánica.

En la Figura 4.4 se representan los resultados de la identificación de las fases minerales analizadas por DRX. Los difractogramas de la Figura 4.4 (A) corresponden a la difracción de rayos X en polvo de la fracción inferior a 125 micras de cada suelo (V1, V2, C), mientras que los de la Figura 4.4 (B), se obtuvieron a partir del análisis de DRX de la fracción arcilla.

Los difractogramas de la muestra V1 de Vallcebre (Figura 4.4 A) manifiestan un pico muy marcado de dolomita (carbonato cálcico-magnésico), la presencia de calcita y la ausencia de yeso.

En la muestra de Vallcebre V2 (Figura 4.4 A) se distingue la presencia de cuarzo y un pico muy notable de calcita (carbonato cálcico) y yeso (Gy) (sulfato de calcio).

A partir de los difractogramas de la muestra C de Castellbisbal (Figura 4.4 A), identificamos minerales silicatados como el cuarzo (Q) y feldespato (Fd), minerales de las arcillas como illita (I) y caolinita (K), y carbonatos de calcio y magnesio como calcita (Ca) y dolomita (Do).

Centrándonos en la región con valores angulares 2-Theta bajos (Figura 4.4 A), correspondiente a los minerales de las arcillas, en las tres muestras identificamos la presencia de caolinita y en las muestras de Vallcebre (V1 y V2) algunas bandas anchas que podrían corresponder a algunos minerales de las arcillas del grupo de las esmectitas.

Los difractogramas resultantes de los análisis de la fracción arcilla (Figura 4.4 B) a partir de agregados orientados secados al aire (OAN) y de agregados orientados tratados

con ethylen-glycol (OAG) corroboran la presencia de clorita e illita en la muestra C, no detectada en la difracción de muestra en polvo (Figura 4.4 A). Los análisis realizados en las muestras de Vallcebre nos permiten identificar la presencia de illita en V1, la cual es ausente en V2. El desplazamiento de las bandas anchas en la región angular de 2-Theta entre 4° y 8°, por comparación entre los difractogramas OAG y OAN, revela el comportamiento expansivo de algunas arcillas, tal y como confirma la presencia de los minerales del grupo de las esmectitas.

Las distinciones mineralógicas entre las muestras de suelo estudiadas pueden explicar las diferencias encontradas en los parámetros generales de caracterización de los suelos y, por lo tanto, el comportamiento de los mismos. Por un lado, la presencia de yeso en V2 se relaciona con el alto valor de CE detectado en este suelo. Por otro lado, un valor alto de pérdida al fuego por ignición (LOI) se asocia con un alto contenido en carbonatos, como sucede en las dos muestras de Vallcebre (V1 y V2).

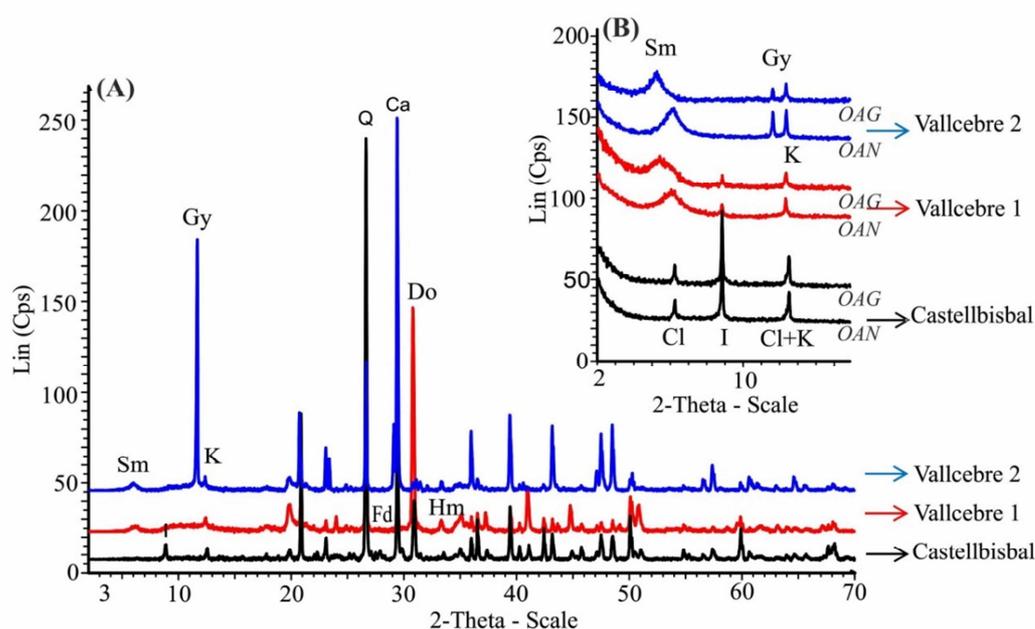


Figura 4.4. Difractogramas para la mineralogía total (A) y para la mineralogía de arcillas (B). Sm: esmectita, Cl: clorita, I: illita, K: caolinita, Gy: yeso; Q: cuarzo; Fd: feldspato; Ca: calcita; Do: dolomita; Hm: hematites. OAG: agregados orientados tratados con ethylen-glycol (*glicolated oriented aggregates*); OAN: agregados orientados secados al aire (*normal oriented aggregates*).

Es remarcable discutir la disimilitud entre los valores de CIC previamente mencionada. La CIC está directamente relacionada con la cantidad y tipo de mineral de la arcilla contenida en el suelo, y con el contenido de materia orgánica. Según los datos reportados de la distribución del tamaño de partícula (Tabla 4.1), se podría esperar que los suelos de Castellbisbal tuviesen una CIC superior, ya que tienen un mayor porcentaje de partículas con un tamaño inferior a 100 micras. Sin embargo, los valores de CIC de las muestras de Vallcebre son tres veces superiores a la CIC del suelo de Castellbisbal (Tabla 4.2). Este hecho puede explicarse por la presencia de arcilla expandible de tipo esmectítico presente en los suelos de Vallcebre.

Los resultados del análisis químico multielemental por XRF en los suelos estudiados se resumen en la Tabla 4.3. Por convenio, los elementos mayoritarios se expresan en forma

de óxidos (en %), mientras que los elementos minoritarios y traza están en forma de elementos químicos en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

En relación al contenido en metales y metaloides, los suelos de Castellbisbal tienen concentraciones superiores que los de Vallcebre. Este resultado podría estar asociado con la importancia de la actividad metalúrgica en la zona de Casellbisbal y alrededores, en las cercanías del Área Metropolitana de Barcelona. Cabe destacar las elevadas concentraciones de Cu y Zn, dos órdenes de magnitud superior en el suelo de Castellbisbal con respecto a los de Vallcebre. Como excepción, la concentración de Cr en las muestras V1 es de $57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mientras que en V2 y en C no se detectaron concentraciones de este elemento ($<10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) con la técnica utilizada.

Tabla 4.3. Resultados de la composición química multielemental de los suelos de estudio obtenidos por EDXRF

	Vallcebre 1	Vallcebre 2	Castellbisbal
Componentes mayoritarios	Concentración (%)		
NaO	0.14	<0.02	0.52
MgO	6.21	1.89	3.42
Al ₂ O ₃	8.56	5.79	7.20
SiO ₂	30.20	19.60	37.55
P ₂ O ₅	<0.01	<0.01	0.43
SO ₃	0.08	2.06	0.19
Cl	0.01	0.01	0.07
K ₂ O	1.00	0.29	2.10
CaO	12.20	26.90	22.45
TiO ₂	0.48	0.34	0.64
Fe ₂ O ₃	3.61	2.31	3.64
Elementos minoritarios y traza	Concentración ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
Cr	57	<10	<10
Mn	142	71	208
Cu	<3	<3	130
Zn	26	<2	169
As	<10	<10	10
Br	<1	<1	26
Rb	93	26	111
Sr	162	304	304
Y	12	11	21
Zr	123	89	353
Sn	85	86	127
Sb	7	<2	8
Pb	27	<2	82

4.4.2. Resultados de los análisis de las aguas de riego

En cuanto a las muestras de agua analizadas, las aguas regeneradas (D1 y D2) contienen mayor carga de metales y de nutrientes que el agua del acuífero (Aq), tal como se reporta en los resultados analíticos de la Tabla 4.4. Sin embargo, los metales están presentes en muy bajas cantidades, como elementos traza ($1\text{-}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y ultratrazas ($<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Según el RD 1620/2007, las muestras de agua analizadas cumplen con los criterios químicos, referidos a metales y metaloides, de calidad de agua regenerada para uso agrícola, ya que las concentraciones encontradas en los elementos analizados son inferiores a las concentraciones máximas permitidas para estos elementos. Algunos metales como Ag, Cd, Hg y Pb, están en niveles de concentración incluso por debajo

del límite de detección instrumental ($0.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Por este motivo, estos elementos no se han considerado en los análisis de la varianza ni en los cálculos de las ratio.

Tabla 4.4. Caracterización de las aguas de riego (entrada a la columna)

Parámetro	unidad	MilliQ		D1		D2		Aq	
		Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
pH	-	6.9	0.9	7.2	0.3	7.5	0.2	7.7	0.2
CE	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	3	2	1090	70	2800	200	1690	90
T	$^{\circ}\text{C}$	25	3	25	3	25	3	25	3
Turbidez	UNT	1.2	0.1	3.1	1.8	2.7	0.8	4.3	1.7
SS	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<3	-	5	2	7	4	<3	-
DQO	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<10	-	45	11	90	40	22	15
N-NTK	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<3	-	30	8	40	10	<3	-
N-NH ₄	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<3	-	20	10	26	7	<3	-
P ₂ O ₅	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.5	-	1.0	0.5	<0.5	-	<0.5	-
Na ⁺	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<1	-	140	90	340	20	150	10
Mg ²⁺	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<1	-	19	6	30	3	33	2
K ⁺	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<10	-	20	10	40	3	27	1
Ca ²⁺	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<5	-	80	10	80	30	70	3
Al	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.7	0.4	6	2	8.3	0.8	1.6	0.9
Cr	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	0.8	0.6	1.9	0.1	1.03	0.02
Mn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.6	0.4	40	40	65	8	6	8
Fe	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	2	4	30	30	60	20	3	1
Co	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	2	2	6.4	0.1	0.53	0.03
Ni	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	20	20	65	2	2.1	0.2
Cu	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1	1	30	20	20	20	6	2
Zn	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8	0.8	20	20	41	9	2.5	0.3
As	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	2.1	0.3	2.6	0.1	1.28	0.05
Se	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	0.37	0.03	0.35	0.06	0.52	0.03
Ag	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	0.25	-	<0.25	-	<0.25	-
Cd	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	<0.25	-	<0.25	-	<0.25	-
Sb	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	1	1	4.5	0.1	0.9	0.2
Hg	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	<0.25	-	<0.25	-	<0.25	-
Pb	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.25	-	<0.25	-	<0.25	-	<0.25	-

SS: sólidos en suspensión

(n=3, n: número de muestras)

Resultados ANOVA entre D1 y D2

Las diferencias de concentración de los elementos químicos analizados entre las dos aguas de depuradora estudiadas se evaluaron a partir del análisis de la varianza ANOVA no paramétrica para muestras independientes (n=3 para cada tipo de agua) y con un nivel de confianza al 95 % (p=0.05).

A partir de los valores mostrados en la tabla 4.4 se observa que las aguas de la depuradora D2 contienen mayores niveles de salinidad y de metales y metaloides que las aguas de la depuradora D1. Los resultados de los análisis estadísticos confirmaron esta tendencia, detectándose diferencias significativas (p<0.05) para las siguientes variables: CE, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Cr, Co, Ni, As, Sb (significativamente superiores en D2).

Resultados ANOVA entre Aq y D2

Para el segundo experimento, se compararon las concentraciones de los elementos determinados en las aguas de riego del acuífero (Aq) con los valores de concentraciones en las aguas de la depuradora D2 mediante análisis ANOVA no paramétrica para muestras independientes (n=3 para cada tipo de agua) y con un nivel de confianza al 95 % (p=0.05).

En términos generales, a partir de los valores reportados en la Tabla 4.4, se observa que las concentraciones de todos los elementos químicos analizados, excepto el Se, son superiores en las aguas de depuradora con respecto a las aguas del acuífero. Tras el análisis estadístico se confirma la existencia de diferencias significativas ($p=0.05$), además de la CE, para los elementos siguientes: Na^+ , K^+ , Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sb (significativamente superiores en D2) y para Se (significativamente superior en Aq).

4.4.3. Resultados de las Ratio de los experimentos en columna

Para facilitar la visualización de las concentraciones de los elementos detectados en las aguas de riego (entrada a la columna) con respecto a las concentraciones de los mismos en los lixiviados (salida de la columna), se consideró trabajar con los valores de las ratio, calculadas según se indicó en el apartado 4.3.5 (ec. 4.1).

Para un elemento determinado, un valor de $R=1$ indica que no se produjo ningún cambio en la concentración del elemento considerado en el lixiviado, con respecto al agua de entrada. Un valor de $R<1$ se relaciona con un enriquecimiento del elemento químico en el lixiviado con respecto al agua de riego, es decir, parte de este elemento procederá de la lixiviación de la columna de suelo. Por último, si $R>1$, significará una disminución en la concentración del elemento estudiado en el lixiviado con respecto al agua de riego; es decir, implica un proceso de retención del elemento en el suelo.

Los valores de las ratio de los elementos detectados se han representado mediante gráficos de barras (valor promedio para $n=3$). Para facilitar la interpretación, en cada gráfico se representa una línea horizontal discontinua que cruza en el eje de ordenadas en $Y=1$ ($R=1$). Los valores por debajo de la línea ($R<1$) representan lixiviados enriquecidos en estos elementos, mientras que valores por encima de la línea ($R>1$) indican que se produjo una retención del elemento en el suelo de la columna por el aporte del agua de riego.

Experimento 1

Influencia del agua de riego regenerada sobre diferentes tipos de suelo

Los resultados mostrados en las Figuras 4.5 a 4.8 representan los valores de la ratio para cada columna, correspondientes al promedio de tres riegos ($n=3$). Las líneas verticales representan la desviación estándar. Tras el riego con una misma agua regenerada sobre tres tipos de suelos distintos, se observaron algunas diferencias en la composición de los lixiviados generados después de la percolación del agua a través de cada columna de suelo. Estas diferencias se pueden comparar con los valores de la ratio (R) obtenidos en cada caso.

En cuanto a los elementos mayoritarios, hay algunas diferencias en el comportamiento de los suelos con la interacción de las aguas de riego entre cationes monovalentes y divalentes (Figura 4.5). Por un lado, los suelos de Vallcebre (V1 y V2), ricos en esmectitas, retienen fuertemente los cationes monovalentes, como el sodio y el potasio (Na^+ y K^+), tras el riego con aguas regeneradas. Los lixiviados procedentes de las columnas de suelo de Castellbisbal (ricos en clorita e illita) están enriquecidos en K^+ con respecto al agua de riego (D1 o D2), mientras que el Na^+ no es tan fácilmente

lixiviado. Los resultados estadísticos de ANOVA no paramétrica mostraron diferencias significativas entre los suelos de Castellbisbal y de Vallcebre para la Ratio de K^+ con las aguas de las dos depuradoras.

Por otro lado, los cationes divalentes calcio y magnesio (Ca^{2+} y Mg^{2+}) muestran otro patrón de comportamiento. Estos cationes son lixiviados en todos los casos, por las altas concentraciones en los suelos. Las Ratios de Ca^{2+} y Mg^{2+} para V2 son menores que para los otros dos suelos; es decir, se lixivian en mayor proporción. Los resultados estadísticos mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) para las Ratios de concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} entre V1 y V2. La concentración de Ca en los suelos V2 (27% CaO) es más del doble que en V1 (12 % CaO). Esto podría explicar las diferencias en el la cantidad de Ca lixiviado entre ambos suelos. En la representación gráfica de la Ratio del Ca para el riego con agua MilliQ de la Figura 4.5 no se aprecia la barra de V2 por este motivo, ya que la concentración de este elemento en los lixiviados es muy elevada y el cociente de concentraciones es próximo a cero.

Cabe destacar que los resultados obtenidos del riego con aguas de ambas depuradoras son muy similares, hecho que sugiere que, en muchos casos, la respuesta de los suelos frente al riego con aguas de depuradora depende más de las características del suelo receptor que del tipo de agua.

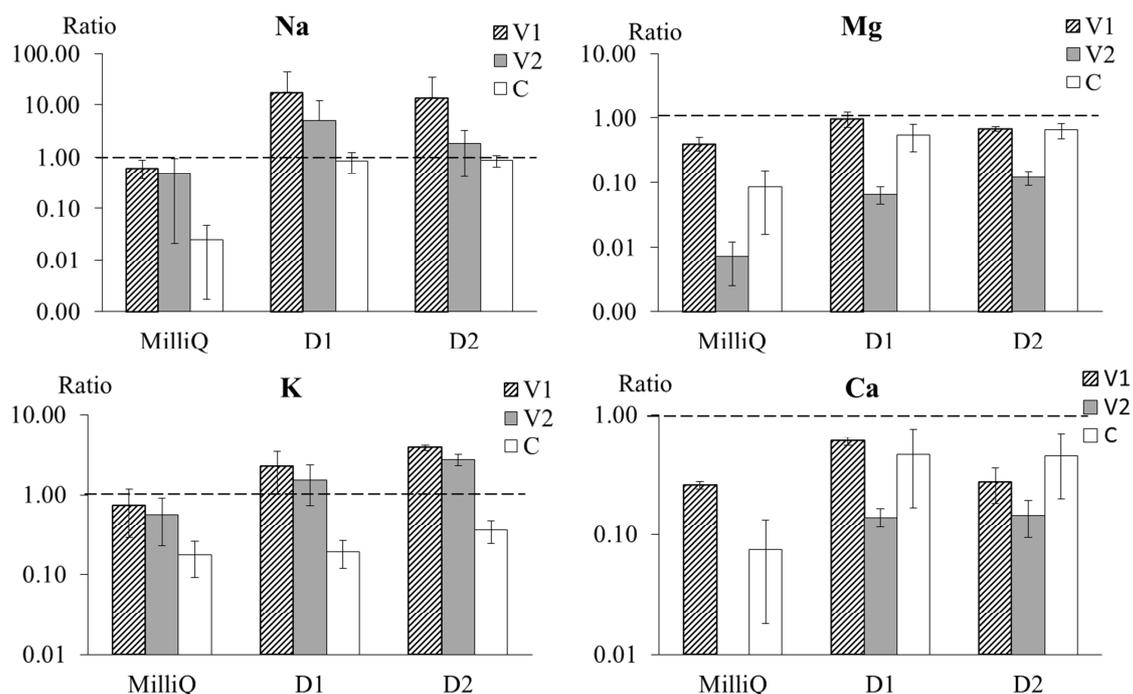


Figura 4.5. Ratio de concentraciones de cationes mayoritarios entre aguas de riego y lixiviados (entrada/salida) de las columnas del experimento 1. V1: Vallcebre 1, V2: Vallcebre 2, C: Castellbisbal. D1 y D2: agua regenerada de la EDAR 1 y D2, respectivamente.

Para los tres tipos de suelo, las concentraciones de algunos elementos traza y ultratrazas en los lixiviados están empobrecidas con respecto a las concentraciones en las aguas de riego. Esto acontece para el Al, Mn, Fe, Co, Ni y Zn (Figura 4.6), para los cuales predomina su retención en los suelos frente a la lixiviación ($R > 1$). Para la mayoría de los elementos mencionados, V1 es el suelo que más cantidad de metales retiene (valor

de Ratio superior), independientemente de la procedencia del agua de depuradora. Se ha de tener en cuenta que V1 es el suelo que presenta el valor más elevado de CIC ($20.14 \text{ meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$). Para todos los elementos, el valor de R en el suelo de Vallcebre V1 es superior que para V2 y C, indicando que estos elementos se lixivian menos en los suelos de Vallcebre 1. Sin embargo, los resultados del análisis ANOVA no paramétrica no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los valores de las Ratio de los tres suelos para ninguno de estos elementos ni diferencias según la procedencia del agua de depuradora.

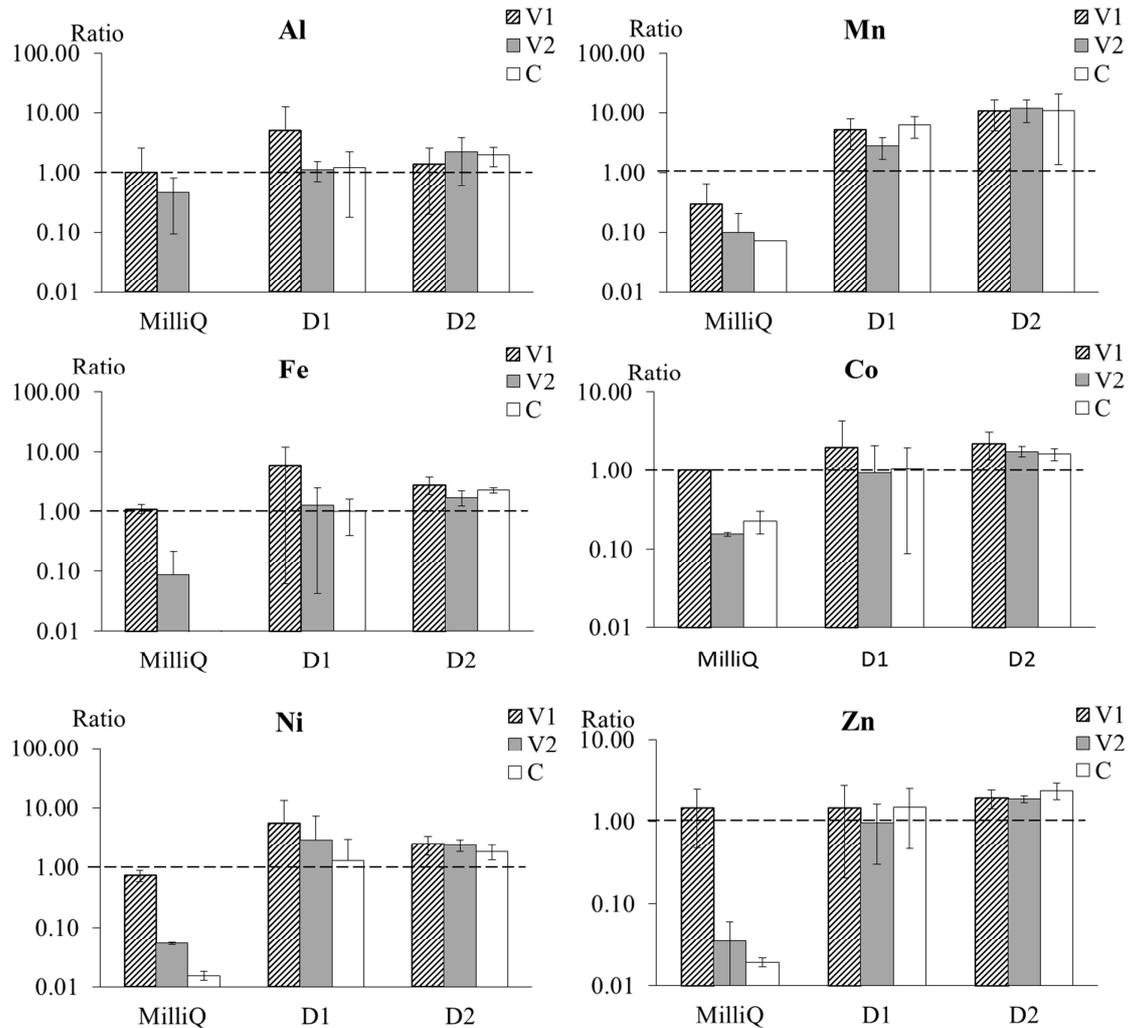


Figura 4.6. Ratio de concentraciones de metales y metaloides entre aguas de riego y lixiviados (entrada/salida) de las columnas del experimento 1, para los cuales predomina la retención en los suelos frente a la lixiviación ($R > 1$). V1: Vallcebre 1 (Carot), V2: Vallcebre 2 (Molí), C: Castellbisbal. D1 y D2: agua regenerada de la EDAR 1 y D2, respectivamente.

En otros casos, el comportamiento de determinados elementos químicos sobre diferentes suelos muestran diferencias más notables, ya que para un mismo elemento, en algunos suelos se retienen y en otros se lixivian, en función de las características físico-químicas y mineralógicas. Por ejemplo, se observó que el aporte de cromo (Cr) y de cobre (Cu) contenido en las aguas de riego se retienen en los suelos de Vallcebre ($R > 1$), mientras que estos metales se lixivian en las columnas de suelo de Castellbisbal ($R < 1$) (Figura 4.7). Los resultados del análisis de la varianza ANOVA no paramétrica confirmó que tales diferencias son significativas al 95% de confianza ($p < 0.05$), tanto

regando con agua regenerada de la depuradora D1 como de la depuradora D2. En el caso del cobre, influye notoriamente la concentración de este elemento en los suelos, ya que en los de Vallcebre está por debajo del límite de detección instrumental ($<3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), mientras que la concentración de Cu en suelos de Castellbisbal es de $130 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Tabla 4.3). Para el caso del cromo, la concentración de este elemento en el suelo no es el factor principal de las diferencias de comportamiento observadas según la Ratio. El suelo con mayor concentración de Cr es el de Vallcebre V1 ($57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), mientras que en V2 y C no se detectó este elemento ($<10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Cr) con la técnica empleada. Sin embargo, en el gráfico que representa los valores de las Ratio para el Cr (Figura 4.7) se observa mayor lixiviación (menor valor de R) en las columnas de suelos de Castellbisbal. Esto significa que en los procesos de retención o lixiviación de los elementos químicos no sólo influye la concentración inicial de un elemento en cuestión en las aguas de riego y en el suelo, sino que las características físico-químicas y mineralógicas de los suelos son factores determinantes.

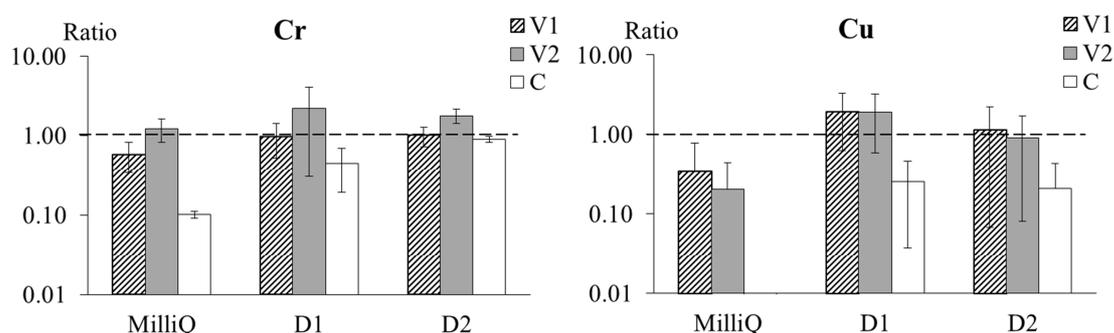


Figura 4.7. Ratio de concentraciones de Cr y de Cu entre aguas de riego y lixiviados (entrada/salida) de las columnas del experimento 1. V1: Vallcebre 1, V2: Vallcebre 2, C: Castellbisbal. D1 y D2: agua regenerada de la EDAR 1 y D2, respectivamente.

En referencia a otros elementos potencialmente contaminantes (As, Se, y Sb), tanto el As como el Sb contenidos en las aguas de depuradora D1 y D2 son retenidos en los suelos de Vallcebre ($R>1$), a diferencia de los suelos de Castellbisbal, cuyos lixiviados están enriquecidos en estos elementos ($R<1$) (Figura 4.8). Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica contrastaron las diferencias entre los valores de la Ratio de As y Sb en suelos de Castellbisbal y de Vallcebre (V1 y V2) con un 95% de confianza ($p<0.05$).

El antimonio (Sb) es un elemento de interés. Se pueden remarcar las diferencias entre la Ratio media para el Sb resultante de tres riegos de V1, V2 y C con aguas de la depuradora D2. Los valores medios de las Ratio entre agua de entrada (D2) y lixiviados de V1, V2 y C fueron 13 ± 2 , 10 ± 6 y 0.6 ± 0.1 , respectivamente (para $n=3$). Estas diferencias son notables, teniendo en cuenta que la concentración de Sb en los suelos V1 y C son muy similares (7 y $8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Sb, respectivamente), y que la concentración de este elemento en el suelo V2 no se detectó con la técnica utilizada ($<2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Sb) (Tabla 4.3). Por tanto, el tipo de suelo juega un papel importante en los procesos de retención de estos elementos en el suelo o en la lixiviación de los mismos. Por otro lado, la concentración de Sb en las aguas de depuradora, presenta diferencias significativas ($p<0.05$) entre D1 y D2 cuyas concentraciones medias fueron 1.3 ± 1.5 y $4.5\pm 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (para $n=3$) (ver Tabla 4.4 y resultados ANOVA entre D1 y D2 en apartado 4.4.2). En el gráfico de las Ratio para el Sb (Figura 4.8) también se observan

valores más elevados de la Ratio para D2 con respecto a D1. Esto indica que los suelos de las columnas regados con agua de la depuradora D2 (las cuales contienen mayor concentración de Sb) retienen más cantidad de Sb que los suelos de las columnas regadas con agua de la depuradora D1.

En cuanto al selenio, los valores de la Ratio obtenidos para las columnas de suelo V1 regadas con aguas de depuradora ($R > 1$) indican que este elemento se absorbe ligeramente en el suelo, mientras que las Ratio para V2 y C son muy inferiores ($R < 1$) y se asocian a una transferencia de este elemento hacia los lixiviados. Como se indicó en el apartado 4.4.2 (ANOVA entre D1 y D2), no se encontraron diferencias significativas para la concentración de Se entre las aguas de riego D1 y D2. En los suelos este elemento no se pudo determinar. Los valores de las Ratio de los blancos experimentales (riego con agua MilliQ) muestran mayor lixiviación de Se en el suelo de Castellbisbal (valor de R inferior), seguido de V2 y, por último V1 (valor de R superior). Por lo tanto, el suelo de Vallcebre, especialmente V1, tiene mayor facilidad para retener Se en su estructura. Los resultados del análisis de la varianza ANOVA no paramétrica para la Ratio de Se entre los tres suelos mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre V1 y C y entre V1 y V2.

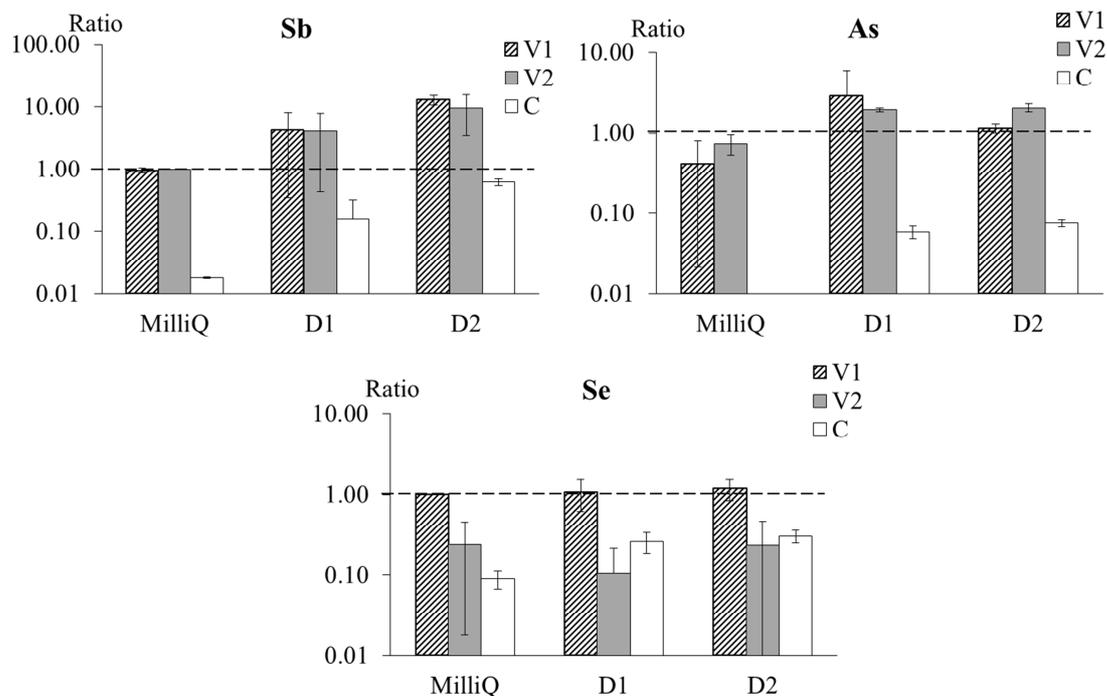


Figura 4.8. Ratio de concentraciones de Sb, As y Se entre aguas de riego y lixiviados (entrada/salida) de las columnas del experimento 1. V1: Vallcebre 1, V2: Vallcebre 2, C: Castellbisbal. D1 y D2: agua regenerada de la EDAR 1 y D2, respectivamente.

Experimento 2

Diferencias en el comportamiento de determinados elementos químicos sobre el suelo de Castellbisbal en función del tipo de agua de riego

Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica ($p < 0.05$) mostraron que existen diferencias significativas ($p < 0.05$) en los valores de las Ratio entre los suelos de Castellbisbal regados con agua del acuífero (Aq) y con agua regenerada de la depuradora D2 para los elementos siguientes: Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cr, Cu, As, Se, Sb.

En la Figura 4.9 se representan los valores promedio de las Ratio para cada elemento y columna experimental, según el tipo de agua de riego: Aq o D2. En la Figura 4.9 A se representan los elementos que se adsorbieron en el suelo cuando se regaron con agua regenerada ($R > 1$) pero que al utilizar agua del acuífero se lixiviaron ($R < 1$): Mn, Fe, Co, Zn y Ni. En la Figura 4.9 B, se representan los elementos cuyas concentraciones en los lixiviados fueron superiores que en las aguas regeneradas ($R < 1$): Cr, Cu, As, Se, Sb. Sin embargo, después de regar con agua del acuífero se lixiviaron el Cr y el Cu pero el As, Se y Sb se quedaron retenidos en el suelo.

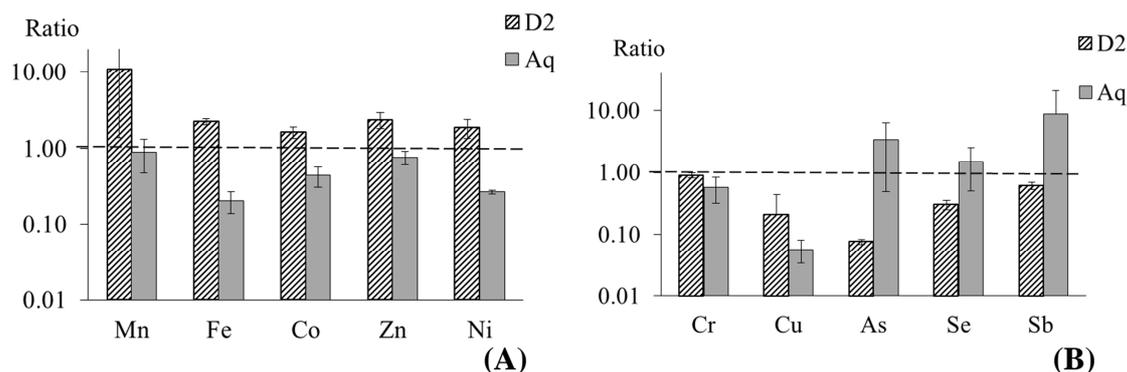


Figura 4.9. Ratio de concentraciones según el tipo de agua de riego en suelos de Castellbisbal para los elementos que mostraron diferencias significativas entre tipos de agua. (A). Elementos que tienden a retenerse en el suelo tras el riego con agua depurada ($R > 1$). (B) Elementos que tienden a lixiviarse tras el riego con agua depurada ($R < 1$). D2: agua regenerada de la depuradora 2, Aq: agua del acuífero del Llobregat.

Los resultados de las pruebas ANOVA no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los valores de la Ratio (entrada/salida) según el tipo de agua de riego (Aq o D2) para los cationes mayoritarios (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) y para el Al (Figura 4.10).

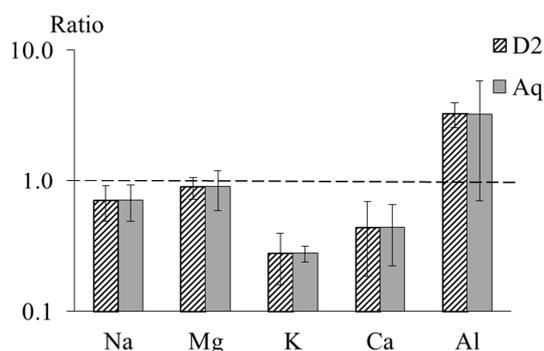


Figura 4.10. Ratio de concentraciones según el tipo de agua de riego en suelos de Castellbisbal para los elementos que no mostraron diferencias significativas entre tipos de agua. D2: agua regenerada de la depuradora 2, Aq: agua del acuífero del Llobregat.

Sin embargo, las aguas de riego sí eran significativamente distintas en Na^+ , K^+ y Al (ver Tabla 4.4 y resultados ANOVA entre Aq y D2 en apartado 4.4.2). Esto indica que, independientemente de usar agua de riego del acuífero o regenerada, se produjo el mismo efecto sobre el suelo. Según los valores de concentración de estos elementos en los lixiviados recogidos, y en comparación con las concentraciones en las aguas de riego

(Aq y D2), se produjo una lixiviación de K^+ y Ca^{2+} ($R < 1$), una leve lixiviación de Na^+ y Mg^{2+} y una adsorción de Al en el suelo (Figura 4.10).

4.5. CONCLUSIONES

Las normativas legales actuales en materia del uso de aguas regeneradas se centran básicamente en la regulación de niveles máximos permitidos de ciertos parámetros de calidad en las aguas objeto de reutilización, en función del uso al cual van a ser destinadas (industrial, riego agrícola, urbano, mantenimiento de ecosistemas, recarga artificial de acuíferos, etc.). Sin embargo, no se tiene en consideración el medio receptor sobre el cual se va a aplicar el agua, siendo éste de gran importancia.

Las aguas regeneradas utilizadas en este estudio cumplen los criterios de calidad físico-química del RD 160/2007, para la calidad de riego agrícola. Las concentraciones de los elementos son muy bajas y en algunos casos (Ag, Hg, Cd, Pb) por debajo del límite de detección instrumental ($< 0.250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los resultados de los experimentos realizados en este trabajo muestran que el tipo de agua de depuradora (procedente de una zona metropolitana con actividad industrial o de zona urbana con actividad agrícola y altamente turística) no influye tanto sobre el comportamiento del suelo, en cuanto a movilidad o retención de los elementos químicos considerados, como el tipo de suelo al cual se aplica.

Después del riego con agua de composición química determinada, en función de las características físico-químicas de los suelos, existen diferencias en la movilidad y retención de los elementos químicos. En particular, la mineralogía de los suelos y especialmente los minerales de las arcillas, influyen sobre este comportamiento.

La tasa de lixiviación de los cationes mayoritarios (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) a través del perfil de suelo de Castellbisbal es la misma, independientemente del agua de riego utilizada (Aq o D2). El cambio de agua de riego del acuífero (Aq) por el agua de depuradora (D2) no aumentaría un posible peligro por sodicidad a corto plazo.

Los suelos esmectíticos (V1 y V2) tienen mayor capacidad de retención de sodio, y de cationes en general ($R > 1$). Pudiendo producirse un aumento de sodicidad del suelo que podría dificultar la retención de nutrientes como el potasio y el calcio.

El potasio presenta un comportamiento diferente dependiendo de los minerales de la arcilla de cada suelo. Los suelos ricos en esmectita retienen fácilmente el K^+ que proviene del agua de riego ($R > 1$), a diferencia de los suelos ricos en illita y clorita ($R < 1$). El potasio es un elemento necesario en cantidades sustanciales en suelos cultivados y su pérdida puede afectar en gran medida la fertilidad del suelo. La ratio del Ca y Mg es inferior a 1 ($R < 1$) en todos los casos estudiados.

Respecto los elementos minoritarios y traza se observó que los aportes de Mn, Fe, Co, Ni y Zn contenidos en las aguas regeneradas procedentes de las EDARs D1 y D2, quedan retenidos en todos los suelos estudiados ($R > 1$). Sin embargo, usando agua del acuífero, que contiene concentraciones inferiores en estos metales, éstos se lixivian por el perfil del suelo ($R < 1$).

El As y Sb, considerados potencialmente contaminantes, muestran comportamientos distintos en función del tipo de suelo. Los suelos ricos en arcillas esmectíticas (suelos de Vallcebre V1 y V2), tienden a retener el As y Sb ($R > 1$). Si las arcillas predominantes son illitas y cloritas (suelo de Castellbisbal), tienden a lixiviarse dichos contaminantes ($R < 1$), pudiendo atravesar la zona vadosa y posiblemente alcanzar el nivel freático, incrementando la vulnerabilidad del acuífero frente a posible contaminación por estos metales.

El reemplazo del agua de riego del acuífero del Llobregat en los suelos de Castellbisbal por agua procedente de la depuradora, modifica el comportamiento de As, Se y Sb en el suelo, ya que el riego con agua del acuífero favorece la retención en el suelo ($R > 1$).

Según lo expuesto anteriormente, consideramos que antes de regar con aguas regeneradas, además de tener en cuenta los parámetros legales basados en valores máximos permitidos en las aguas de riego, se recomienda realizar una caracterización del medio receptor para evaluar posibles interacciones en la Zona Crítica. Además, también sería recomendable valorar los cambios producidos durante y después de un período de riego con agua regenerada para gestionar correctamente los suelos y los cultivos y proteger el medio ambiente de cualquier peligro potencial que se pudiera ocasionar a largo plazo.

4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Hamaiedeh, H., Bino, M. (2010) Effect of treated grey water reuse in irrigation on soil and plants. *Desalination*, 256: 115–119.
- Alobaidy, A.H.M.J., Al-Sameraiy, M.A., Kadhem, A.J., Majeed, A.A. (2010) Evaluation of Treated Municipal Wastewater Quality for Irrigation. *Journal of Environmental Protection* (Irvine, Calif) 01: 216–225.
- Angelakis, A.N., Bontoux, L., Lazarova, V. (2003) Challenges and prospectives for water recycling and reuse in EU countries. *Water Science & Technology, Water Supply*. 3: 59–68.
- Bahri, A. (2009) Managing the other side of the water cycle: Making wastewater an asset, Technical Committee (TEC) paper N° 13, *Global Water Partnership*, Stockholm.
- CEC: Council of the European Communities. Directive 2000/60/EC establishing a framework for the community action in the field of water policy (EEU Water Framework Directive). Official Journal of the European Union, 2000. L 327/1-72.
- CRCRLL (2015) *Parc Riu Llobregat*. Consorci per a la Recuperació i Conservació del Riu Llobregat. Disponible en: <http://www.parcriullobregat.cat> (última consulta: Febrero de 2017).
- De Bustamante, I., Cabrera, M.C., Candela, L., Lillo, J., Palacios, M.P. (2010) La reutilización de aguas regeneradas en España: ejemplos de aplicación en el marco del proyecto CONSOLIDER-TRAGUA. *Aqua-LAC*. Num1 (vol 2): 1-17.

- Gatica, J., Cytryn, E. (2013) Impact of treated wastewater irrigation on antibiotic resistance in the soil microbiome. *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 3529-3538.
- Gerba, C.P., Rose, J.B. (2003) International guidelines for water recycling: microbiological considerations, in: *Water Science & Technology*. Water Supply 3, 311-316.
- Guàrdia R. (1995) *La colonització vegetal de les àrees erosionades de la conca de La Baells (Alt Llobregat)* [Tesis Doctoral]. Directores: Josep M. Ninot i Sugrañe, Josep Raventós Bombèhi. Barcelona: Universitat de Barcelona, Departament de Biologia Vegetal (U. Botànica).
- Halliwell, D.J., Barlow, K.M., Nash, D.M. (2001) A review of the effects of wastewater sodium on soil physical properties and their implications for irrigation systems. *Australian Journal of Soil Research*, 39: 1259- 1267.
- Hamilton, A.J., Stagnitti, F., Xiong, X., Kreidl, S.L., Benke, K.K., Maher, P. (2007) Wastewater Irrigation: The State of Play. *Vadose Zone Journal*, 6: 823.
- IGC (2012) Ferrer, V., Ascaso, M., Sastrón, E. Mapa de sòls de Catalunya 1:25000 (MSC25M). Especificacions Tècniques. Institut Geològic de Catalunya, Generalitat de Catalunya.
- Jawad, A.H., Al-Samaraiy, M.A., Kadhem, A.J., Majeed, A.A. (2010) Evaluation of Treated Municipal Wastewater Quality for Irrigation. *Journal of Environmental Protection*, 1: 216-225.
- Lado, M., Ben-Hurr, M. (2010). Effects of irrigation with different effluents on saturated hydraulic conductivity of arid and semiarid soils. *Soil Science Society of America Journal* 74, 23-32.
- Lazarova, V., Bahri, A. (2005) *Water Reuse for irrigation: Agriculture, Landscapes, and Turf Grass*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Levy, G.J. (2011) Impact of long-term irrigation with treated wastewater on soil-structure stability- The Israeli experience. *Review. Israel Journal of Plant Science*, 59: 95- 104.
- MAPA (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación) (1994). *Métodos Oficiales de Análisis*. Tomo III. Secretaría General de Alimentación, Madrid.
- Minhas, P.S., Samra, J.S. (2004) *Wastewater use in peri-urban agriculture: impacts and opportunities*. Karnal: Central Soil Salinity Research Institute.
- Mohammad, M., Mazahreh, N. (2003) Changes in soil fertility parameters in response to irrigation of forage crops with secondary treated wastewater. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 34, 9-10, 1281-1294.
- Navarro, A., Martínez, F. (2008) Effects of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Bioresource Technology*, 99: 7521-7530.
- Navarro, A., Cardellach, E. (2009) Mobilization of Ag, heavy metals and Eu from the waste deposit of the Las Herrerias mine (Almería, SE Spain). *Environmental Geology*, 56: 1389-1404.
- Navarro, A., Martínez, F. (2010). The use of soil-flushing to remediate metal contamination in a smelting slag dumping area: Column and pilot-scale experiments. *Engineering Geology*, 115: 16-27.

- Oron, G., Campos, C., Gilleman, L., Salgot, M. (1999) Wastewater treatment, renovation and reuse for agricultural irrigation in small communities. *Agricultural Water Management*, 38: 223-234.
- Papadopoulos, I. (1995) *Wastewater Management for Agriculture Protection in the Near East Region*, Technical Bulletin. Cairo: FAO, Regional Office for the Near East.
- Pedrero, F., Kalavrouziotis, J., Alarcón, J.J., Koukoulakis, P., Asano, T. (2010) Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture-Review of some practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management*, 97: 1233- 1241.
- Qadir, M., Ghafoor, A., Murtaza, G. (2000) Cadmium concentration in vegetable grown on urban soils irrigated with untreated municipal sewage. *Environment, Development and Sustainability*, 2:11-19.
- Qadir, M., Scott, C.A. (2010) Non-Pathogenic Trade-Offs of Wastewater irrigation. En: Dreschel, J., et.al. (eds) *Wastewater Irrigation and Health. International Development*. London: Earthscan Publications. 101-126.
- Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. Ministerio de la Presidencia. BOE, 294 de 8 de diciembre de 2007, 50639- 50661.
- Regüés, D., Pardini, G., Gallart, F. (1995) Regolith behavior and physical weathering of clayey mudrock as dependent on seasonal weather conditions in a badland area at Vallcebre Eastern Pyrenees. *Catena*, 25: 199-212.
- Relyea, J.F. (1982) Theoretical and experimental considerations for the use of the column method for determining retardation factors. *Radioactive Waste Management and Nuclear Fuel Cycle*, 3: 151–166.
- Richardson, S.D., Ternes, T.A. (2014) Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 86: 2813–2848.
- Schacht, K., Chen, Y., Tarchitzky, J., Lichner, L., Marschner, B. (2014) Impact of treated wastewater irrigation on water repellency of Mediterranean soils. *Irrigation Science*, 32: 369-378.
- Schacht, K., Marschner, B. (2015) Treated wastewater irrigation effects on soil hydraulic conductivity and aggregate stability of loamy soils in Israel. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 63: 47-54.
- Shainberg, I., Letey, J. (1984) *Response of soils to sodic and saline conditions*. *Hilgardia*, 52: 1-57.
- Simmons, R.W., Ahmad, W., Noble A.D., Blummel, M., Evans, A., Weckenbrock, P. (2010) Effect of long-term un-treated domestic wastewater reuse on soil quality, wheat grain and staw yields and attributes of fodder quality. *Irrigation and Drainage Systems*, 24: 95-112.
- Solé, A., Josa, R., Pardini, G., Aringhieri, Plana, F., Gallart, F. (1992) How Mudrock and Soil Physical Properties influence Badland Formation at Vallcebre (Pre-Pyrenees, NE Spain). *Catena*, 19: 287-300.
- Tarchitzky, J., Lerner, O., Shani, U., Arye, G., Lowengart-Aycicegi, A., Berner, A., Chen, Y. (2007) Water distribution pattern in treated wastewater irrigated soils: hydrophobicity effect. *European Journal of Soil Science*, 58: 573-588.

Westcot, D.W., Ayers, R.S. (1985) Irrigation Water quality criteria. En: Pettygrove, G. S., Asano, T. (eds) *Irrigation with Reclaimed Municipal Wastewater- A Guidance Manual*. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.

WHO (2006) *Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater*, volume 2: Wastewater Use in Agriculture, World Health Organization, Geneva.

PROGRAMAS ESTADÍSTICOS

IBM Corp. Released. (2013) *IBM SPSS Statistics for Windows*. Version 23.0. Armonk: IBM, Corp.

CAPÍTULO 5

ESTUDIOS EN LA ZONA CRÍTICA EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT

5.1. INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se estudió la influencia del riego con aguas regeneradas sobre diferentes tipos de suelo mediante experimentos en columnas, llevados a cabo en condiciones de laboratorio. Fueron dos los compartimentos ambientales de la Zona Crítica implicados, el agua de riego y el suelo como medio receptor.

El suelo es uno de los principales factores medioambientales, la base de los ecosistemas naturales y de los agroecosistemas. Es un compartimento clave para el estudio de la Zona Crítica, en el cual se producen interacciones con las aguas de riego y los vegetales, y a través del cual, mediante procesos de infiltración y percolación, pueden circular los excedentes de las aguas de riego, llegando a alcanzar el acuífero, modificando la composición química de las aguas subterráneas.

En el presente capítulo se evalúa la influencia de la composición química del agua de riego sobre dos compartimentos ambientales de la Zona Crítica, concretamente suelos agrícolas y vegetales hortícolas, a partir de dos casos de estudio. La complejidad del trabajo aumenta considerablemente respecto el capítulo anterior ya que, además de introducir un nuevo componente (vegetal), los estudios se realizan en condiciones de campo, donde interaccionan múltiples factores, entre ellos el factor antrópico.

Para llevar a cabo los estudios de campo se seleccionó la zona del Parc Agrari del Baix Llobregat por varias razones que se exponen a continuación.

Desde un punto de vista agronómico, los suelos de la zona son de excelente calidad para los cultivos. El clima mediterráneo y la ubicación geográfica dotan a los productos de una elevada calidad agrícola. Se producen gran variedad de cultivos, sobre todo hortícolas, con importante diversidad de patrimonio histórico y cultural propio de un modelo de comarca (Pomés, 2001).

A finales del siglo XVIII, la agricultura de la comarca del Baix Llobregat sufrió una transformación importante, la transición de una agricultura principalmente de secano a una agricultura de regadío, impulsada sobre todo por la construcción de dos canales de riego, el Canal de La Infanta y el Canal de la Dreta, pero también a partir de otros sistemas como pozos, cisternas y captaciones de agua directamente del río. Gracias al regadío y a otras innovaciones agrarias, a partir de mediados del siglo XIX, la productividad agrícola de la comarca aumentó considerablemente (Tribó, 1989). Además, la construcción del primer tramo ferroviario entre Barcelona y Molins de Rei, y la prolongación hasta Martorell, fue la clave para facilitar el transporte de los productos agrarios hasta Barcelona y exportarlos hacia Europa (Pomés, 2001).

Actualmente, la agricultura de la comarca del Baix Llobregat es una de las más productivas de Catalunya y de suministro de productos frescos, para el Área Metropolitana de Barcelona y el comercio local, sobre todo los productos hortícolas procedentes del Parc Agrari del Baix Llobregat. El cultivo más característico es *Cynara scolymus*, conocida como “Carxofa Prat” (alcachofa de El Prat). Tiene el distintivo de Producto Fresco y en los últimos años se ha pensado en la posibilidad de crear un producto de Indicación Geográfica Protegida (de ahora en adelante, IGP) (Montasell, 2012). Por este motivo se seleccionó este cultivo para el presente estudio, añadiendo

que actualmente la alcachofa es un producto ampliamente utilizado en la cocina y dieta mediterránea (Curadi *et al.*, 2005).

El Parc Agrari del Baix Llobregat es un espacio agrario protegido de unas 3350 hectáreas, situado en el Área Metropolitana de Barcelona, que incrementa el valor ecológico de la ciudad y alrededores. Forma parte de la Xarxa de Parcs Naturals de la Diputació de Barcelona; pretende asegurar y dar continuidad a la actividad agrícola y compatibilizar las funciones ambientales y usos sociales con la preservación de los recursos naturales, el equilibrio ecológico y el patrimonio cultural (BOPB, 2007). Se sitúa en las zonas agrícolas del Delta del Llobregat y la Vall Baixa, en un espacio periurbano sometido a una fuerte presión urbanística que acaba imponiendo los usos del suelo propiamente urbanos sobre los estrictamente agrarios y, por lo tanto, amenaza el medio ambiente y la actividad agrícola (Sempere, 2007). Los núcleos urbanos, vías de comunicación e infraestructuras aeroportuarias han fragmentado y deteriorado el territorio, hasta el punto que actualmente se conservan menos del 5% de las zonas húmedas originales (FAO, 2010). Las actividades industriales, las expropiaciones y el parcelado de terrenos, las extracciones de áridos, los vertidos incontrolados y la contaminación y salinización de las aguas subterráneas, debido a vertidos de salmueras y extracción masiva de los recursos hídricos, también dieron lugar a una pérdida de calidad ambiental y biodiversidad en el territorio, además de la disminución de suelo agrícola, sobre todo a partir de las décadas de 1950 y 1960.

En esta zona de clima mediterráneo, altamente urbanizada y cercana a la costa, se han producido episodios importantes de sobreexplotación de las aguas subterráneas, destacando la década de 1970, que comportó la salinización de una parte importante del acuífero profundo y empeoramiento progresivo de la calidad del agua subterránea. Paralelamente, los procesos de industrialización del siglo pasado, los vertidos incontrolados de residuos industriales, aguas urbanas e industriales al río, rieras y canales de riego, junto con las extracciones de potasa del Bages, dieron lugar a contaminación por salinidad, metales y otras sustancias peligrosas en las aguas del río Llobregat, de los canales de riego y, consecuentemente, de las aguas subterráneas. Afortunadamente, coexisten hoy en día varias medidas de gestión del agua, tanto subterránea como superficial, de las cuales se destacan: el escarificado del lecho del río, la recarga de acuíferos mediante pozos de inyección y balsas de recarga artificial, la barrera hidráulica contra la intrusión salina, la desalinizadora de El Prat, nuevos tratamientos en depuradoras, potabilizadoras y líneas de regeneración de aguas en las EDARs de El Prat, Gavà-Viladecans y Sant Feliu de Llobregat.

Actualmente, las aguas de riego del Parc Agrari del Baix Llobregat provienen de orígenes diversos, principalmente de la red de riego de aguas superficiales. Coexisten los dos canales de riego tradicionales, uno a cada lado del río Llobregat, el Canal de la Dreta, que deriva aguas del mismo río y el Canal de la Infanta, que deriva aguas de la riera de Rubí y del río Anoia. Por otro lado, los agricultores de la zona de Gavà-Viladecans se abastecen principalmente de las aguas de las corredoras del Delta, canales de agua regenerada procedente de la EDAR de Gavà-Viladecans, mezclada con aguas pluviales. Existe una zona de Sant Vicenç del Horts donde se riega con agua del Reg Vell, procedente de la EDAR de Sant Feliu de Llobregat. En los sectores donde no llegan las redes de distribución de agua superficial se usa agua de pozo, básicamente del acuífero profundo. Bajo esta diversidad, se entiende que la calidad química y agronómica de las aguas varía en función de su origen. La característica más destacable

de las aguas del Parc Agrari del Baix Llobregat, sobre todo de las aguas del acuífero profundo y de las aguas regeneradas, es la elevada salinidad, en particular la presencia de cloruros y sodio. Este parámetro puede afectar al desarrollo de los cultivos y en consecuencia su posterior rendimiento, según las características del agua, del suelo y de la sensibilidad del cultivo a la presencia de sales. No solamente existen diferencias en las concentraciones de sales, sino también de otros parámetros físico-químicos que caracterizan cada tipo de agua de riego y pueden interaccionar con los suelos y los cultivos de maneras distintas.

5.2. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE LOS CAMPOS DE ESTUDIO: EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT

5.2.1. Localización y límites del Parc Agrari del Baix Llobregat

El Parc Agrari del Baix Llobregat se encuentra en un contexto metropolitano, situado a unos 10 km al sur de la ciudad de Barcelona, en la comarca catalana que recibe el mismo nombre, la comarca del Baix Llobregat. Se sitúa a lo largo de un valle orientado en sentido N-NW-S-SE, con el río Llobregat que divide las unidades de relieve dispuestas paralelamente a la costa, hasta llegar a la Vall Baixa, el Delta del Llobregat y finalmente a la desembocadura en el mar Mediterráneo. Limita con las montañas de Collserola (en el E-NE), Montbaig-Montpedrós (situado al oeste) y el Macizo del Garraf (límite S-SW) (Figura 5.1).

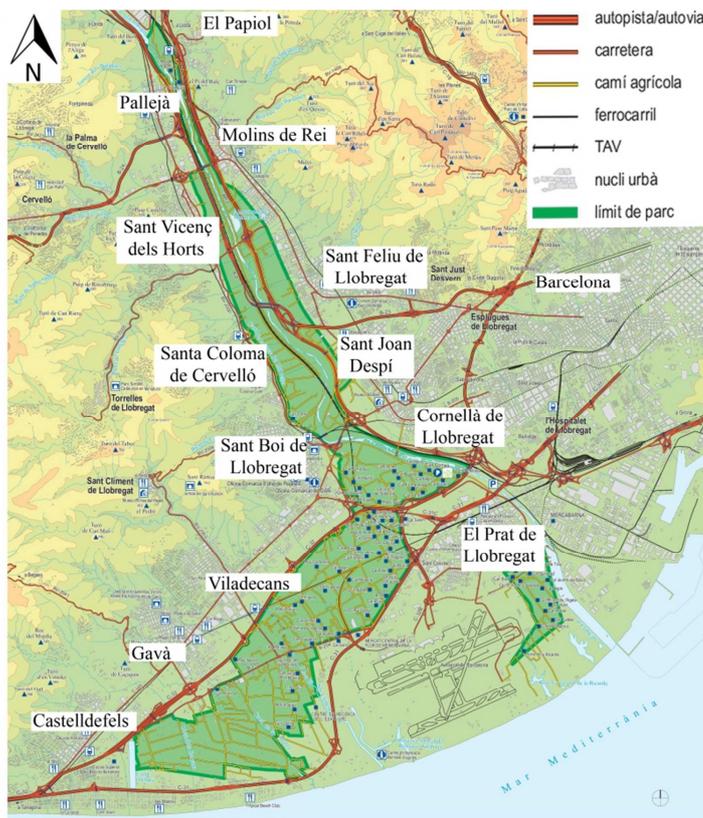


Figura 5.1. Mapa de situación del Parc Agrari del Baix Llobregat y de sus límites físicos. Mapa extraído de: Diputació de Barcelona (2017) (modificado).

El Parc Agrari del Baix Llobregat se divide en dos zonas geográficas, de norte a sur:

1- La zona de la Vall Baixa, formada por los municipios de: Papiol, Molins de Rei, Sant Joan Despí, Sant Feliu de Llobregat, Cornellà y Hospitalet de Llobregat (margen

izquierda del río); Pallejà, Sant Vicenç dels Horts, Santa Coloma de Cervelló y Sant Boi de Llobregat (margen derecha).

2- La zona del delta, que incluye los municipios de Viladecans, Gavà, el Prat de Llobregat y Castelldefels.

5.2.2. Descripción del medio físico

Unidades de Relieve y características geológicas y litológicas

La comarca del Baix Llobregat se sitúa en una posición transversal respecto a las principales unidades morfoestructurales del Sistema Mediterráneo de orientación NE-SW. El Sistema Mediterráneo es una unidad fisiográfica compleja, formada por el conjunto de cordilleras y depresiones costeras y por las sierras transversales.

En el Baix Llobregat, el Sistema Mediterráneo está formado por dos cordilleras paralelas a la costa, la *Serralada Litoral* y la *Serralada Prelitoral*, separadas por una fosa de origen tectónico que constituye una zona deprimida conocida como *Depressió Prelitoral*, la cual se extiende desde Olesa de Montserrat y Esparreguera hasta el Congost de Martorell, fuera de los límites del Parc Agrari del Baix Llobregat. Hacia el interior, se sitúa la *Depressió Central Catalana*, cuyo límite es el Macizo de Montserrat, que constituye el límite norte de la comarca (ICC-CECBLL, 1995).

El río Llobregat, en su curso bajo, corta transversalmente la *Serralada Litoral*, gracias a la Falla del Llobregat (tipo *strike-slip*), de dirección NNW-SSE, con desplazamiento horizontal del bloque este, hacia el SSE. De esta manera, forma un corredor de origen tectónico largo y estrecho, protegido a ambos lados por la *Serralada Litoral*, presente en el lado oeste del río Llobregat (desde Martorell hasta el delta) por el sistema Garraf-Ordal y al este del río por la *Serralada de Collserola* (desde El Papiol hasta el delta).

Gracias a la dinámica fluvial ha dado lugar al valle del río Llobregat y a los sedimentos más recientes del Cuaternario: terrazas fluviales, depósitos aluviales y formación del delta (ICC-CECBLL, 1995). Estos sedimentos se han ido depositando encima de los materiales del Paleozoico, Plioceno y Triásico que conforman la *Serralada Litoral* (Figura 5.2).

En el tramo final del río Llobregat, desde el congost de Martorell hasta Sant Boi de Llobregat y Cornellà, se desarrolla la llanura aluvial, con predominio de procesos erosivos. A la altura de Cornellà y Sant Boi, la llanura se abre hasta el mar en forma de triángulo, formando el Delta del Llobregat de unos 90 km², con una línea de costa arqueada entre Montjuïc y Castelldefels.

El Parc Agrari del Baix Llobregat se sitúa en el tramo final del río Llobregat, sobre la llanura aluvial en la Vall Baixa (desde el Papiol hasta Sant Boi y Cornellà) y el Delta del Llobregat (desde el final de la Vall Baixa hasta la línea de costa).

En la Vall Baixa predominan los sedimentos detríticos aluviales del Holoceno, formados por limos y arcillas, depositados en períodos de inundación y gravas de clastos redondeados depositadas por acción fluvial, encima de los materiales paleozoicos, mesozoicos y pliocenos (ICGC, 2006a).

La zona deltaica y tramo final de la Vall Baixa se puede dividir en dos grandes zonas, según las características litológicas:

- *Delta arenoso*: situado en el extremo meridional del delta, entre Castelldefels-Gavà- La Ricarda, en el que dominan los sedimentos arenosos procedentes de las antiguas barras y del sistema dunar aparecido en la formación del delta.
- *Delta limo-arcilloso*: situado en la zona de la Vall Baixa y en la zona deltaica entre Viladecans y el Prat, zona recubierta por limos y arcillas de decantación aportadas por el río entre las sucesivas avenidas.

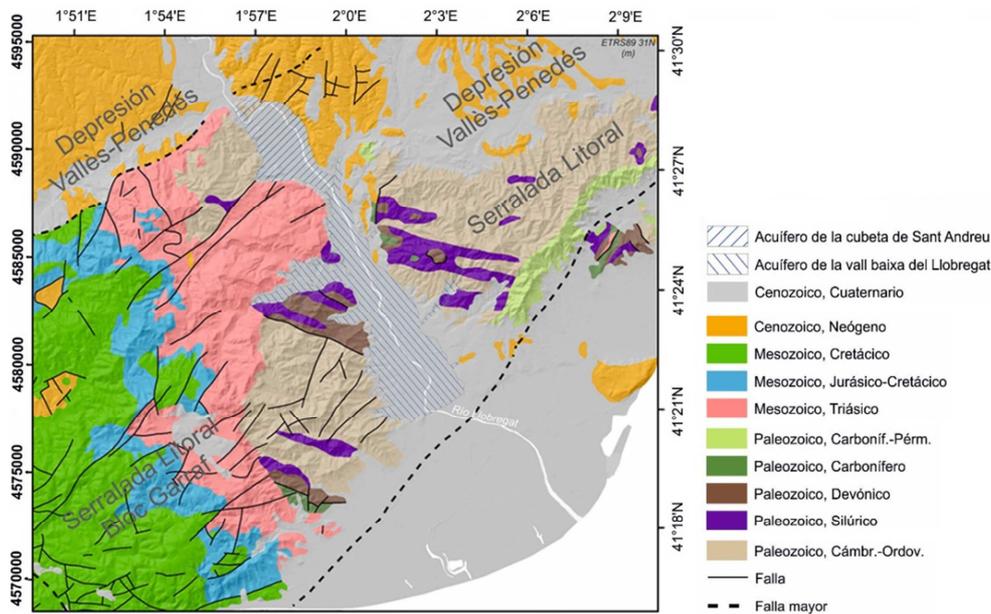


Figura 5.2. Mapa geológico del Baix Llobregat. Fuente: ICGC (2003) modificado.

Características climáticas

En el Parc Agrari del Baix Llobregat el clima es típicamente Mediterráneo. Las temperaturas son suaves, reguladas por la influencia marítima, con una media anual entre 15 y 16°C que normalmente no sobrepasan los 30°C en verano en la zona litoral. Durante el invierno raramente se producen heladas, hecho que favorece la prosperidad de la agricultura. La media aproximada anual de precipitación es entre 600 y 650 mm, aunque la distribución anual de precipitaciones es bastante desigual; presenta mínimos en verano e invierno y máximos en primavera (que suelen ser causadas por perturbaciones de origen atlántico) y en otoño (normalmente provocadas por temporales de levante) (Pomés, 2001; ICC-CECBL, 1995).

En la Figura 5.3 se ilustra un climograma representativo de la zona del Parc Agrari, correspondiente a la estación del Prat de Llobregat/Aeropuerto para un período de treinta años entre 1981 a 2010, extraído de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMet, 2012).

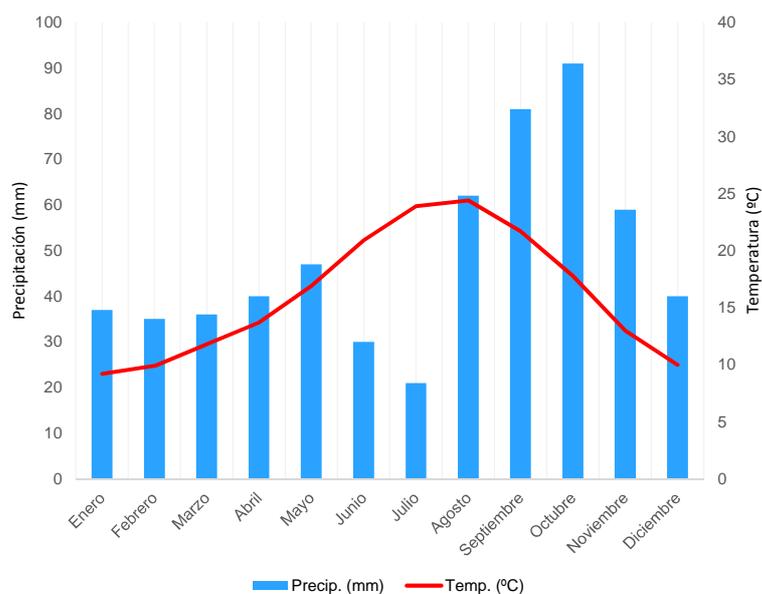


Figura 5.3. Climograma representativo del Parc Agrari del Baix Llobregat. Las medias mensuales de temperatura y precipitación corresponden a la estación de El Prat de Llobregat/Aeropuerto para el período 1981-2010. AEMet (2012) (modificado).

Características edafológicas y agronómicas

La caracterización de los suelos de la zona del Parc Agrari del Baix Llobregat es compleja. No existe una cartografía detallada a nivel edafológico, la bibliografía y datos publicados son escasos (Tomeo y Vega, 2006) y muchos suelos contienen materiales de relleno desconocidos, procedentes de zonas de extracción de áridos, residuos inertes, industriales o escorias, que dificultan aún más su caracterización. Se destacan el *Atlas comarcal de Catalunya del Baix Llobregat* (ICC-IECBLL, 1995) y el atlas de suelos del término municipal de Sant Boi de Llobregat (Villar, 1987).

En la zona aluvial de la Vall Baixa y el Delta del Llobregat predominan los entisuelos, suelos poco evolucionados, con un nivel de meteorización muy bajo y con nulo o escaso desarrollo de horizontes de diagnóstico, según la clasificación americana del U.S. *Department of Agriculture* (USDA, 1975). Pedoclimáticamente tienen un régimen de humedad xérico (seco) correspondiente al clima mediterráneo (ICC-IECBLL, 1995).

Desde un punto de vista agronómico, los sedimentos de la llanura deltaica son muy fértiles y de excelente calidad para la agricultura. Además, las montañas colindantes de Collserola, Montbaix-Montpedrós y el Garraf, por un lado, y la acción marina reguladora de la temperatura, por otro, hacen que el área deltaica esté protegida de los cambios bruscos de temperatura, hecho que hace más difícil la aparición de heladas y facilita que la producción agrícola tenga mejor calidad.

Características hidrológicas e hidrogeológicas

Hidrología superficial

La hidrología de la comarca se centra en el río Llobregat. Tiene una longitud de unos 170 km, con una cuenca de unos 4923 km² (ICGC, 2006b). Nace en el Pirineo oriental y desemboca en El Prat, al sur de la ciudad de Barcelona. Las principales aportaciones laterales son la riera de Rubí, el río Anoia, la riera de Corbera, la riera de Cervelló y la riera de Torrelles. La riera de Rubí es un afluente fuertemente antropizado del Llobregat; tiene una longitud de unos 13 km, nace en Les Fonts (Terrassa) y desemboca

en la margen izquierda del Llobregat, a la altura del término municipal de El Papiol.

El río Llobregat es de tipo mediterráneo, con poco caudal, marcado estiaje, fuertes crecidas y acusada irregularidad (Marqués, 1984). La torrencialidad es una característica ligada a su régimen hidrológico, (ICC-CECBLL, 1995). La infiltración natural a través del cauce del río es baja debido a su colmatación e impermeabilización, acentuada por la urbanización.

En cuanto a los aportes hídricos al delta, además del río Llobregat, numerosas rieras de Garraf y Collserola desembocan en la llanura deltaica y están reflejadas por zonas inundadas y marismas. El sistema de riego tiene también una repercusión importante sobre la hidrogeología. Los canales de riego tienen pérdidas y se convierten en entradas al acuífero (Carrera *et al.*, 2004).

Unidades hidrogeológicas

La geología del Delta del Llobregat se conoce bien desde mitad del siglo XX. Almera (1891), Llopis (1942, 1946), Solé-Sabarís *et al.* (1957) y Solé-Sabarís (1963) publicaron informes geológicos de la superficie deltaica. MOP (1966), Llamas y Molist (1967) establecieron la geología del subsuelo en el trabajo “Estudio de los recursos hidráulicos de la cuenca del Llobregat” (Carrera *et al.*, 2004). Desde entonces se han realizado varios trabajos relacionados, entre los cuales se destacan: Alcalá-García *et al.* (2003), Bayó *et al.* (1976 y 1977), Candela (1980), Custodio *et al.* (1976), Manzano (1986 y 1991), Marqués (1984). Estos trabajos permiten definir dos acuíferos principales en la zona del Delta del Llobregat: el acuífero superior, de unos 15 m desde la superficie, y el acuífero inferior, por debajo de cotas de -30 a -60 m, ambos formados por gravas y arenas y separados por una cuña de limos y arcillas (Figura 5.4). Hacia los laterales (Castelldefels y Barcelona) y hacia el interior (desde Cornellà hacia arriba), la cuña de limos se va adelgazando hasta desaparecer, de manera que los dos acuíferos se unifican (Carrera *et al.*, 2004).

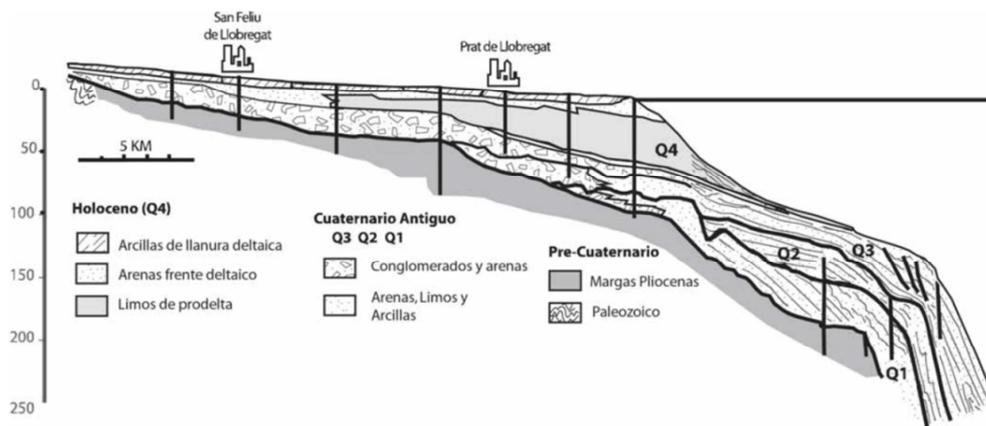


Figura 5.4. Perfil geológico del sistema acuífero del Delta del Llobregat emergido y sumergido. Los deltas del Cuaternario antiguo (Q1-Q3) corresponden parcialmente al Complejo Detrítico Inferior, y el delta Holoceno representa el Complejo Detrítico Superior (Q4). Q4 es la cuña de limos (acuitardo) que separa el acuífero superficial del acuífero profundo. (MOP, 1966) modificado por Simó (2005) y otros autores.

Se distinguen cuatro unidades deltaicas derivadas de las unidades hidrogeológicas (Figura 5.4): (i) El Complejo Detrítico Inferior (CDI) está constituido por las unidades Q1, Q2, Q3 del Pleistoceno al Holoceno. Los materiales más gruesos se depositan a lo largo de paleocanales y la transmisividad es muy variable, desde 100000 m²/día hasta 100 m²/día. (ii) El Complejo Detrítico Superior (CDS) está formado por la unidad Q4, constituida por arenas e intercalaciones de limos, como resultado de la última transgresión holocena. Presenta valores de transmisividad entre 500 y 1000 m²/día.

5.2.3. La gestión de los recursos hídricos

Explotación de las aguas subterráneas

El aprovechamiento de las aguas subterráneas en los valles y llanura deltaica del Baix Llobregat se remonta en el poblamiento de este territorio. Inicialmente, al margen de la utilización de agua del río, minas y fuentes naturales, eran habituales los pozos y cisternas. A partir del siglo XIX, con el crecimiento demográfico, se incrementó progresivamente el uso de aguas subterráneas en la Vall Baixa y Delta del río Llobregat y, desde el descubrimiento de las aguas artesianas potables del acuífero profundo en 1983, la extracción de agua fue desmesurada (Ferret, 2004). La sequía de 1973, la sobreexplotación de origen industrial de las aguas subterráneas del Delta y la progresiva reducción del proceso de recarga natural favorecida por el aumento de superficie urbanizada, junto con las construcciones portuarias, produjo un desequilibrio hídrico con un descenso importante de los niveles piezométricos que provocaron la progresiva salinización de una parte importante del acuífero profundo y empeoramiento progresivo de la calidad del agua subterránea (Custodio, 1987; Custodio *et al.*, 1976; Custodio *et al.*, 1989; Iríbar, 1992; Iríbar, 1997).

Ante la necesidad de satisfacer las demandas de agua de la zona se han realizado varias medidas de gestión para incrementar los recursos hídricos subterráneos y mejorar su calidad, de los cuales se pueden destacar: el escarificado del lecho del río desde 1950; los pozos de inyección que introducen en el acuífero agua tratada de la planta potabilizadora de Sant Joan Despí desde 1968 (Queralt, 2004); la construcción de una barrera hidráulica contra la intrusión salina desde 2007 (Ortuño *et al.*, 2012), formada por 15 pozos de inyección de aguas regeneradas de la EDAR del Baix Llobregat, procedente de la salida del secundario y terciario con posterior ultrafiltración, desinfección UV sin cloración y reducción de la salinidad por ósmosis inversa (Ortuño, 2012); recarga artificial de acuíferos en Castellbisbal, Sant Vicenç dels Horts y Santa Coloma de Cervelló (Hernández *et al.*, 2015; Ortuño *et al.*, 2012; Ortuño *et al.*, 2009).

Las aguas de riego agrícola en el Parc Agrari del Baix Llobregat

Según los datos climáticos e hidrológicos, el regadío es una actividad necesaria en esta área, para la cual se han diseñado diversos sistemas de abastecimiento de agua a lo largo de la historia, con el fin de suplir las deficiencias hídricas de los acuíferos de la zona.

Actualmente, en el Parc Agrari del Baix Llobregat se utilizan aguas de riego de diferentes características, dependiendo de la zona. Proceden principalmente de la red de riego de aguas superficiales, constituida por:

- 1- Canales de riego tradicionales construidos en el siglo XIX, el Canal de la Infanta y el Canal de la Dreta.
- 2- El sistema de corredoras del Delta
- 3- La zona del Reg Vell

En la Figura 5.5 se representan las áreas regables mencionadas y los límites del Parc Agrari del Baix Llobregat. Hay que tener en cuenta que todos los sistemas de canales y corredoras son abiertos, es decir, se mezclan con las aguas pluviales.

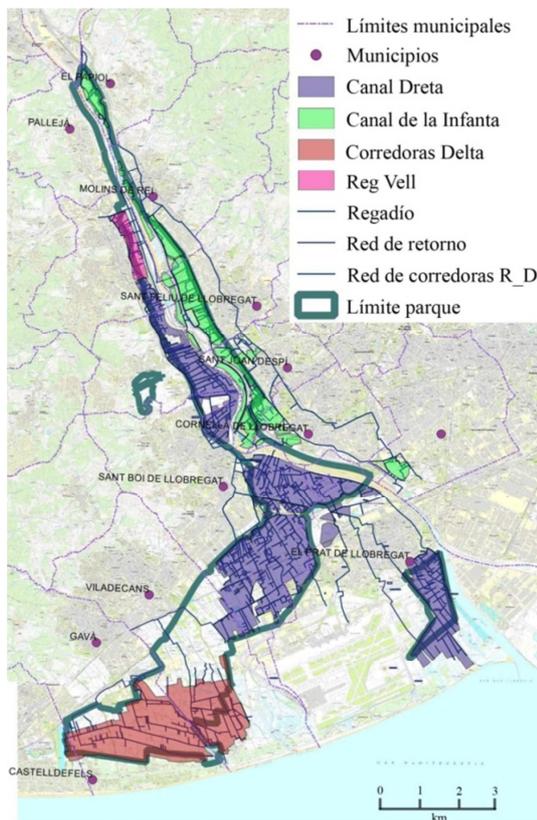


Figura 5.5. Zonas regables y límites del Parc Agrari del Baix Llobregat.

Imagen proporcionada por: Consorci del Parc Agrari del Baix Llobregat (2015).

Además de los sistemas de riego mencionados, a finales del siglo XIX se perforaron pozos artesianos en el acuífero profundo para uso agrícola y urbano que provocó la sobreexplotación del acuífero y descenso del nivel piezométrico y fue a partir de entonces que se tomaron más medidas de gestión. Actualmente se sigue utilizando agua de pozo en distintos puntos del parque agrario (unas 550 ha), básicamente del acuífero profundo del Delta del Llobregat, pero se limita a los sectores donde no llegan las redes de distribución de agua superficial, ya que muchos presentan problemas de salinidad (Queralt e Isla, 2016).

Las aguas del Canal de la Infanta proceden de una derivación de aguas residuales tratadas urbanas e industriales y ha pasado de regar una superficie inicial de 4517 ha a 430 ha actualmente (Queralt e Isla, 2016). En un inicio, parte del caudal del río Llobregat era derivado hacia el Canal de la Infanta. A partir de los años 20 del siglo pasado, la minería de la potasa del Bages provocó un aumento significativo de la salinidad del río Cardener y Llobregat. La salinidad de las aguas superficiales afectan la calidad de las aguas del acuífero; en la parte de la margen izquierda del río, las aguas del acuífero presentan mayor salinidad que la parte de la margen derecha o subyacente

al río (Queralt e Isla, 2016). En 1988 se dispuso del primer colector de salmueras pero resulta insuficiente (Lloret, 2015).

En 1968, con la derivación Anoia- Rubí, el Canal de la Infanta dejó de derivar agua del río Llobregat y pasó a derivar aguas de la riera de Rubí (cuenca del Vallès muy industrializada y urbanizada con efluentes de las EDAR de Terrassa y Rubí) y del río Anoia. Entre la década de 1960 y 1980 se vertieron todo tipo de residuos industriales tóxicos y peligrosos en el canal, aguas residuales de las industrias (sobre todo textil, de la alimentación y química fina) y aguas sanitarias municipales. Entonces no existían sistemas de limpieza efectivos de la red de riego, hecho que derivó a convertir el Canal de la Infanta en un auténtico alcantarillado (Lloret, 2015). Los regantes se han visto obligados a regar con esta agua insuficientemente tratada en el proceso de saneamiento. Con la implantación de tratamientos terciarios de las EDAR de Terrassa y Rubí ha mejorado la calidad del agua del Canal de la Infanta en los últimos años pero no lo suficiente (Lloret, 2015).

Las aguas del Canal de la Dreta proceden de una derivación del curso medio del río Llobregat que inicialmente se captaban a la altura de Sant Vicenç dels Horts y desde principios de 2000 a la altura de Pallejà. El canal ha pasado de regar unas 1900 ha a 1240 ha. En épocas de sequía se prevé la reutilización de aguas del efluente de salida del tratamiento terciario de la Estación de Regeneración de Aguas (ERA) del Baix Llobregat, con tratamiento adicional de electrodiálisis reversible, con la finalidad de reducir la salinidad y alcanzar la calidad aceptable desde un punto de vista agronómico (Queralt e Isla, 2016).

La red de corredoras del Delta, construidas entre los siglos XVIII y XIX, permitió la desecación del Delta. Se trataba de una red de canalizaciones de 20 km concebidas inicialmente para el drenaje y evitar la salinización de los terrenos, ya que en esta zona el nivel de las aguas freáticas se encuentra entre 0.5 y 1 m de profundidad respecto a la superficie del suelo. Esta agua se mezclaba con aguas pluviales, de drenaje y del acuífero superficial y sólo se permitía su uso cuando bajaban los niveles de salinidad por la mezcla de aguas. Actualmente, el sistema de corredoras del Delta se alimenta del efluente de salida del tratamiento terciario de la EDAR de Gavà- Viladecans y riega una extensión de 574 ha. Esta agua se mezcla con el agua de lluvia, del drenaje de los campos y del acuífero superficial, realizando las canalizaciones una doble función: como red de riego y como red de drenaje. La red acaba en los estanys de la Murtra y el Remolar, con conexiones temporales a mar (Queralt e Isla, 2016).

En la zona de Gavà y Viladecans con suelos más arenosos, además del sistema de corredoras, existen zonas de riego por capilaridad, que consiste en el aprovechamiento del agua de los acuíferos superficiales por procesos naturales de evapotranspiración, ya que el nivel freático se encuentra a pocos decímetros del nivel del suelo. El nivel freático se ve favorecido por las aportaciones de agua y, por lo tanto, se puede considerar esta zona como una área regada (ICC- CECBLL, 1995; Sempere, 2004).

En el norte del margen derecho del río Llobregat, existe una zona de extensión más limitada que recibe aguas del Reg Vell de Sant Vicenç dels Horts (Figura 5.5). Inicialmente las aguas procedían de la riera de Cervelló, aguas de escorrentía superficial de zonas de montaña. El crecimiento urbanístico contribuyó al aporte de aguas residuales municipales por la riera y, sumado a períodos de sequía, se planteó otorgar la

concesión del efluente regenerado procedente de la EDAR de Sant Feliu de Llobregat para riego agrícola. Actualmente se mezcla el agua regenerada con agua de pozo para mejorar la calidad agronómica y riega una extensión de 45 ha (Queralt e Isla, 2016).

Red de distribución de aguas

Las aguas de riego de los canales principales del Canal de la Infanta y del Canal de la Dreta se distribuyen en canales secundarios. Por orden de importancia están las *filloles* (ordenadas por números), las acequias o *sèquies* (como la *sèquia Prat*) y, por último, las *regadores*. Las aguas pluviales tendrían la función de desguazar. En la zona de Gavà y Viladecans, las corredoras o *corredores* funcionan como canales principales y los valles o *valls* como canales secundarios y terciarios que tendrían dos funciones: el drenaje de las aguas sobrantes y la distribución de agua hasta el pie de los campos (Sempere, 2004).

El uso de aguas regeneradas

La escasez de recursos hídricos en la zona frente a las demandas sociales ha derivado en buscar otros suministros no convencionales, como las aguas regeneradas y desaladas.

Actualmente existen tres grandes depuradoras en la Vall Baixa y Delta del Llobregat que tratan las aguas de una parte importante del Área Metropolitana de Barcelona, situadas en Sant Feliu de Llobregat, El Prat de Llobregat (EDAR Baix- Llobregat) y Gavà (EDAR Gavà-Viladecans) (Tabla 5.1), las cuales subministran aguas regeneradas para uso ambiental y agrícola.

Del caudal tratado en la depuradora Baix-Llobregat se pueden reutilizar unos 300000 m³/día con el tratamiento terciario y 15000 m³/día con un tratamiento avanzado. Los usos son: riego en Montjuïc, recarga del acuífero profundo del delta (barrera hidráulica) o del acuífero de la Vall Baixa (balsas de recarga), mantenimiento de caudal ecológico del río y de zonas húmedas de Cal Tet y la Ricarda. En caso de sequía, se pueden transportar las aguas regeneradas a la planta de electrodiálisis reversible de Sant Boi de Llobregat para reducir la salinidad y regar campos de cultivo que actualmente utilizan aguas del canal de la Dreta (Queralt e Isla, 2016).

La depuradora de Gavà-Viladecans permite reutilizar 32000 m²/día para verter en *corredores* de Gavà-Viladecans, en función de las lluvias y necesidades de los agricultores. También tiene prevista una aportación de agua para el riego de espacios verdes de la zona urbana.

Tabla 5.1. Características principales de las depuradoras del Delta del Llobregat

<i>ERA</i>	Capacidad de Caudal de diseño (m ³ /día)	Caudal depurado (hm ³ /año)	Habitantes equivalentes
Sant Feliu*	72000	17.5	320000
Baix-Llobregat**	310000	88.5	1706250
Gavà- Viladecans**	64000	13.2	333000

Datos de: *AMB (2017); **Queralt e Isla (2016)

5.2.4. Los cultivos del Parc Agrari del Baix Llobregat y la importancia de *Cynara scolymus* (“Carxofa Prat”)

Actualmente en el Parc Agrari del Baix Llobregat se producen una gran variedad de cultivos, destacando los productos hortícolas. En la Tabla 5.2 se muestran los datos de superficie cultivada, rendimiento y producción de los cultivos más representativos de la comarca del Baix Llobregat (incluye zonas externas al Parc Agrari). El cultivo más emblemático es *Cynara scolymus* (“Carxofa Prat”). Es la hortaliza con más superficie cultivada en el Baix Llobregat y se considera la reina de los cultivos del Delta del Llobregat.

Tabla 5.2. Superficie cultivada (ha), rendimiento (kg/ha) y producción total (t) de los cultivos más representativos del Baix Llobregat.

Cultivo	Superficie (ha)		Rendimiento (kg/ha)		Producción total (t)
	Aire libre	Protegido	Aire libre	Protegido	
Alcachofa	196	0	11100		2176
Cebolla	112	0	33500	0	3752
Haba	97	0	12000	0	1164
Lechuga	73	0	25900	0	1891
Col	59	0	24900	0	1469
Tomate	56	31	43700	116500	6059
Apio	53	0	23500	0	1246
Espinaca	47	0	11100	0	522
Acelga	38	0	18900	0	718
Ajo	28	0	11900	0	333
Calabaza y calabacín	23	5	41000	64000	1263
Puerro	21	0	24300	0	510
Coliflor	20	0	17500	0	350
Escarola	16	0	20000	0	320
Rábano	12	0	13300	0	160
Zanahoria	8	0	18800	0	150
Otras hortalizas	7	0	10000	0	70
Judía verde	5	21	13300	25000	589
Pimiento	5	2	23500	49000	216
Berenjena	5	4	22900	43300	255
Sandía	4	0	33000	0	132
Melón	4	0	20000	0	80
Espárrago	2	0	6300	0	13
Guisante	2	0	7300	0	15

Datos obtenidos de: GENCAT (2015) (Generalitat de Catalunya).

La alcachofa es un producto ampliamente utilizado en la cocina y dieta mediterránea (Curadi *et al.*, 2005). Es originaria del norte de África, muy probablemente de Egipto. Los árabes la extendieron por Europa occidental y mejoraron las variedades del cultivo. En Italia se conoce el consumo de alcachofa procedente de Sicilia desde el siglo XV. Posteriormente se exportó a Francia, luego a España y a América (Ajuntament El Prat de Llobregat, 2017).

Según los datos consultados en la Dirección Estadística de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAOSTAT, 2013), Italia es el principal país productor de alcachofa (54779 t) a nivel mundial, Egipto es el segundo país más productivo (390672 t) y España es el tercero (199900 t).

Los datos disponibles de las Encuestas sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos (ESYRCE) del Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente

reportan una superficie cultivada de *Cynara scolymus* total en España de 10836 ha, de las cuales 460 ha pertenecen a Catalunya, que ocupa la quinta posición, después de Murcia (4213 ha), la Comunitat Valenciana (2541 ha), Andalucía (1400 ha) y Navarra (1400 ha) (ESYRCE, 2015).

El Baix Llobregat representa el 20% de la producción de alcachofa en Catalunya. Es una de las comarcas más productivas de alcachofa (2176 t), con una superficie cultivable de 196 ha con respecto a 756 ha del total de Catalunya (GENCAT, 2015). El 78% de los cultivos de alcachofa del Baix Llobregat se sitúan en los municipios de Sant Boi de Llobregat y El Prat de Llobregat.

El cultivo de alcachofa en el Delta del Llobregat está documentado desde el siglo XVI (Codina, 1971; Codina *et al.*, 1992). A principios del siglo XIX, gracias a la introducción del regadío, este cultivo empezó a ganar terreno en el Delta, aunque siempre ha convivido con otras producciones hortícolas (Tribó, 1989). Los primeros años del siglo XIX se destinó, principalmente, al mercado local y de Barcelona. Las primeras exportaciones de *Cynara scolymus* del Delta datan del año 1919 y en el año 1936 se registra un pico en las exportaciones de *Cynara scolymus* del Delta del Llobregat hacia Francia, Gran Bretaña, Alemania y Suiza (Codina, 1971). Sin embargo, tras la guerra civil y el franquismo disminuyeron considerablemente las exportaciones de los cultivos de alcachofa y se destinaron básicamente al mercado catalán, denominándose popularmente como “Carxofa Prat”, ya que hasta finales del siglo XX El Prat ha sido el municipio con más superficie agrícola del Delta (Montasell, 2012). Posteriormente, tras el proceso de industrialización en el Llobregat, se perdieron varias hectáreas de suelo agrícola (Ajuntament El Prat de Llobregat, 2017).

Además del producto en fresco (los cuales se cosechan entre los meses de noviembre y abril, principalmente), a partir de la década de 1960 se empezaron a vender alcachofas del Delta en conserva (Montasell, 2012).

Características de la “Carxofa Prat” del Delta del Llobregat

La “Carxofa Prat” tiene el distintivo de producto fresco del Parc Agrari del Baix Llobregat, que le otorga un valor añadido a su calidad. Hace unos años, el Consorci del Parc Agrari del Baix Llobregat, junto con la Cooperativa Agrícola del Prat, la Cooperativa Agrària Santboiana y representantes de los ayuntamientos respectivos, plantearon conseguir que este producto pudiera tener el certificado de Indicación Geográfica Protegida de la Unión Europea (IGP) y en 2006 crearon la Associació de Promotors de la IGP “Carxofa Prat” (Montasell, 2012). El distintivo IGP certificaría la existencia de un estricto control de calidad durante el proceso productivo del alimento y se asociaría con una zona geográfica concreta.

Se han realizado varios estudios agronómicos sobre la “Carxofa Prat”, sobre todo desde el Departament d’Enginyeria Agoalimentària i Biotecnologia de l’Escola Superior d’Agricultura de Barcelona (Universitat Politècnica de Catalunya), l’Agrupació de Defensa Vegetal (ADV), Fruïters del Baix Llobregat, y el Parc Agrari del Baix Llobregat. El trabajo de Casañas *et al.* (2012) señala que, en los campos seleccionados en su estudio, se identificaron tres variantes morfológicas diferenciadas de la estándar blanca de Tudela. El estudio muestra que existe variabilidad fenotípica dentro de la

“Carxofa Prat”, y la influencia ambiental es cualitativamente más importante que la genética, hecho que puede suponer un inconveniente a la hora de obtener la IGP.

Las características organolépticas de la “Carxofa Prat” también son interesantes para la contribución del distintivo IGP. En 2007 l’*Escola d’Hosteleria de Castelldefels* realizó una nota de cata y definió la “Carxofa Prat” como: “ligeramente ácida, fresca, intensa, dulce y aterciopelada, gustosa y suave. Estas características contrastan con las alcachofas de otras procedencias, especialmente por la suavidad de su sabor, por ser menos oxidativa y por su textura fina y suave astringencia” (Montasell, 2012). Sin embargo, consideramos que es necesario buscar otros criterios de identificación propia más fáciles y objetivos.

Normalmente, el valor nutricional de los productos comestibles es bien conocido. Sin embargo, no es tan común encontrar una caracterización amplia basada en las concentraciones de los elementos químicos mayoritarios y minoritarios de todos los productos. Dicha caracterización podría contribuir a la IGP de la “Carxofa Prat”, siendo las variables de estudio de tipo cuantitativo, que proporcionan mayor objetividad que las características organolépticas y amplían la información que pueden proporcionar las características fenotípicas.

El presente capítulo proporciona nuevos datos basados en la composición química de elementos minerales (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb) en muestras de *Cynara scolymus* de la zona, que pueden servir como base para futuras investigaciones relacionadas con la IGP del Parc Agrari del Baix Llobregat.

La técnica analítica de XRF permite determinar la composición química multielemental de un gran abanico de elementos químicos simultáneamente, de una manera rápida, con bajo coste y prácticamente sin pretratamiento de la muestra. Por otro lado, para la determinación de elementos en bajas concentraciones (traza y ultratrazas), como metales y metaloides, se puede optar por análisis con ICPMS que, aunque requiera de un pretratamiento de muestra más tedioso, permite detectar niveles de concentraciones muy bajos y un gran número de elementos.

5.3. CASO DE ESTUDIO 1

LA CALIDAD DE LAS AGUAS DE RIEGO Y SU INFLUENCIA SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE *CYNARA SCOLYMUS* EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT

En el caso de estudio 1, se analizan y se comparan las distintas aguas de riego del Parc Agrari del Baix Llobregat mencionadas en el apartado anterior (acuífero profundo del Delta, corredora, Canal de la Dreta y Canal de la Infanta) utilizadas para el riego de las parcelas de estudio de *Cynara scolymus*. Además, se compara la concentración de una amplia variedad de elementos químicos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb) en muestras de *Cynara scolymus* de estas parcelas y su relación con el tipo de suelo y agua de riego.

5.3.1. OBJETIVOS

El objetivo final de este estudio fue evaluar si existen diferencias significativas en la composición química de *Cynara scolymus*, especialmente en su parte comestible, del Parc Agrari del Baix Llobregat dependiendo del tipo de agua de riego. Asimismo, se plantean objetivos parciales:

- Determinar si existen diferencias significativas en la composición química de las distintas aguas de riego del Parc Agrari del Baix Llobregat y evaluar su calidad desde un punto de vista ambiental y agronómico.
- Caracterizar la composición química elemental (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb) de *Cynara scolymus* (hoja, nervio, flor) del Parc Agrari del Baix Llobregat.
- Evaluar la transferencia de elementos químicos de interés del suelo hacia las diferentes partes de la planta de *Cynara scolymus*, mediante el factor de bioacumulación (BAF) y evaluar las diferencias entre muestras de distintos campos.
- Relacionar la composición química de la flor de *Cynara scolymus* (parte comestible) con la composición química del suelo y del agua de riego, mediante modelos de regresión lineal generalizada.

5.3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.2.1. Localización y nomenclatura de las parcelas y muestras de estudio

Se seleccionaron diferentes parcelas con cultivos de *Cynara scolymus* situadas en la Vall Baixa y en el Delta del Llobregat, dentro de los límites del Parc Agrari del Baix Llobregat, regadas con distintos tipos de agua. Se muestrearon aguas de riego, suelos y muestras vegetales de *Cynara scolymus* durante el bienio 2013/2014.

El estudio se llevó a cabo en las localidades de Viladecans, Gavà, Sant Joan Despí, Sant Boi de Llobregat y El Prat de Llobregat. En cada localidad se muestreó un campo, a excepción de Sant Boi donde se muestrearon tres campos: T1 y T2 (Sant Boi norte) y Sal (Sant Boi sur) (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Nomenclatura de las muestras de suelo y *Cynara scolymus* (Campo), junto a la localidad a la cual pertenecen y las aguas de riego asociadas.

Campo	Localidad	Tipo agua de riego
V	Viladecans	Acuífero profundo (Aq)
Ga	Gavà	Corredoras del Delta (C)
StJD	Sant Joan Despí	Canal Infanta (CI)
T1	Sant Boi norte	Canal Dreta (CD1)
T2	Sant Boi norte	Canal Dreta (CD1)
Sal	Sant Boi sur	Canal Dreta (CD2)
P	El Prat	Canal Dreta (CD3)

En la Figura 5.6 se indica la localización de los puntos de muestreo de las aguas sobre el mapa de áreas regables y límites del Parc Agrari del Baix Llobregat (A) y de los campos donde se muestrearon los suelos y plantas de *Cynara scolymus* (B). Debido a la proximidad entre los campos T1 y T2, en la Figura 5.6 (B) aparecen como T.

La procedencia del agua de riego varía en función de la localización del campo. El de Viladecans se regaba con agua del acuífero profundo del Delta del Llobregat (Aq); el de Gavà con agua procedente de las corredoras del Delta (C); el de Sant Joan Despí con agua procedente del Canal de la Infanta (CI) y los campos de Sant Boi Norte y Sur, y El Prat con aguas procedentes del Canal de la Dreta (CD) (Tabla 5.3).

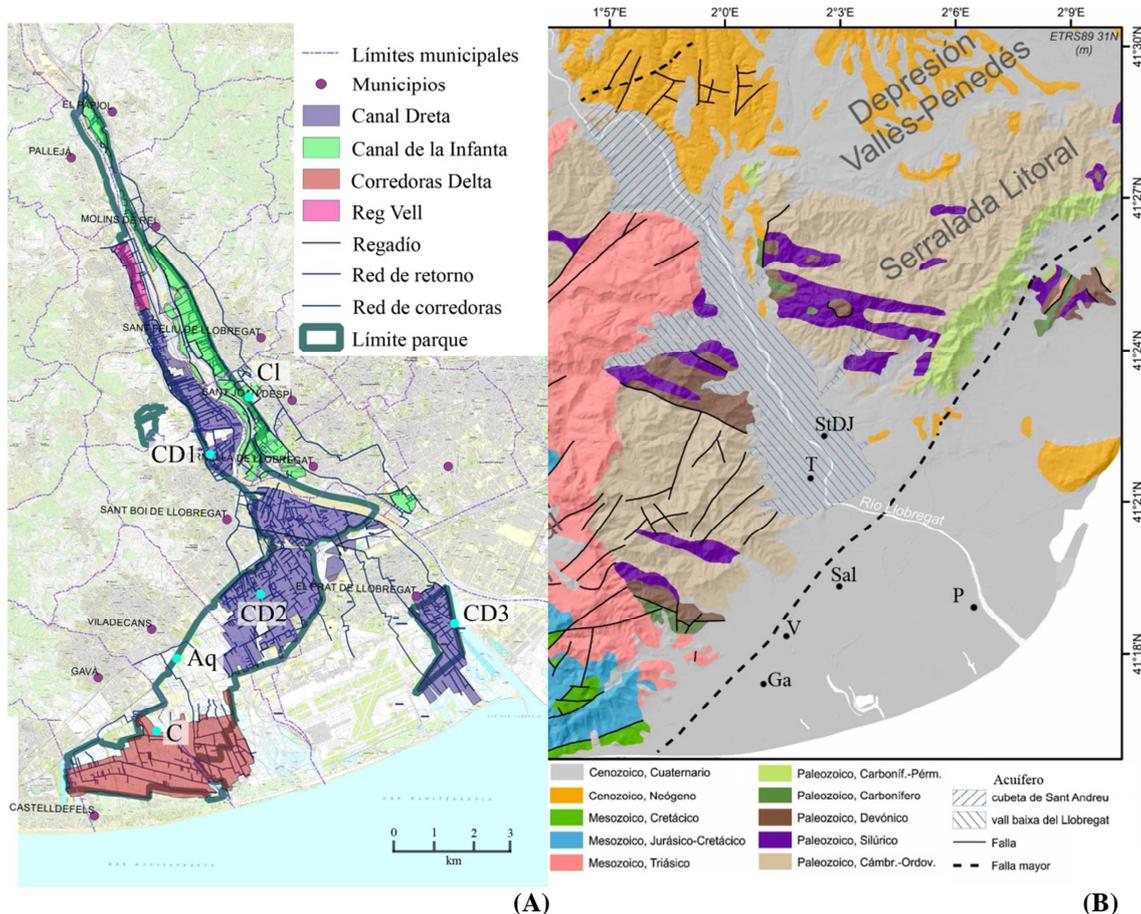


Figura 5.6. Localización de las muestras de las aguas de riego y de los campos de *Cynara scolymus*. **(A)** Localización de las muestras de agua sobre el mapa de áreas regables del Camp Agrari del Baix Llobregat proporcionado por el Consorci del Parc Agrari del Baix Llobregat (2015): acuífero profundo del Llobregat (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). **(B)** Localización de los campos de *Cynara scolymus* sobre mapa geológico (ICGC, 2003): Gavà (Ga), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), El Prat (P), Viladecans (V).

5.3.2.2. Muestreo y análisis de las muestras de estudio

Muestreo y análisis de las aguas de riego

Se llevaron a cabo varios muestreos de las aguas de riego en cada punto entre los meses de febrero y mayo de 2014. La recogida de muestras se efectuó siempre en los mismos puntos y del mismo modo.

Se realizaron análisis físico-químicos de parámetros generales de calidad de las aguas de riego (pH, CE, SS, turbidez, DQO, N-NTK, N-NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄²⁻) y análisis microbiológicos de concentración de *Escherichia coli* y bacteriófagos somáticos. Se analizaron también aniones (Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻), cationes mayoritarios (Ca²⁺, K⁺

Mg²⁺ Na⁺) y elementos traza y ultratrazo (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb).

Muestreo y análisis de los suelos

El muestreo de los suelos se realizó en marzo de 2014. Se muestrearon suelos adjuntos a las plantas de *Cynara scolymus* seleccionadas para su análisis, mediante una sonda Eijkelkamp® (tipo “hand auger”) a cinco niveles de profundidad en intervalos de 10 cm, hasta el nivel de las raíces (unos 50 cm).

Los parámetros edafológicos analizados fueron: granulometría, textura, humedad, materia orgánica, LOI, pH y pH potencial, CE, N-NTK, carbono orgánico fácilmente oxidable (C) (determinación por vía húmeda), iones fácilmente extractables determinados a partir de la solución extractante con acetato amónico y expresados en forma de óxidos (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) y CIC. Se determinaron por EDXRF las concentraciones de los siguientes elementos químicos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Sn y Pb. Se.

Datos meteorológicos

Se recopilaron datos de temperatura media y precipitación mensual acumulada durante el periodo de la cosecha del presente estudio. Se consideraron los datos de las estaciones meteorológicas indicadas en la Tabla A5.1 y Figura A5.1 de anexos.

Muestreo y análisis de *Cynara scolymus*

De cada parcela se seleccionaron plantas de alcachofa cercanas a cada sondeo y se recolectaron: hoja (H), nervio principal (N) y parte comestible, constituida por las partes vegetativas asociadas a la flor (F). La parte comestible es el cúmulo de brácteas (B), hojas modificadas de morfología ovalada que recubren la inflorescencia en un estadio inmaduro. La base de cada bráctea y la gran base carnosa o receptáculo (corazón) se cosechan antes de abrirse y exponer la flor, cuando aún están tiernas. Una vez cosechada la parte comestible, se separó en tres partes para ser analizadas por separado, de exterior a interior: brácteas externas (B_Ex), brácteas internas (B_In) y corazón (Cor). En la Figura 5.7 se muestra una ilustración indicando las partes de *Cynara scolymus* analizadas.

Cada muestra está compuesta entre tres y cinco piezas de alcachofa, las cuales se secaron en estufa a 40°C y se analizaron por EDXRF los siguientes elementos químicos: Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr y Pb. El proceso de preparación de muestras vegetales para análisis químico elemental en muestra total (lavado, secado, molturación), así como las condiciones analíticas para la determinación multielemental por EDXRF en muestra vegetal, se describieron en el capítulo 3 y se encuentra también disponible en una publicación derivada de esta tesis (Gallardo *et al.*, 2016).

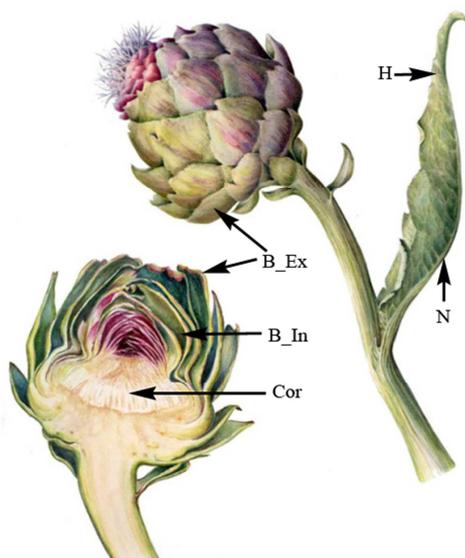


Figura 5.7. Partes de *Cynara scolymus* analizadas: nervio (N), hoja (H), brácteas externas (B_Ex), brácteas internas (B_In), corazón (Cor). El dibujo representa un estadio más tardío a la cosecha, en el cual se observa la floración de la alcachofa. Ilustración en acuarela de la autora Marianne Grundy titulada *Cynara scolymus* (Grundy, 2013) [Reproducción].

5.3.2.3. Tratamiento estadístico de los datos

En este apartado se explican los tratamientos de datos realizados en el presente estudio y el procedimiento de preparación de las matrices de datos para cada análisis.

En primer lugar se construyeron tres bases de datos con los resultados obtenidos de los análisis de las muestras de estudio: *agua*, *suelo*, *vegetal* y se siguió el esquema de trabajo de la Figura 5.8.

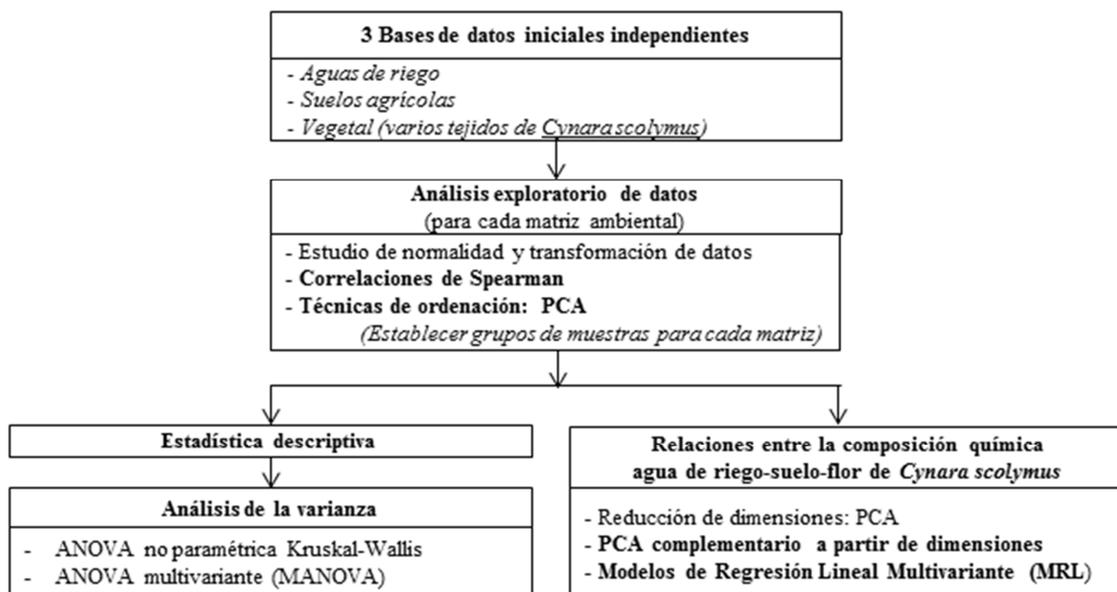


Figura 5.8. Esquema de trabajo seguido para el tratamiento estadístico de los datos de estudio.

Análisis exploratorio de datos

Debido a la multitud de variables y tipos de muestras, a partir de cada base de datos inicial se realizó un primer análisis exploratorio de los datos, con el fin de agrupar muestras de características similares y realizar posteriormente la estadística descriptiva y análisis de la varianza entre grupos de un modo más simplificado.

La exploración inicial de datos consistió en el estudio de la normalidad de las variables de cada matriz ambiental, análisis de correlaciones de Spearman y análisis de componentes principales (de ahora en adelante PCA, de las siglas en inglés: *Principal Component Analyses*) como técnica de ordenación de datos (Figura 5.8).

Estudio de la normalidad de las variables

Se estudió la normalidad de cada una de las variables para cada matriz de datos (*agua, suelo, vegetal*) a partir de histogramas de frecuencia realizados con el programa estadístico *IBM SPSS Statistics versión 23.0* (Statistical Program for the Social Sciences) (de ahora en adelante, IBM SPSS). Se aplicaron diversas transformaciones a los datos originales: logaritmo en base 10 (Log_{10}), \sqrt{X} y $\sqrt[4]{X}$. Finalmente se seleccionó la transformación que mejor ajustaba los datos de cada variable a una distribución normal o Gaussiana, en este caso Log_{10} .

Análisis de correlaciones de Spearman

Para cada base de datos se realizaron análisis de correlaciones de Spearman entre pares de variables seleccionadas, a partir de los datos transformados a Log_{10} mediante el programa estadístico IBM SPSS.

Análisis de componentes principales (PCA) como técnica de ordenación

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica multivariante de ordenación de datos que sirve para cuantificar las relaciones entre varias variables y explicar esas variables en un conjunto de dimensiones reducidas o componentes principales con la mínima pérdida de información posible.

Las componentes principales (PCs) son combinaciones lineales de las variables originales, las cuales se orientan en direcciones ortogonales entre sí y describen la máxima variación a través de entidades muestrales individuales (McGarigal *et al.*, 2000; Miller y Miller, 2002). En términos matemáticos, las PCs son los autovectores o vectores propios de la matriz de correlación. A cada PC (o autovector) le corresponde un valor que proporciona la cantidad de varianza en el conjunto de datos que se encuentra explicada por esa componente principal. La primera componente principal (PC1) recoge la mayor parte de la varianza del conjunto de datos, la segunda (PC2) recoge la siguiente mayor parte de la varianza, y así sucesivamente (Miller y Miller, 2002). Para seleccionar el número de componentes (PCs) significativas se representó gráficamente la función de autovalores o porcentaje de varianza retenida en cada componente, en orden decreciente, y se seleccionaron los primeros autovalores que representan la mayor proporción de la varianza, siguiendo el criterio del *screen plot* (Cattell, R.B., 1966).

Los PCAs del presente estudio se realizaron mediante el programa libre *R* (R Core Team, 2015). En cada PCA se aplicó rotación Varimax, la cual consiste en una rotación sobre el centroide para mejorar la interpretación. Es decir, los ejes de referencia de las PCs se rotan sobre el origen (centroide) de manera que PC1 se encuentra en la dirección de máxima variación y manteniendo siempre un ángulo ortogonal entre los ejes. En la práctica es una de las rotaciones más usadas (Bhattachary, 1981; Hair *et al.*, 1987; McGarigal *et al.*, 2000).

A partir de cada base de datos inicial se realizó un PCA de las variables mostradas en la Tabla 5.4 (*Agua, Suelo, Vegetal*) transformadas a Log_{10} , aplicando en cada caso rotación varimax. Los PCAs se denominaron: PCA_{Agua} , $\text{PCA}_{\text{Suelo}}$ y $\text{PCA}_{\text{Vegetal}}$.

Tabla 5.4. Tipos de muestras de cada matriz ambiental y variables incluidas en cada análisis de componentes principales (PCA) para el análisis exploratorio de datos

Matriz	Tipos de muestras	Variables
<i>Agua</i>	Aq, C, CD1, CD2, CD3, CI	pH, CE, N-NTK, Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , Br, SO_4^{2-} , Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sb, Pb
<i>Suelo</i>	Ga, P, Sal, StJD, T1, T2, V	pH, CE, % arcilla, CIC, MO, OC, N-NTK, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sn, Pb
<i>Vegetal</i>	B_Ex, B_In, Cor, H, N	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb
<i>FlorEIC</i>	B_Ex, B_In, Cor	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb
<i>FlorIC</i>	B_In, Cor	

Tipos de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta en tres puntos de muestreo (CD1, CD2, CD3), Canal de la Infanta (CI). Suelos agrícolas: Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), Sant Boi norte campo 1 (T1), Sant Boi norte campo 2 (T2), Viladecans (V). Partes vegetales de *Cynara scolymus*: brácteas externas (B_Ex), brácteas internas (B_In), corazón (Cor), hoja (H), nervio (N).

El objetivo de estos primeros PCAs es el de visualizar los datos estableciendo agrupaciones entre tipos de muestras de una misma matriz ambiental. Estas agrupaciones se proyectaron en gráficos de dispersión mediante espacios definidos por las dos primeras componentes principales (PC1, PC2). Gracias a esta primera visualización de datos, fue posible establecer criterios de agrupación de muestras dentro de cada matriz. A partir de los grupos establecidos, se procedió al análisis estadístico descriptivo y al análisis de la varianza.

En segundo lugar, se seleccionaron las partes comestibles de *Cynara scolymus* (B_Ex, B_In, Cor) y se realizó un análisis de PCA de las variables mostradas en la Tabla 5.4 transformadas a Log_{10} (matriz *FlorEIC*). Posteriormente se llevó a cabo un segundo PCA con las mismas variables, excluyendo la parte más externa de la flor (B_Ex) (matriz *FlorIC*, Tabla 5.4).

Estadística descriptiva

Para cada variable de las bases de datos iniciales de agua y vegetal se llevó a cabo un análisis estadístico descriptivo de los datos originales para cada grupo de muestras: máximo, mínimo, media, mediana, desviación estándar (SD). Para los datos de suelo se calculó el promedio y SD de las muestras de suelo a diferentes profundidades obtenidas para cada sondeo.

Análisis de la varianza

Pruebas no paramétricas para muestras independientes: Kruskal-Wallis

Con el fin de determinar si existen diferencias significativas para cada parámetro, entre los grupos definidos dentro de cada base de datos o matrices ambientales, se aplicaron pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para muestras independientes, a un 95% de confianza ($p=0.05$).

Análisis multivariante de la varianza (MANOVA)

MANOVA es una extensión del análisis de la varianza (ANOVA) en el que intervienen dos o más variables dependientes (Fish, 1988; Stevens, 2002). Para determinar si existen diferencias significativas en la composición química multielemental entre grupos de muestras de flor de *Cynara scolymus* (parte comestible) se realizó una prueba MANOVA, teniendo en cuenta los grupos definidos previamente a partir del análisis de PCA. Entre las pruebas estadísticas usadas en MANOVA, se seleccionó la prueba de Pillai, considerada una de las más robustas para un uso general, para cuando no se cumplen algunos de los supuestos de MANOVA y cuando se tienen tamaños de muestras desiguales o tamaños muestrales pequeños (Olson, 1976; Pillai, 1995). El análisis MANOVA se llevó a cabo con el programa libre R (R Core Team, 2015).

Relaciones entre la composición química entre agua de riego-suelo-planta

El siguiente objetivo fue establecer relaciones entre la composición química de la flor de *Cynara scolymus*, del agua de riego y del suelo. Se redujeron las dimensiones de las matrices de datos anteriores a partir de nuevos PCAs y se realizaron modelos de regresión lineal multivariante (MRL).

Reducción de dimensiones de las matrices ambientales mediante PCA

A partir de los resultados del análisis exploratorio de datos se seleccionaron las variables más significativas de cada matriz ambiental y se construyeron tres matrices de datos más simplificadas: *Mflor*, *Msuelo* y *Magua* (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Variables incluidas en los análisis de componentes principales (PCA) para reducir las dimensiones y establecer relaciones de composición química agua-suelo-planta

Matriz	variables
<i>Mflor</i>	Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Br, Pb
<i>Magua</i>	pH, CE, Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Pb
<i>Msuelo</i>	pH, CE, arcilla, MO, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Pb

Para poder realizar los análisis posteriores, las tres matrices tienen que tener el mismo número de filas, de manera que cada fila sea un conjunto de muestras (flor-agua-suelo) y cada columna una variable analizada en cada una de las matrices ambientales.

En primer lugar, se construyó la matriz *Mflor* a partir de la concentración media de cada elemento químico de las partes internas de la flor de *Cynara scolymus* (B_In y Cor). En segundo lugar, a cada muestra vegetal se le asoció una composición de agua de riego del mes de muestreo correspondiente (matriz *Magua*). En tercer lugar, a cada muestra de flor y agua se le asoció una composición de suelo, a partir del valor promedio de las cinco muestras obtenidas de los correspondientes sondeos (matriz *Msuelo*).

A partir de cada matriz se realizó un nuevo PCA (PCA_{Mflor}, PCA_{Magua}, PCA_{Msuelo}) con los datos transformados a Log₁₀ y aplicando rotación Varimax.

PCA complementario a partir de dimensiones reducidas

Complementariamente se realizó un PCA (denominado PCA_{Dim}), con el programa libre R, de las tres primeras dimensiones obtenidas previamente de los PCA_{Mflor}, PCA_{Magua},

PCA_{Msuelo} (PC1_flor, PC2_flor, PC3_flor, PC1_agua, PC2_agua, PC3_agua, PC1_suelo, PC2_suelo y PC3_suelo) para observar la relación que tienen entre ellas.

Modelos de Regresión Lineal general multivariante (MRL)

En un sentido amplio, el modelo estadístico es una expresión matemática que, a modo de igualdad o ecuación, especifica la relación entre las diferentes variables independientes (x) y la de la variable respuesta (y):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n \quad [\text{ec. 5.1}]$$

(n= número de variables independientes)

Se realizaron modelos de regresión lineal general multivariante (MRL) entre la composición química de la flor de *Cynara scolymus* (variable respuesta) con la composición del suelo y el agua de riego (variables independientes), a partir de los datos transformados a Log₁₀. Los modelos se calcularon mediante el programa estadístico IBM SPSS y todas las decisiones estadísticas se tomaron con un 95% de confianza.

5.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.3.1. Resultados de los análisis de las aguas de riego

A partir de la base de datos inicial de los resultados de los análisis físico-químicos (*agua*), se realizó un primer análisis exploratorio de los datos con el fin de agrupar muestras de características similares y realizar la estadística descriptiva y análisis de la varianza entre grupos de muestras.

Análisis exploratorio de los datos de las muestras de agua de riego

Estudio de la normalidad de los datos de las aguas de riego

Antes de realizar los análisis estadísticos se estudió la normalidad de los datos de las aguas de riego mediante histogramas de frecuencia y se notó que no todas las variables se distribuían de manera normal o Gaussiana. Se realizaron varias transformaciones de los datos y se observó que la transformación que se ajustaba mejor a una distribución normal era el logaritmo en base 10 (Log₁₀). Los análisis estadísticos posteriores (correlación de Spearman, PCA y modelos de regresión lineal) se realizaron a partir de los datos normalizados, es decir, transformados a Log₁₀.

Correlaciones bivariadas de Spearman para aguas de riego

Como análisis inicial, en este apartado se evalúan las relaciones entre pares de variables físico-químicas de las muestras de agua de riego a partir de correlaciones bivariadas de Spearman de los datos transformados a Log₁₀. Los resultados de los coeficientes de correlaciones entre pares de variables (r= rho de Spearman) se muestran en la matriz de correlaciones de Spearman de la Tabla 5.6. En general, se puede considerar que los valores de r<0.5 presentan baja correlación entre sí y, por lo tanto, poca redundancia en la matriz de datos, que a su vez implica que el PCA no será muy efectivo para reducir dimensiones (McGarigal *et al.*, 2000).

Como se observa en la Tabla 5.6, el pH está altamente e inversamente correlacionado con la concentración de SO_4^{2-} ($r = -0.54$), Mn ($r = -0.77$) y Co ($r = -0.55$), con un nivel de significación del 95%, y bastante correlacionado de manera directa con la DQO ($r = 0.52$) y el K^+ ($r = 0.45$), con un nivel de significación del 90%.

La CE se correlaciona muy bien con niveles de salinidad, marcados por concentraciones de SO_4^{2-} ($r = 0.68$), Cl^- ($r = 0.79$) y Na^+ ($r = 0.55$), con un nivel de significación del 95%, además de correlacionarse bastante bien con el Mn ($r = 0.47$), a un 90% de significación.

El Br^- se correlaciona al 95% de significación y directamente con N-NTK ($r = 0.71$) y As ($r = 0.63$) e inversamente con el Ca^{2+} ($r = -0.56$). Además se correlaciona directamente, a un 90% de significación, con metales como el Ni ($r = 0.55$) y el Se ($r = 0.65$) e inversamente con el K^+ ($r = -0.41$).

Los cationes mayoritarios divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} se correlacionan directamente al 95% de significación ($r = 0.58$); el Mg^{2+} se correlaciona con el K^+ ($r = 0.54$) y con el Na^+ ($r = 0.85$) al 95% y entre K^+ y Na^+ también existe correlación directa al 90% ($r = 0.42$).

Las dos especies de nitrógeno (N-NTK y N- NH_4^+) se correlacionan directamente entre sí al 95% de significación ($r = 0.80$) y ambas especies químicas se correlacionan muy bien de manera directa con metales como el Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, y Pb. Existen, por lo tanto, varios pares de variables bastante bien relacionados entre sí, hecho que pone de manifiesto cierta redundancia en la información que proporcionan los datos.

Análisis de componentes principales de las aguas de riego

El PCA de los datos de la matriz *Agua* transformados a Log_{10} y aplicando rotación varimax, denominado PCA_{Agua} , muestra que las dos primeras componentes (PC1 y PC2) acumulan el 53% del total de la varianza (% S acum) y las tres primeras (PC1, PC2 y PC3) el 66% (Tabla 5.7). La varianza de las dos primeras dimensiones es muy equitativa; la primera componente (PC1) recoge un 30% del total de la varianza (S), la mayor parte de la variación del conjunto de datos, mientras que la segunda componente (PC2) un 23%. En la Figura 5.9 se representan los porcentajes de varianza de cada componente (PCs) del PCA y las muestras de agua analizadas en el espacio de dimensiones PC1-PC2.

Existen varios criterios para decidir si los pesos de los PCs (componentes en la Tabla 5.7) son significativos. Seguiremos el criterio de uso más frecuente en la investigación estadística (Hair *et al.*, 1987): peso superior a 0.3 e inferior a -0.3 se considera significativo; peso superior a 0.40 e inferior a -0.40 bastante importante y superior a 0.5 e inferior a -0.50 muy significativo. Además, se tendrá en cuenta la correlación entre dimensión y variable (Correlación dim-variable, Tabla 5.7). Los signos negativos significan correlaciones inversas.

Tabla 5.6. Coeficientes de correlación de Spearman para las variables físico-químicas analizadas en las muestras de agua de riego transformadas a Log₁₀

	pH	CE	DQO	N-NTK	N-NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb	
pH	1.00																							
CE	-0.45	1.00																						
DQO	0.52*	0.10	1.00																					
N-NTK	-0.18	0.16	-0.05	1.00																				
N-NH ₄ ⁺	-0.15	0.13	-0.06	0.80**	1.00																			
Ca ²⁺	-0.26	-0.07	-0.07	-0.21	0.02	1.00																		
K ⁺	0.45*	0.00	0.18	-0.30	-0.18	0.18	1.00																	
Mg ²⁺	-0.16	0.35	0.14	-0.22	-0.13	0.58**	0.54**	1.00																
Na ⁺	-0.32	0.55**	-0.08	-0.06	0.01	0.25	0.42*	0.85**	1.00															
Cl ⁻	-0.12	0.79**	0.18	0.05	-0.05	-0.27	0.20	0.35	.056**	1.00														
SO ₄ ²⁻	-0.54**	0.68**	-0.13	0.09	0.18	0.11	-0.12	0.27	0.39	0.71**	1.00													
Br ⁻	-0.12	0.09	-0.10	0.71**	0.34	-0.56**	-0.44*	-0.41	-0.15	0.15	-0.02	1.00												
Cr	0.24	-0.35	0.05	0.28	0.46*	0.20	0.02	-0.25	-0.44*	-0.45*	-0.25	-0.22	1.00											
Mn	-0.77**	0.47*	-0.26	0.43*	0.26	0.08	-0.42*	0.08	0.26	0.28	0.54**	0.42	-0.26	1.00										
Fe	0.05	0.08	0.12	0.58**	0.56**	-0.23	-0.21	-0.19	-0.12	0.05	-0.06	0.30	0.36	0.15	1.00									
Co	-0.55**	0.32	-0.22	0.65**	0.69**	0.00	-0.31	-0.03	0.15	0.21	0.52*	0.30	0.32	0.65**	0.49*	1.00								
Ni	0.14	0.17	0.22	0.46*	0.13	-0.60**	0.01	-0.25	-0.09	0.24	-0.10	0.55*	0.21	0.13	0.27	0.31	1.00							
Cu	-0.39	0.23	-0.34	0.62**	0.57**	0.03	0.01	0.00	0.15	0.10	0.31	0.15	0.37	0.47*	0.27	0.80**	0.33	1.00						
Zn	-0.24	-0.09	-0.48*	0.51*	0.56**	0.06	-0.15	-0.23	-0.18	-0.25	0.01	0.11	0.68**	0.11	0.33	0.62**	0.28	0.75**	1.00					
As	-0.10	0.22	0.02	0.59**	0.43*	-0.57**	-0.13	-0.20	0.14	0.29	0.08	0.63**	0.00	0.40	0.45*	0.58**	0.64**	0.50*	0.20	1.00				
Se	-0.11	-0.03	-0.17	0.65**	0.67**	-0.32	-0.20	-0.31	-0.08	-0.04	-0.01	0.46*	0.51*	0.28	0.54**	0.71**	0.51*	0.59**	0.59**	0.76**	1.00			
Sb	0.08	-0.02	0.03	0.13	0.30	-0.11	0.24	0.00	0.14	0.10	-0.03	-0.04	0.19	-0.02	0.47*	0.38	0.15	0.26	0.11	0.55**	0.48*	1.00		
Pb	0.17	0.13	-0.12	0.42*	0.44*	-0.22	0.21	0.03	0.25	0.22	-0.08	0.15	0.26	-0.05	0.64**	0.39	0.32	0.44*	0.40	0.58**	0.58**	0.71**	1.00	

n= 23 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

Tabla 5.7. Resultados del análisis de componentes principales para las variables de las muestras de agua de riego transformadas a Log_{10} (PCA_{Agua}). A la derecha, autovalores obtenidos para las 22 componentes (Comp Total), el porcentaje de la varianza asociada (%S) y el porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales del PCA (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes principales.

Comp	Autovalores iniciales			Componentes			Correlación dim-variable			
	Total	% S	% S acum	Variable	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	6.3	29.7	29.7	pH	0.13	-0.32	0.28	0.33	-0.72	0.47
PC2	4.9	23.1	52.9	CE	-0.12	0.35	0.10	-0.30	0.78	0.17
PC3	2.7	13.2	66.1	N-NTK	0.27	0.15	-0.19	0.68	0.33	-0.32
PC4	2.2	10.7	76.8	Ca ²⁺	-0.31	0.19	-0.04	-0.78	0.42	-0.06
PC5	1.3	6.3	83.1	K ⁺	-0.01	0.00	0.50	-0.02	0.01	0.82
PC6	1.0	4.9	87.9	Mg ²⁺	-0.29	0.25	0.15	-0.73	0.53	0.24
PC7	0.8	3.7	91.6	Na ⁺	-0.07	0.26	0.40	-0.19	0.57	0.67
PC8	0.4	2.1	93.7	Cl ⁻	0.01	0.30	0.14	0.03	0.66	0.23
PC9	0.4	1.8	95.5	Br ⁻	0.19	0.12	-0.11	0.46	0.24	-0.19
PC10	0.3	1.2	96.7	SO ₄ ²⁻	-0.23	0.34	-0.08	-0.56	0.75	-0.13
PC11	0.2	1.1	97.9	Cr	0.17	-0.18	-0.06	0.43	-0.40	-0.10
PC12	0.2	0.9	98.8	Mn	0.03	0.39	-0.17	0.08	0.85	-0.28
PC13	0.09	0.4	99.2	Fe	0.25	0.13	0.09	0.63	0.29	0.14
PC14	0.06	0.3	99.5	Co	0.23	0.29	-0.16	0.58	0.65	-0.26
PC15	0.06	0.3	99.8	Ni	0.28	0.00	0.10	0.70	0.00	0.16
PC16	0.03	0.1	99.9	Cu	0.23	0.21	-0.11	0.56	0.45	-0.17
PC17	0.01	0.04	100	Zn	0.24	0.04	-0.26	0.60	0.09	-0.44
PC18	0.01	0.03	100	As	0.28	0.07	0.27	0.69	0.16	0.45
PC19	0.00	0.01	100	Se	0.37	0.13	-0.07	0.84	0.29	-0.12
PC20	0.00	0.00	100	Sb	0.18	0.08	0.27	0.46	0.17	0.45
PC21	0.00	0.00	100	Pb	0.25	0.12	0.33	0.64	0.26	0.54

Las variables más significativas (con pesos en torno a 0.3) que conforman el eje de mayor varianza (PC1) se indican a continuación (factor de correlación entre dimensión y variable entre paréntesis): Se (0.84), Ca²⁺ (-0.78), Mg²⁺ (-0.73). En segundo lugar formarían parte el Ni (0.70), As (0.69), N-NTK (0.68), Pb (0.64) y Zn (0.60). La segunda componente (PC2) está compuesta principalmente por las siguientes variables más significativas: Mn (0.85); CE (0.78), SO₄²⁻ (0.75), pH (-0.72), Cl⁻ (0.66).y Co (0.65). La tercera componente (PC3) está compuesta principalmente por K⁺ (0.82) y Na⁺ (0.67).

En el gráfico de dispersión PC2-PC1 (Figura 5.9 (B)) se observa que los puntos correspondientes a las muestras CD1, CD2 y CD3, que corresponden a muestras del Canal de la Dreta (CD) recogidas en diferentes puntos geográficos, están muy próximos entre sí. Por tanto, se estima que la composición química global del agua se mantiene más o menos constante a lo largo del Canal de la Dreta. Así mismo, en los análisis estadísticos descriptivos y de Kruskal-Wallis las muestras CD1, CD2 y CD3 formaran parte de un mismo grupo, de ahora en adelante CD.

La primera componente (PC1) separa tres grandes grupos de aguas de riego de características físico-químicas similares: muestras de agua de tipo Aq (PC1<0), muestras de agua de los tipos C y CI (PC1>0), y aguas de tipo CD, las cuales forman un grupo intermedio entre los dos anteriores. La segunda componente (PC2) separa las muestras de CD (PC2<0) de las muestras Aq, C y CI (PC2>0). La diferenciación entre los tres grupos principales definidos a partir de PC1, resulta del conjunto de variables que componen esta dimensión. Sin embargo, la varianza acumulada en PC2 es casi igual a PC1 y, por lo tanto, se considera el conjunto de ambas componentes.

Para evaluar qué variables diferencian los grupos principales, se consideran los pesos de las componentes y correlaciones entre dimensión y variable (Tabla 5.7) junto con los resultados de estadística descriptiva y pruebas ANOVA no paramétrica (Kruskal-Wallis) expresados en el siguiente apartado.

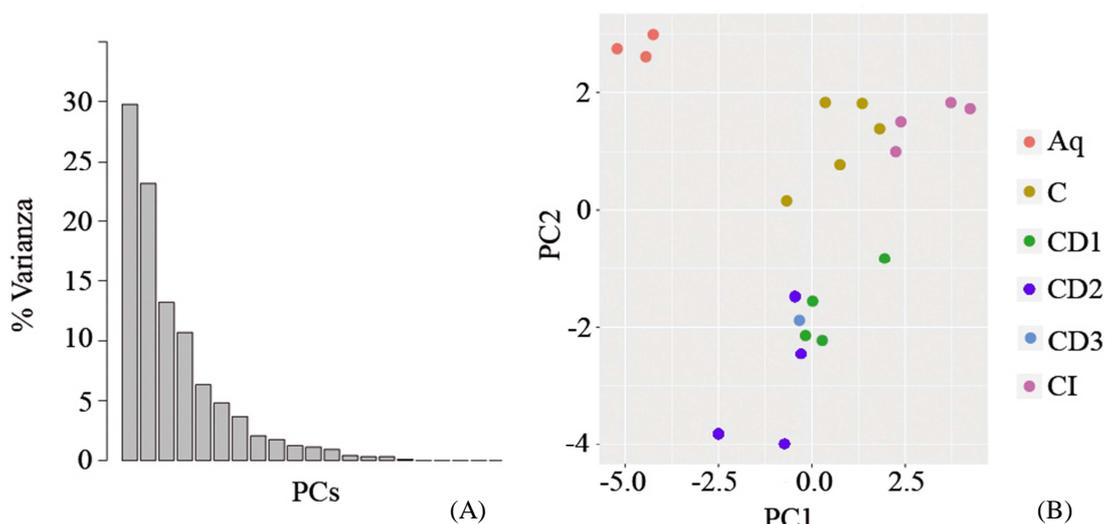


Figura 5.9. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales para las variables de las muestras de agua de riego transformadas a Log_{10} (PCA_{Agua}). (B) Representación de las muestras respecto a las dos primeras componentes, PC1 y PC2 aplicando rotación varimax. Los puntos del gráfico de dispersión PC1-PC2 representan las muestras de agua analizadas: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta en distintos puntos (CD1, CD2 y CD3), Canal de la Infanta (CI).

Estadística descriptiva y resultados de las pruebas de ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis de las aguas de riego

Según los resultados recientemente presentados en el anterior apartado (análisis de componentes principales), se considera mejor definir los grupos de aguas por tipos, según su origen (Aq, C, CD, CI). Asimismo, se comparan los resultados obtenidos y se discute la idoneidad de la calidad de las aguas de riego desde un punto de vista ambiental, legal y agronómico.

Parámetros generales de calidad de las aguas de riego

Los resultados del análisis estadístico descriptivo de los parámetros físico-químicos generales de la calidad de las aguas de riego se reportan en la Tabla 5.8. Las variables que mostraron diferencias significativas entre los grupos de aguas definidos (Aq, C, CD y CI), según los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$), fueron: el pH, la conductividad eléctrica (CE), el N-NTK y N-NH_4^+ y se representan en los diagramas de la Figura 5.10.

pH

Como se observa en la Tabla 5.8, los valores de pH de todas las aguas de riego son básicos ($\text{pH} > 7$). El agua del acuífero profundo (Aq) es la menos básica de los cuatro

tipos ($\text{pH}=7.4\pm 0.1$), mientras que el agua del canal de la Dreta es la más básica ($\text{pH}=8.3\pm 0.3$). Las aguas de la corredora (C) y del Canal de la Infanta (CI) tienen valores intermedios de pH, similares entre sí y más próximos a los valores del agua del Canal de la Dreta (CD). Según los resultados del análisis de Kruskal Wallis, existen diferencias significativas entre los grupos estudiados para $p<0.05$. Tal y como se observa en el diagrama de cajas y bigotes de la Figura 5.10, se pueden distinguir las aguas del acuífero, por un lado, y el resto de aguas, con pH más elevado, por otro lado.

Según las recomendaciones de la USEPA (2012) un pH entre 6 y 9 es adecuado para el riego de este tipo de cultivos y por lo tanto, todas las aguas de riego cumplen con este criterio de calidad. En algunas muestras de agua del Canal de la Dreta se detectaron valores de pH cercanos al límite superior, pero siempre dentro del rango mencionado.

Conductividad eléctrica (CE)

El agua del acuífero (Aq) es la que presenta valores de conductividad eléctrica (CE) más elevados, con un valor de CE media de $3.5\pm 0.3 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ (Tabla 5.8). El agua de la corredora (C) tiene valores similares ($3 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}\pm 0.9 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$) y más del 50% de las muestras supera los $3.4 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$. Según la prueba ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis ($p<0.05$), estos dos tipos de agua se diferencian de las aguas de los canales de riego tradicional (CD y CI), cuyos valores de CE media son significativamente más bajos (1.6 y 1.8 dS m^{-1} , respectivamente) (Figura 5.10).

Según las indicaciones de las guías de referencia sobre la calidad de las aguas para riego en agricultura (Ayers y Westcot, 1987) y de acuerdo con las revisiones más actualizadas (ISO 16075, 2015), así como las normativas legales de diversos países, el valor máximo recomendable de CE para el agua de riego es de $3 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$. Por tanto, las aguas procedentes de los canales de riego tradicionales (CD y CI) presentan menor contenido en sales disueltas y, según el criterio mencionado, son de mejor calidad que las aguas procedentes de la corredora del delta (C) y del acuífero profundo (Aq), las cuales tienen valores más elevados de CE ($>3 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$).

Sólidos en suspensión (SS)

Los valores de sólidos en suspensión son orientativos y pueden ser variables, dependiendo de la recogida de la muestra y otras características. Por ejemplo, la corredora del Delta (C) no está canalizada, a diferencia del Canal de la Dreta y el Canal de la Infanta, y los valores suelen ser más elevados (Tabla 5.8).

Demanda química de oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro bastante variable pero sin diferencias significativas entre los grupos de aguas para $p<0.05$.

En cuanto a las disposiciones legales de afectación, el Real Decreto 1620/2007 no regula el valor de DQO, ni tampoco se recoge en la nueva ISO 16075 (2015). Sin embargo, la normativa italiana (DM 185/2003), por ejemplo, estipula un valor máximo de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que la francesa (NOR: AFSP1410752A, 2014) es más restrictiva y reporta un valor inferior a $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Según estos límites, y cogiendo como referencia los valores promedio para cada tipo de agua, el valor de DQO del agua del

Canal de la Dreta ($71 \pm 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) supera el límite estipulado por la normativa francesa, la más restrictiva.

Tabla 5.8. Estadísticos descriptivos de los parámetros generales de calidad de las aguas de riego

Agua	Estadístico	pH	CE	SS	T	DQO	N-NTK	N-NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
Aq	N	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Mínimo	7.2	3.3	<3	1.5	5	<3	<3	<2	<5
	Máximo	7.5	3.9	<3	3.1	62	<3	<3	<2	<5
	Media	7.4	3.5	<3	2.4	36	<3	<3	<2	<5
	Mediana	7.5	3.5	<3	2.7	40	<3	<3	<2	<5
	SD	0.1	0.3	-	0.83	29	-	-	-	-
C	N	5	5	3	3	5	5	5	5	5
	Mínimo	7.7	1.5	<3	1.5	5	3	<3	<2	<5
	Máximo	8.5	3.7	43	18.3	115	7	4	<2	<5
	Media	7.9	3.0	16	8.4	54	5	<3	<2	<5
	Mediana	7.8	3.4	<3	5.4	55	4	<3	<2	<5
	SD	0.3	0.9	24	8.8	50	1	1	-	-
CD	N	10	10	6	6	10	10	10	9	9
	Mínimo	7.8	1.4	<3	1.5	27	<3	<3	<2	<5
	Máximo	9.0	1.8	41	13.4	190	26	4	<2	<5
	Media	8.3	1.6	8	5.2	71	4	<3	<2	<5
	Mediana	8.3	1.6	<3	3.1	55	<3	<3	<2	<5
	SD	0.3	0.1	16	5.5	50	8	1	-	-
CI	N	5	5	4	4	5	5	5	4	4
	Mínimo	7.7	1.4	<3	2.5	19	6	6	<2	<5
	Máximo	8.0	2.0	26	13.5	51	21	21	<2	<5
	Media	7.9	1.8	14	7	39	16	14	<2	<5
	Mediana	7.8	1.9	14	7	43	16	13	<2	<5
	SD	0.1	0.2	10	4.5	13	6	6	-	-

Tipos de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). N: número de muestras analizadas. SD: desviación estándar. CE: conductividad eléctrica ($\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$). SS: sólidos en suspensión, T: Turbidez (UNT), DQO: demanda química de oxígeno, N-NTK: nitrógeno total Kjeldhal, N-NH₄⁺: nitrógeno amoniacal, NO₃⁻: nitratos y PO₄³⁻: fosfatos, expresados en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nitrógeno (N)

En ninguna de las muestra analizadas se detectaron nitratos (NO₃⁻) por la técnica utilizada, siendo el nivel de detección de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

El nitrógeno (N) en forma de N total Kjeldahl (N-NTK) y de N amoniacal (N-NH₄⁺) no se detectó en ninguna muestra de agua del acuífero (Aq) por lo cual, según este criterio, es el agua de mejor calidad de los cuatro tipos estudiados. Por el contrario, el agua del Canal de la Infanta (CI) presenta valores de N-NTK y N-NH₄⁺ superiores al resto, con un valor promedio de $16 \pm 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de N-NTK y $14 \pm 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de N-NH₄⁺. Prácticamente todo el N está como N-NH₄⁺ e indica que es el agua de peor calidad con respecto a este parámetro. El agua de la corredora (C) y del Canal de la Dreta (CD) tienen concentraciones de N-NTK bajas y de N-NH₄⁺ por debajo del límite de detección ($<3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Se detectó un valor de $26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de N-NTK en una muestra de agua del Canal de la Dreta pero el diagrama de cajas de la Figura 5.10 indica claramente que se trata de un valor extremo puntual (representado por un asterisco).

Las pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis indican que existen diferencias significativas para las dos especies de nitrógeno entre los grupos de aguas, con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$). En la Figura 5.10 se observa como el agua del Canal de

la Infanta (CI) claramente presenta un rango de concentraciones superior que el resto de las aguas para ambas variables.

Las aguas de canales y corredoras contienen mayor carga en nutrientes que el agua del acuífero, ya que se encuentran a la intemperie, hecho que podría aumentar la fertilidad del suelo y la productividad de los cultivos, pero también podría dar lugar a problemas de eutrofización de las aguas de los canales de riego en determinados períodos, lixiviación hacia las aguas subterráneas e incluso provocar toxicidad en algunos hábitats y disminución de la calidad de las cosechas, en función de la concentración (Candela *et al.*, 2007; Jiménez, 2006; Knobeloch *et al.*, 2000; Wu, 1999).

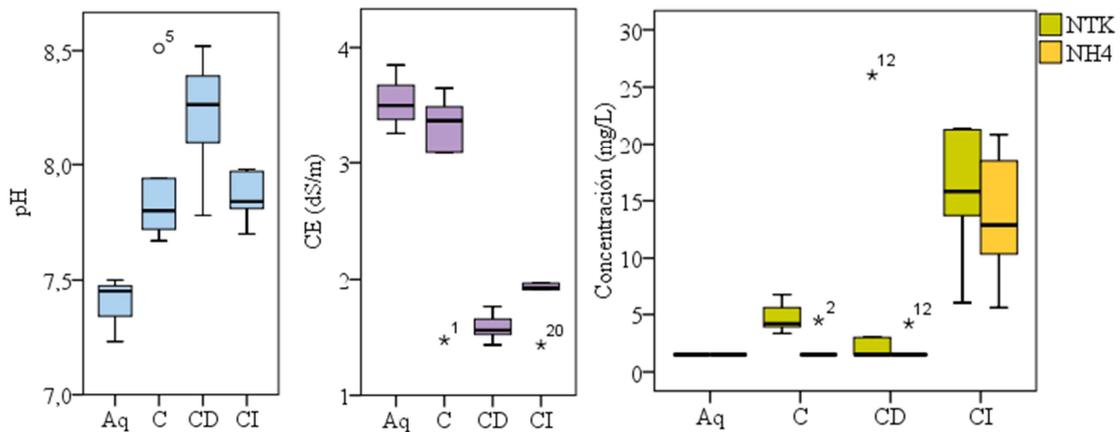


Figura 5.10. Diagramas de cajas para los parámetros generales de calidad de aguas de riego que presentan diferencias significativas entre grupos ($p < 0.05$): acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). Los círculos representan valores atípicos, los asteriscos (*) valores extremos y los números adjuntos al símbolo el número de la muestra de la matriz de datos.

El RD1620/2007 no establece un valor máximo para estos dos parámetros pero, por ejemplo, la normativa israelí establece un valor límite para el N total de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y para el N amoniacal de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, valores aceptados también por la ISO 16075 (2015). Por otro lado, la normativa italiana DM 185/2003 marca solamente el valor del N-NTK y establece un valor más restrictivo de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para ambas normativas, las aguas del acuífero, de la corredora y del Canal de la Dreta son perfectamente aptas para el riego de cultivos, mientras que el agua del Canal de la Infanta excede el valor máximo admisible para el N-NTK según la normativa italiana y para el N-NH₄⁺ según la normativa israelí o ISO 16075 (2015).

Fósforo

En ninguna de las muestras analizadas se detectaron fosfatos (PO₄³⁻) por la técnica utilizada, siendo el nivel de detección de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Resultados de los análisis de especies iónicas de las aguas de riego

Los resultados del análisis estadístico descriptivo de las especies iónicas mayoritarias de las aguas de riego se muestran en la Tabla 5.9.

Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para muestras independientes indican que existen diferencias significativas entre dos o más grupos, con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$) entre los grupos de aguas definidos (Aq, C, CD y CI) para las siguientes variables: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- y Br^- , las cuales se representan en diagramas de cajas en la Figura 5.11 (cationes) y en la Figura 5.12 (aniones).

Calcio/Magnesio

La concentración media de Ca^{2+} en muestras de agua del acuífero (Aq) fue de $272 \pm 11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y la de Mg^{2+} de $234 \pm 17 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, valores entre tres y cuatro veces superiores que los correspondientes a las aguas de la corredora (C) y de los canales CD y CI (Tabla 5.9 y Figura 5.12).

Cuando en el agua de riego, o en la solución del suelo, la relación Ca/Mg es menor que la unidad, los efectos potenciales del sodio son ligeramente mayores (Ayers y Westcot, 1987). Si bien para los cuatro tipos de aguas la relación Ca/Mg es superior a la unidad, esta relación se ordena de la siguiente manera: $\text{CI} > \text{CD} > \text{C} > \text{Aq}$. Por lo tanto, se deberá prestar mayor atención a posibles problemas relacionados con el sodio cuando se usen aguas de la corredora o del acuífero para el riego de cultivos, mientras que la relación Ca/Mg para el agua de los canales de riego CD y CI es menos crítica.

Sodio (Na^+)

Los resultados de la Tabla 5.9 muestran que la concentración media de sodio (Na^+) de las aguas procedentes del acuífero fue de $324 \pm 27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, casi el doble que la concentración media de Na^+ detectada en muestras de agua del Canal de la Dreta (CD) y del Canal de la Infanta (CI). Se observa también que las aguas de la corredora tienen concentraciones intermedias de Na^+ . Según el resultado de la prueba ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis, existen diferencias en la concentración de Na^+ entre grupos y, como se observa en el diagrama de cajas de la Figura 5.11, estas diferencias son significativas entre los grupos Aq y CD y entre los grupos Aq y CI.

Según los baremos estipulados por Ayers y Westcot (1987) sobre peligro por toxicidad de Na^+ en cultivos, derivado del agua de riego, concentraciones de $\text{Na} < 3 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no requieren de una restricción específica, mientras que concentraciones entre 3 y 9 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($70-210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) suponen una restricción entre leve y moderada y para valores superiores a 9 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) una restricción severa. Este tipo de restricciones podría consistir en períodos de riego en exceso para inducir el lavado de sales. Si se opta por la combinación del riego con aguas de menor salinidad debería realizarse de manera controlada, ya que los cambios de salinidad de las aguas podrían perjudicar a la fertilidad del suelo.

Por lo tanto, para el riego con agua del Canal de la Dreta (CD) se requiere de una restricción entre leve y moderada, mientras que el riego con el resto de aguas implicaría un uso restringido. Sin embargo, se deben tener en cuenta las características de los suelos, ya que suelos más arenosos implican mejor drenaje y disminuyen los efectos potenciales de toxicidad por iones específicos, como el sodio.

Tabla 5.9. Estadísticos descriptivos de los iones mayoritarios de las aguas de riego

Agua	Estadístico	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
Aq	N	3	3	3	3	3	3	3	1
	Mínimo	260	28	221	295	361	<0.1	1077	-
	Máximo	282	37	254	351	416	0.4	1179	-
	Media	272	34	234	324	383	0.2	1127	-
	Mediana	275	36	227	326	371	0.2	1126	85
	SD	11	4	17	27	29	0.2	51	-
C	N	5	5	5	5	5	5	5	2
	Mínimo	32	17	19	108	178	0.9	162	89
	Máximo	60	66	62	633	703	3.4	390	94
	Media	45	35	43	319	548	1.6	275	91
	Mediana	44	30	45	297	629	1.1	288	91
	SD	9	18	15	192	210	1.1	104	3
CD	N	10	10	10	10	10	9	10	2
	Mínimo	48	22	19	86	32	0.1	71	84
	Máximo	70	43	50	244	317	1.0	233	106
	Media	56	34	36	171	222	0.4	181	95
	Mediana	55	37	37	189	233	0.4	188	95
	SD	6	7	11	53	79	0.3	46	16
CI	N	5	5	5	5	5	4	5	1
	Mínimo	47	29	27	201	211	0.4	187	-
	Máximo	94	34	49	230	323	1.3	257	-
	Media	64	31	38	213	256	0.7	230	-
	Mediana	59	31	38	210	246	0.6	227	118
	SD	18	1	7	11	42	0.4	27	-

Tipos de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). Los valores representan concentraciones expresadas en mg·L⁻¹. N: número de muestras analizadas. SD: desviación estándar.

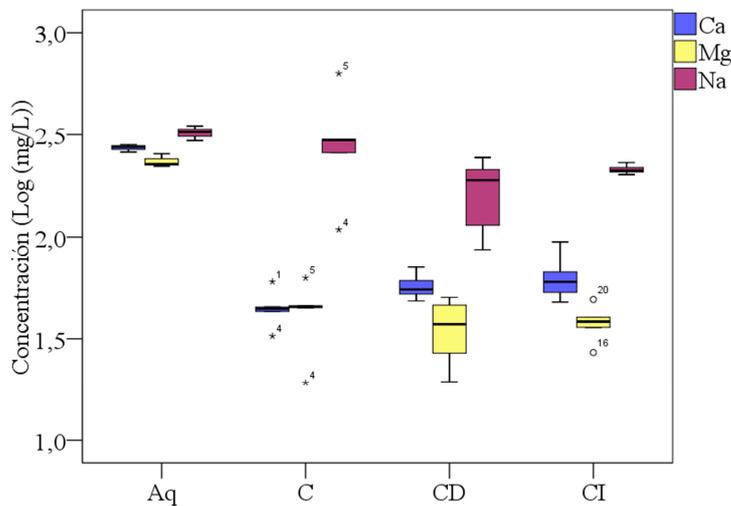


Figura 5.11. Diagramas de cajas para cationes mayoritarios (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) en distintas aguas de riego que presentan diferencias significativas entre grupos (p<0.0.5). Tipos de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). Los círculos representan valores atípicos y los asteriscos (*) valores extremos. Los números adjuntos al símbolo indican el número de la muestra de la matriz de datos.

Cloruro (Cl)

Los resultados de la Tabla 5.9 muestran que la concentración media de cloruros (Cl⁻) en las aguas de la corredora (C) es de 548 ± 210 mg·L⁻¹, más del doble que en las muestras de agua de los canales de riego tradicional (220±80 mg·L⁻¹ para CD y 250±40 mg·L⁻¹ para CI), mientras que el agua del acuífero (Aq) presenta valores intermedios (380±30 mg·L⁻¹).

El resultado de la prueba no paramétrica de Kruskal- Wallis mostró que existen diferencias significativas ($p < 0.05$) en la concentración de Cl^- entre grupos de aguas. En el diagrama de cajas (Figura 5.12) se observa que entre las aguas del canal de la Dreta (CD) y del canal de la Infanta (CI) no existen diferencias significativas pero sí para el resto de combinaciones.

Según los baremos estipulados por Ayers y Westcot (1987) sobre peligro por toxicidad de Cl en cultivos derivado del agua de riego, concentraciones de $\text{Cl}^- < 4 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ($< 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) no requieren de una restricción específica, mientras que concentraciones de entre 4 y 10 $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$ ($90\text{-}360 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) supone una restricción entre leve y moderada y para valores superiores a 10 meq ($> 360 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) una restricción severa.

La legislación italiana (DM 185/2003) marca un valor máximo aceptable de $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y las recomendaciones de la WHO (2006) de $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por lo tanto, para el riego de campos que reciben aguas de los canales de riego tradicional (CD y CI) se pueden considerar ciertas recomendaciones, mientras que los campos regados con aguas de la corredora o del acuífero requieren de restricciones severas, que habría que contrastar con el tipo de suelo, del mismo modo que se hizo para el estudio del sodio.

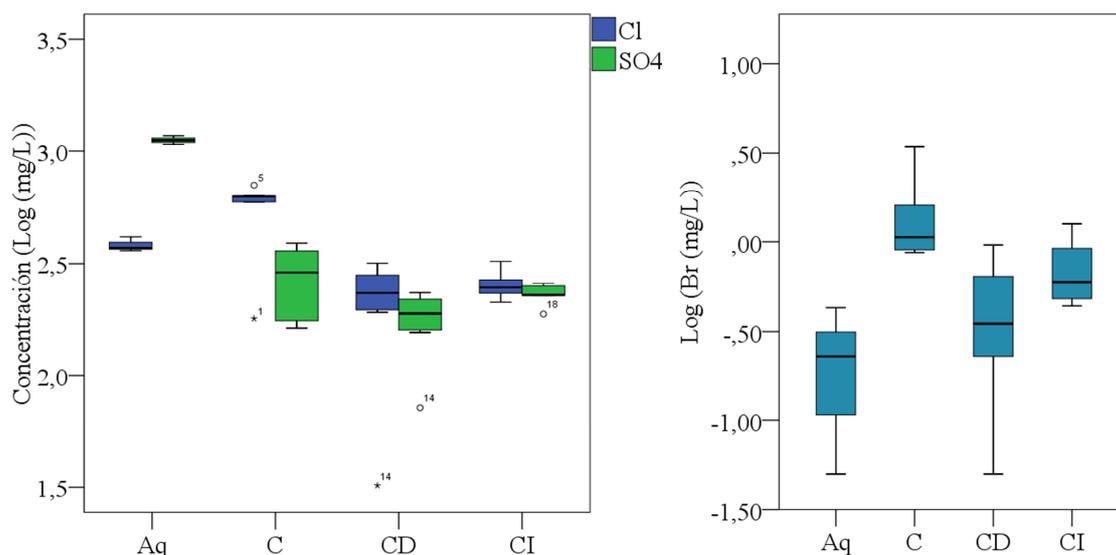


Figura 5.12. Diagramas de cajas para las concentraciones de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-) en distintas aguas de riego con diferencias significativas entre grupos ($p < 0.05$). Tipos de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). Los círculos representan valores atípicos y los asteriscos (*) valores extremos. Los números adjuntos al símbolo indican el número de la muestra de la matriz de datos.

Bromuro (Br^-)

Existe poca bibliografía sobre el bromuro en aguas de riego y tampoco existen normativas al respecto que regulen los límites máximos admisibles, ni guías de buenas prácticas de referencia. Algunos autores indicaron que, para evitar efectos por toxicidad de Br en organismos, en las aguas subterráneas la concentración de Br^- no debe exceder de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Flury y Papritz, 1993). Si tomamos este valor de referencia como

concentración máxima permitida, las aguas de la corredora excederían dicho valor. El resto de aguas presentan valores bajos en Br (Figura 5.12).

Clasificación hidrogeoquímica de las aguas de riego

Los bicarbonatos se analizaron solamente en algunas muestras, para tener un valor aproximado y poder clasificar las aguas según el diagrama de Stiff, que muestra una visualización rápida del tipo de agua y el grado de mineralización (ancho de la gráfica). Según la representación de los diagramas de Stiff (Figura 5.13), todos los tipos de aguas de riego analizadas del Parc Agrari del Baix Llobregat se clasifican como sódico sulfatada cálcica.

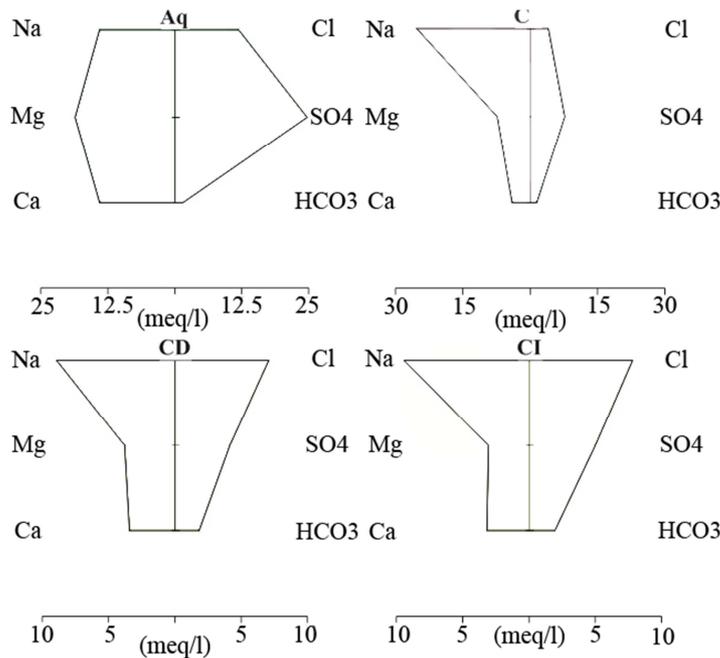


Figura 5.13. Clasificación de las aguas de riego según el diagrama de Stiff: acuífero profundo (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI).

Clasificación de las aguas de riego según normativa Riverside

Relación de adsorción de sodio (RAS)

La clasificación de las aguas de riego según las normas Riverside se basa en dos índices de calidad, la CE y la relación de adsorción de sodio (RAS), calcula a partir de los valores de concentración media de Na⁺ con respecto a la raíz cuadrada de la concentración media de Ca²⁺ y Mg²⁺ (en meq·L⁻¹) (Ayers y Westcot, 1987). Por lo tanto, la atribución de clases se refiere a la concentración relativa de Na⁺ con respecto a Ca²⁺ y el Mg²⁺.

En la Tabla 5.10 se muestran los valores de CE y RAS obtenidos para cada tipo de agua, junto con las clases atribuidas según las normas Riverside. Las aguas del acuífero (Aq) presentan el valor de RAS más bajo y se le atribuye a una clase S1 que, según la descripción (Tabla 5.10), corresponde a una clase de agua con bajo contenido en sodio. Según los resultados de concentración de sodio (Tabla 5.9) el agua Aq tiene los valores de sodio más elevados, hecho que puede suponer una contradicción. Sin embargo, como

la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua Aq es también mucho más elevada que el resto, el valor de la RAS disminuye.

A partir de los valores de la RAS y la clasificación de las aguas según las normas Riverside, la peor situación es para el agua de la corredora del Delta (C) (clase C4-S2). En segundo lugar, el agua del acuífero (Aq) para el riego de cultivos es de clase C4-S1. Esta agua es de peor calidad que las aguas del Canal de la Dreta y el Canal de la Infanta (CD y CI, respectivamente), a las cuales les corresponde una clase C3-S1 en relación a la CE y la RAS (Tabla 5.10).

Tabla 5.10. Relación de absorción de sodio (RAS) y clasificación de las aguas según las normas Riverside.

Grupo	RAS	CE ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$)	Clase
Aq	3.5	3.7 ± 0.2	C4-S1
C	8.3	3.1 ± 0.8	C4-S2
CD	4.0	1.6 ± 0.1	C3-S1
CI	5.3	1.8 ± 0.2	C3-S1

C3: agua de salinidad alta

No puede usarse en suelos cuyo drenaje sea deficiente. Aún con drenaje adecuado se pueden necesitar prácticas especiales de control de salinidad.

Se debe seleccionar especies vegetales muy tolerantes a las sales.

C4: agua de salinidad muy alta

No apropiada para riego bajo condiciones ordinarias; puede usarse ocasionalmente en situaciones muy especiales.

Se requiere suelos muy permeables, drenaje adecuado, lavado de sales y selección de cultivos altamente tolerantes a las sales.

S1: agua con bajo contenido en sodio

Riego limitado a suelos con textura gruesa o suelos orgánicos de buena permeabilidad.

S2: agua con contenido medio en sodio

En suelos de textura fina el Na representa un peligro considerable.

Puede usarse en suelos con textura gruesa o suelos orgánicos de buena permeabilidad.

Los grupos representan los tipos de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD) y Canal de la Infanta (CI).

Resultados de los análisis de elementos traza y ultratrazas de las aguas de riego

En la Tabla 5.11 se muestran los resultados estadísticos descriptivos para los elementos traza y ultratrazas en las aguas de riego estudiadas. Las unidades de las concentraciones de todos los elementos están expresadas en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. No se detectó Ag, Cd, ni Hg en ninguna muestra ($<0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) y para el resto de elementos, las concentraciones están muy por debajo de los valores límite admisibles en cualquiera de las normativas reportadas en el capítulo 1. Por lo tanto, por lo que se refiere a los elementos traza y ultratrazas, todas las aguas (Aq, C, CD, CI) son aptas para el riego de cultivos de cualquier tipo.

Los resultados de las pruebas de ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para muestras independientes indican que existen diferencias significativas a un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$) entre los grupos de aguas definidos (Aq, C, CD y CI) para las siguientes variables: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, y para $p < 0.01$: As y Se. En el diagrama de cajas representado en la Figura 5.14 se muestran los elementos traza y ultratrazas que presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre dos o más grupos.

Tabla 5.11. Estadística descriptiva de los elementos traza y ultratrazas de las aguas de riego.

Agua	Estadístico	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sb	Pb
Aq	N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Mínimo	0.2	41	2	1.3	5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
	Máximo	1.6	191	20	1.8	9	9	18	0.6	<0.1	1.9	<0.1
	Media	0.7	96	8	1.6	7	4	6	0.3	<0.1	1.1	<0.1
	Mediana	0.4	55	2	1.6	6	1	0	0.3	<0.1	1.4	<0.1
	SD	0.8	83	10	0.3	2	5	10	0.3	-	1.0	-
C	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Mínimo	0.2	27	2	1.1	13	2	1	2.5	0.2	0.4	<0.1
	Máximo	1.2	191	28	1.9	44	8	20	40.0	0.4	2.2	0.7
	Media	0.8	83	9	1.6	32	4	5	11.6	0.3	1.3	0.2
	Mediana	0.9	58	5	1.7	36	3	2	5.9	0.3	1.3	0.1
	SD	0.4	67	11	0.3	12	2	8	16.0	0.1	0.6	0.3
CD	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Mínimo	1	1	2	0.4	9	<0.1	1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Máximo	91	47	6	2.7	39	3	17	2.4	0.7	7.4	0.3
	Media	12	8	4	1.2	17	2	5	1.4	0.2	1.8	0.1
	Mediana	2	3	5	1.0	15	2	3	1.8	0.2	1.0	0.1
	SD	28	14	1	0.6	9	1	5	1.0	0.2	2.3	0.1
CI	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Mínimo	2.3	25	12	2.6	10	4	11	2.6	1.0	1.5	0.2
	Máximo	5.4	83	43	5.7	21	21	37	4.6	5.7	3.6	0.5
	Media	4.4	49	23	3.8	15	12	23	3.3	2.6	2.4	0.3
	Mediana	4.6	39	16	3.4	15	9	22	2.8	2.4	2.5	0.3
	SD	1.3	23	14	1.2	4	7	11	0.9	1.9	0.8	0.1

Los valores representan concentraciones de elementos expresadas en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. N: número de muestras analizadas; SD: desviación estándar. Tipos de agua de riego: acuífero profundo (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI).

En general, las concentraciones de metales en las muestras del acuífero profundo y del Canal de la Dreta son inferiores a las de las aguas del Canal de la Infanta (CI) y de la Corredora (C). Las aguas del CI tienen concentraciones más elevadas de la mayoría de metales analizados, mientras que las aguas de la corredora despuntan por tener valores más elevados de níquel y arsénico. Por otro lado, la concentración de manganeso es superior tanto en aguas del acuífero como de la corredora (Figura 5.11).

Resultados microbiológicos de las aguas de riego

Los parámetros microbiológicos determinados fueron: *Escherichia coli* (*E. coli*) como indicador bacteriano y bacteriófagos somáticos como indicador viral. En la Figura 5.15 se representan los diagramas de cajas de las concentraciones de los parámetros mencionados para cada tipo de agua de riego. Los valores de *E. coli* se expresan en Log_{10} .

UFC/100 mL (ulog), siendo UFC unidades formadoras de colonias, mientras que los valores de bacteriófagos se expresan en $\text{Log UFP}/100$ mL (ulog), siendo UFP unidades formadoras de placas.

Los resultados de los análisis de ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para muestras independientes indican que existen diferencias significativas entre las concentraciones de los dos microorganismos estudiados entre los distintos tipos de aguas de riego, con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$) (Figura 5.15).

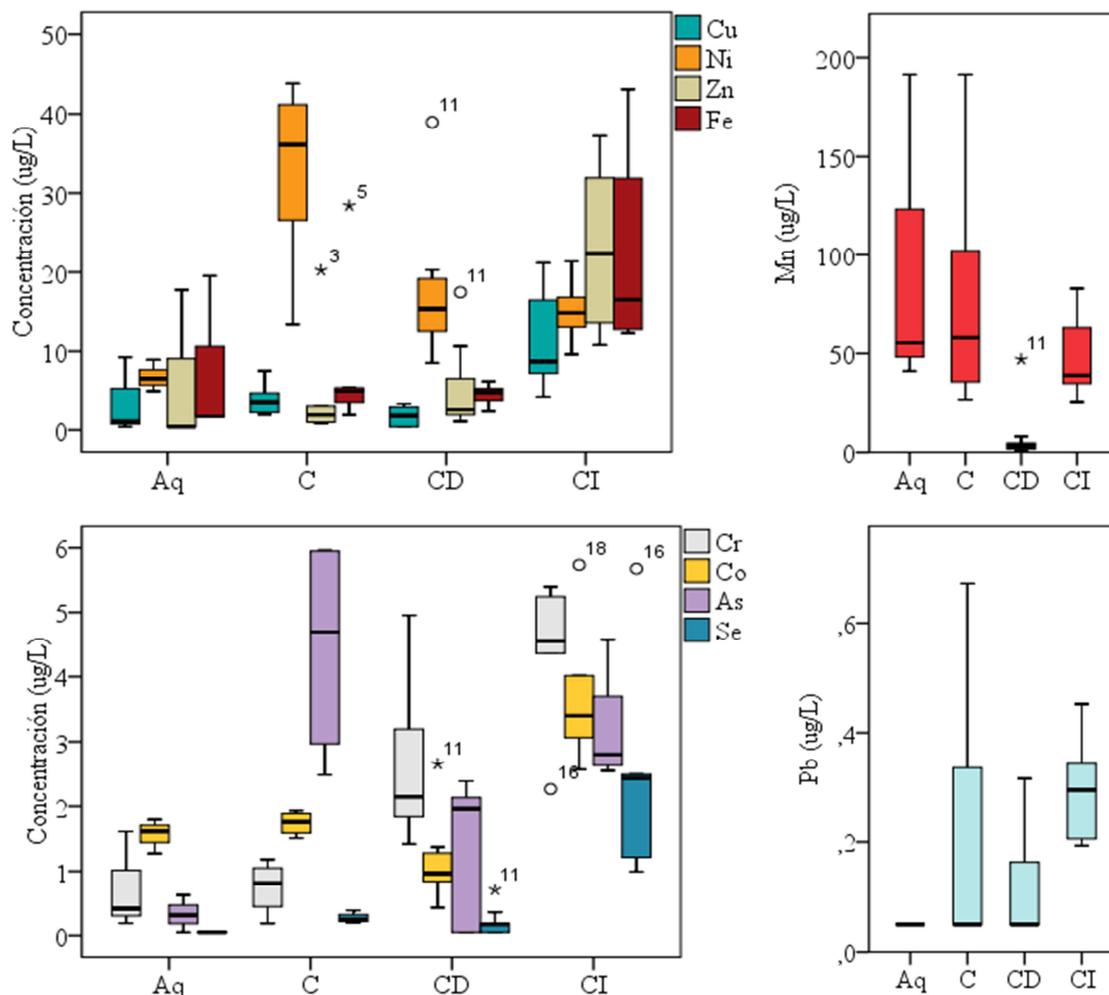


Figura 5.14. Diagramas de cajas para las concentraciones de elementos traza y ultratrazas en distintas aguas de riego con diferencias significativas entre grupos ($p < 0.05$): acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). Los círculos representan valores atípicos, los asteriscos (*) valores extremos y los números adjuntos al símbolo el número de la muestra de la matriz de datos.

En ninguna de las muestras de agua del acuífero (Aq) analizadas se detectaron *E. coli* (< 0.1 ulog) ni bacteriófagos somáticos (< 0.7 ulog), por lo que, en base a estos parámetros, es el tipo de agua de mejor calidad desde el punto de vista microbiológico.

Según el RD 1620/2007, el valor máximo admisible de *E. coli* en aguas regeneradas utilizadas para riego en agricultura depende del tipo de cultivo. Se asigna un valor categórico (2.1 a, 2.2 a, 2.3 a), de más a menos restrictivo. Para el riego de cultivos con sistema de aplicación del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco (calidad 2.1 a) el límite de *E. coli es de* 100 UFC/100 mL (2 ulog). Bajo este criterio, las aguas de la corredora del Delta (C), del Canal de la Dreta (CD) y del Canal de la Infanta (CI) no se deberían usar para riego de campos de hortalizas consumidas en fresco, ya que la concentración media de *E. coli* para estos tres tipos de aguas supera el valor máximo admisible de 2 ulog.

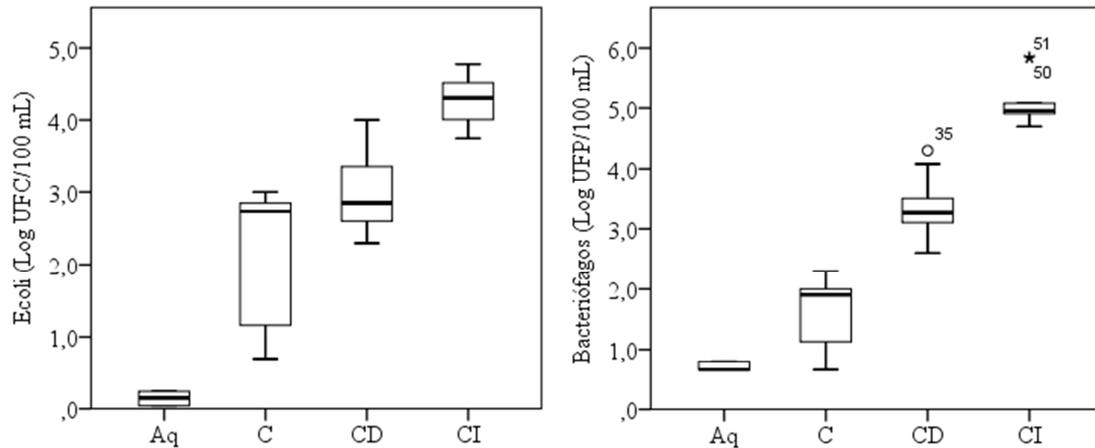


Figura 5.15. Diagramas de cajas de la concentración de *Escherichia coli* (*E.coli*) y de la concentración de bacteriófagos en las aguas de riego analizadas: Aq (n=9): acuífero, C (n=11): corredora, CD (n=20): Canal de la Dreta, CI (n=10) Canal de la Infanta. UFC: unidades formadoras de colonias. UFP: unidades formadoras de placas (n≥9) (n= número de contajes).

El agua de la corredora del Delta procede prácticamente del efluente de salida del tratamiento terciario de la EDAR de Gavà-Viladecans. Las aguas regeneradas son bombeadas desde la depuradora por una canalización hasta que, en un punto, se distribuyen mediante un sistema de corredoras al descubierto que, por gravedad, descienden hacia cotas topográficas inferiores, de manera que las aguas que llegan a cada campo no mantienen la misma calidad que el efluente de salida de la depuradora. Cabe destacar que también se analizaron las aguas de la salida del terciario (T) de la EDAR y no se detectaron *E. coli* ni bacteriófagos somáticos en ninguna muestra.

Según los valores obtenidos de los contajes de *E. coli*, el agua de la corredora del Delta es de mejor calidad que las aguas de canales de riego tradicional (CD y CI). El agua de peor calidad de los cuatro tipos analizados es la del Canal de la Infanta.

En cuanto al indicador viral, basado en la concentración de bacteriófagos somáticos en las aguas de riego, no se regula en la normativa española (RD 1620/2007) ni en las guías de referencia a nivel internacional sobre aguas reutilizadas.

En aguas del acuífero (Aq) no se detectaron bacteriófagos (<0.7ulog) y, por lo tanto, es totalmente apta para riego de cultivos. El agua de la corredora (C) presenta concentraciones de bacteriófagos somáticos bajas (1.6 ± 0.6 ulog), mientras que las concentraciones en el agua del Canal de la Dreta (CD) y del Canal de la Infanta (CI) son más elevadas (3.4 ± 0.4 ulog y 5.1 ± 0.4 ulog, respectivamente). Para las aguas de CD, dos de 24 contajes excedieron el valor de 4 ulog y, para las aguas del CI, incluso el valor mínimo de bacteriófagos superó los 4 ulog.

Por lo tanto, el agua de mejor calidad microbiológica es el agua del acuífero, con una calidad excelente y totalmente apta para el riego de cualquier tipo de cultivo. A continuación, el agua de mejor calidad sería la de la corredora (con cierto exceso de *E. coli* para el riego de cultivos en fresco, según la normativa española). El agua del Canal de la Dreta es de peor calidad que las dos anteriores, a nivel microbiológico, y el agua del Canal de la Infanta es la de peor calidad para riego de cualquier tipo de cultivo.

5.3.3.2. Caracterización de los suelos de los campos de cultivo

Se llevó a cabo una caracterización físico-química y edafológica de los suelos de los siete campos de cultivo de *Cynara scolymus* estudiados (Ga, P, Sal, StJD, T1, T2, V), a diferentes niveles de profundidad, tal y como se explicó en el apartado de material y métodos.

Clasificación textural de los suelos y granulometría de las arenas

La textura de las muestras de suelos de los campos de cultivo de *Cynara scolymus*, analizadas según el método de Bouyoucos, se representan en el diagrama ternario de la Figura 5.16, basado en la clasificación textural de la U.S. Department of Agriculture (USDA, 1975). En el diagrama, los puntos representan las muestras de suelo de cada campo a intervalos de profundidad entre 0 y 50 cm, de 10 cm cada uno.

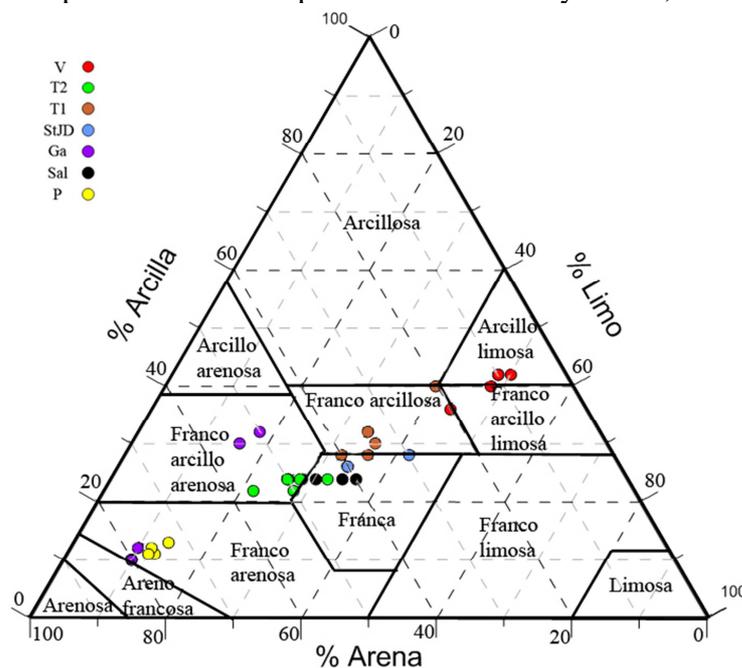


Figura 5.16. Representación textural según la USDA (1975) de las muestras de suelo de los campos de cultivo de *Cynara scolymus* a diferentes profundidades analizadas por el método de Bouyocus (1951). Cada color representa un campo agrario: Viladecans (V), Sant Boi norte (T1 y T2); Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), Gavà (Ga), Prat (P).

Los suelos de Viladecans (V) son los que contienen mayor porcentaje de arcilla ($40\pm 3\%$) y de limo ($48\pm 2\%$). Son suelos con textura entre arcillo-limosa y franco-arcillosa. Estos suelos con mayor porcentaje de arcilla presentarán mayor adsorción de iones y retención de agua, es decir, una mayor actividad química debido al carácter coloidal y elevada superficie específica de las arcillas (Magny y Baur, 1962).

En contraposición, los suelos del Prat (P) y de Gavà (Ga) son los más arenosos. Todas las muestras del sondeo del suelo del Prat ($76\pm 3\%$ de arena) y las muestras de niveles más superficiales de Gavà ($79\pm 2\%$ de arena entre 0 y 30 cm de profundidad) se caracterizan por tener textura franco-arenosa. Las muestras de Gavà de niveles inferiores (de 30 a 50 cm de profundidad) contienen menor porcentaje de arena ($52\pm 2\%$) y se clasifican como suelos franco arcillo-arenosos. Los suelos de los campos P y Ga son más arenosos que el resto, ya que se sitúan en la zona del delta. Por sus propiedades texturales intrínsecas, estos suelos más arenosos facilitarán el drenaje, la aireación y el calentamiento del suelo y disminuirán el almacenamiento de agua y nutrientes con respecto a los suelos de Viladecans.

Los suelos de Sant Boi (T1, T2 y Sal) y de Sant Joan Despí (StJD), situados en la llanura aluvial de la Vall Baixa del Llobregat, presentan texturas intermedias entre los dos grupos anteriores, con una proporción bastante equilibrada entre arena, limo y arcilla. Las texturas de estos suelos se clasifican entre franco arcillo-arenosa, franca y franco-arcillosa (Figura 5.15).

En referencia a la distribución del tamaño de partícula de la fracción arena, en la mayoría de los suelos analizados predominan las arenas finas (tamaño de partícula inferior a 0.5 mm), excepto para el suelo de El Prat, en el cual predominan las arenas gruesas (entre 0.5 y 2 mm). En la Figura 5.16 se representan las curvas granulométricas promedio de cinco niveles de profundidad (de 0 a 50 cm) para cada campo y en la Figura 5.3 de anexos se pueden consultar las curvas granulométricas obtenidas para cada nivel de profundidad de suelo muestreado.

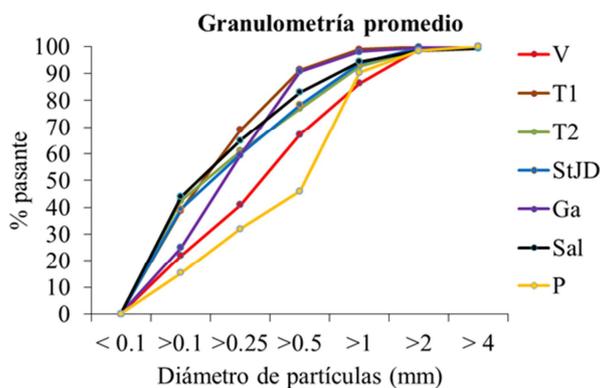


Figura 5.17. Curvas granulométricas de las muestras de suelo de los campos de cultivo de *Cynara scolymus*. Cada curva representa la granulometría promedio de cada sondeo (0-50 cm de profundidad) de los campos de estudio: Viladecans (V), Sant Boi norte (T1 y T2): Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), Gavà (Ga), Prat (P).

Análisis químicos y edafológicos de los suelos

Los resultados de los análisis físico-químicos y edafológicos de los suelos se muestran en las Tablas 5.12 y Tabla 5.13, respectivamente. Los valores de las tablas representan el valor promedio para cinco niveles de profundidad (de 0 a 50cm).

Análisis exploratorio de datos de las muestras de suelo

A partir de la base de datos inicial de los resultados de los análisis físico-químicos (*suelos*) se realizó un primer análisis exploratorio de los datos con el fin de agrupar muestras de características similares.

Estudio de la normalidad de los datos del análisis de suelos

De igual modo que para las aguas de riego, y previo al análisis estadístico multivariante, se estudió la normalidad de cada variable y su transformación en caso necesario.

Correlaciones bivariadas de Spearman para los suelos agrícolas

Del mismo modo que se evaluaron las correlaciones entre pares de variables de las aguas de riego, en este apartado se siguió el mismo procedimiento para estudiar las relaciones entre pares de variables físico-químicas de las muestras de suelo. Se observan altas correlaciones entre varios pares de variables al 95% de significación; es decir, hay

Tabla 5.12. Resultados de los parámetros físico-químicos y edafológicos de las muestras de suelo

Muestra	n=4	pH actual	pH potencial	CE (dS m ⁻¹)	LOI (%)	MO (%)	C (%)	Arcilla (%)	CIC (meq/100g)	N-NTK (mg·kg ⁻¹)	Na ₂ O (mg·kg ⁻¹)	K ₂ O (mg·kg ⁻¹)	CaO (mg·kg ⁻¹)	MgO (mg·kg ⁻¹)
Ga	Media	8.1	7.3	0.24	14	2.3	0.6	19	7.6	462	354	676	10829	196
	SD	0.1	0.1	0.09	2	0.5	0.2	11	0.4	147	186	158	1600	200
Prat	Media	7.6	7.5	0.56	24	2.2	0.9	11	11	1673	275	379	8854	809
	SD	0.1	0.05	0.24	1	0.4	0.2	1	1	451	40	73	152	173
Sal	Media	7.7	7.3	0.5	36	2.4	0.9	24	12	1634	313	696	12984	176
	SD	0.3	0.1	0.12	1	0.4	0.2	0	1	146	40	187	103	130
StJD	Media	7.9	7.3	0.29	22	2.4	1.3	28	13	827	171	365	7595	355
	SD	0.2	0.2	0.05	1	0.3	0.4	2	2	449	32	102	958	131
T1	Media	8.4	7.6	0.32	35	2.0	0.7	32	11	1377	290	304	12600	1017
	SD	0.4	0.2	0.07	2	0.4	0.4	5	0	343	242	99	418	215
T2	Media	8.4	7.5	0.32	36	2.0	0.9	23	16	1714	167	312	11732	301
	SD	0.3	0.1	0.08	1	10.3	0.2	1	2	440	22	42	214	59
V	Media	7.5	7.1	0.96	28	3.9	1.1	40	17	2360	400	854	7792	124
	SD	0.3	0.3	0.69	2	0.3	0.3	3	1	443	252	384	2534	42

Tabla 5.13. Resultados del análisis por EDXRF de muestras de suelos

Muestra	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sn	Pb
Ga	4142	14940	53920	211400	2170	748	753	26100	126200	3898	131	290	36180	41	127	251	19	23	164	267	26	141
	884	527	4777	9017	208	227	56	2082	15434	422	40	22	5399	16	44	112	17	5	16	11	3	65
Prat	3846	17680	36600	166800	768	814	810	18600	156600	4246	<5	242	32600	3	202	318	8	18	117	351	207	315
	589	540	1531	2864	692	219	227	583	3435	366	-	19	2071	4	12	64	6	4	9	14	55	75
Sal	2842	17880	36840	136800	825	574	952	14940	128000	3000	68	161	24440	<2	122	217	8	21	93	299	112	147
	183	618	416	3421	512	130	260	207	3808	162	64	11	1764	-	17	43	2	7	12	17	11	38
StJD	3973	18125	38200	180250	1210	767	584	20400	141000	4625	<5	270	35125	46	191	271	19	27	139	332	153	178
	160	499	970	957	88	126	33	294	3464	359	-	28	1621	26	33	37	6	6	10	13	4	27
T1	2892	19060	39480	142400	482	438	540	17000	123000	3122	39	170	25320	8	97	120	16	17	104	254	105	80
	531	1757	3218	2074	438	135	56	381	7141	33	23	12	683	9	36	35	7	7	7	9	3	29
T2	2566	16620	34920	140400	501	526	534	15060	127600	3092	38	173	22980	15	177	155	30	21	96	257	106	317
	401	1650	3222	4830	115	51	127	457	3559	291	60	40	1420	28	50	23	10	5	11	15	4	302
V	4558	12580	56700	193800	<10	1264	1299	29580	34580	5782	174	245	46820	27	82	154	18	18	185	183	136	101
	819	766	1693	3834	-	481	782	1244	3573	316	29	16	2926	4	16	30	4	2	20	18	19	29

Valores de concentración total en mg·kg⁻¹. Campos de cultivo: Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

cierta redundancia en la información contenida en los datos y, por lo tanto, es adecuado realizar PCA para reducir dimensiones.

Análisis de componentes principales de los suelos de los campos de cultivo

El PCA de los datos de la matriz *Suelo* (Tabla 5.14) transformados a Log_{10} y aplicando rotación Varimax, denominado $\text{PCA}_{\text{Suelo}}$, muestra que las dos primeras componentes (PC1 y PC2) acumulan el 59% del total de la varianza (% S acum) y las tres primeras (PC1, PC2 y PC3) el 72% (Tabla 5.14). El porcentaje de varianza de la primera componente (PC1) recoge el 35% del total de la varianza (S), mientras que la segunda (PC2) el 24% y la tercera (PC3) el 13%. En la Figura 5.18 se representan los porcentajes de varianza de cada componente (PCs) del PCA y las muestras de suelo analizadas en el espacio PC1-PC2.

Tabla 5.14. Resultados del análisis de componentes principales (PCA) para las variables de los suelos transformadas a Log_{10} ($\text{PCA}_{\text{Suelo}}$). A la derecha, autovalores obtenidos para las 28 componentes (Comp Total), porcentaje de la varianza asociada (%S) y porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dim- variable		
	Total	% S	%S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	9.7	34.8	34.8	pH	-0.18	0.08	-0.32	-0.56	0.22	-0.62
PC2	6.7	24.1	58.8	CE	0.13	0.11	0.39	0.43	0.28	0.75
PC3	3.6	12.9	71.7	Arcilla	0.10	0.31	-0.07	0.30	0.81	-0.13
PC4	2.0	7.2	79.0	CIC	0.08	0.20	0.18	0.24	0.53	0.34
PC5	1.4	5.0	84.0	MO	0.26	0.09	0.18	0.81	0.24	0.34
PC6	1.1	4.0	88.0	C	0.04	-0.05	0.23	0.11	-0.12	0.44
PC7	0.9	3.1	91.2	N-NTK	0.01	0.20	0.37	0.03	0.53	0.70
PC8	0.7	2.4	93.6	Na	0.22	-0.22	-0.07	0.69	-0.58	-0.14
PC9	0.5	1.7	95.4	Mg	-0.26	-0.02	-0.007	-0.81	-0.06	-0.01
PC10	0.3	1.1	96.5	Si	0.24	-0.21	-0.18	0.74	-0.54	-0.34
PC11	0.2	0.7	97.2	P	-0.20	-0.18	0.01	-0.62	-0.47	0.01
PC12	0.2	0.6	97.8	S	0.21	-0.17	0.21	0.65	-0.45	0.40
PC13	0.1	0.5	98.3	Cl	0.12	-0.06	0.32	0.39	-0.17	0.61
PC14	0.1	0.4	98.7	K	0.30	-0.07	-0.14	0.93	-0.19	-0.26
PC15	0.1	0.4	99.1	Ca	-0.27	-0.19	-0.06	-0.84	-0.49	-0.12
PC16	0.07	0.2	99.3	Ti	0.28	-0.08	0.02	0.88	-0.20	0.03
PC17	0.06	0.2	99.5	Cr	0.13	0.24	0.01	0.40	0.61	0.02
PC18	0.05	0.2	99.7	Mn	0.20	-0.26	-0.14	0.63	-0.68	-0.26
PC19	0.04	0.1	99.8	Fe	0.30	-0.08	-0.02	0.92	-0.22	-0.03
PC20	0.02	0.01	99.9	Ni	0.17	-0.11	-0.28	0.54	-0.30	-0.52
PC21	0.010	0.04	99.9	Cu	-0.18	-0.24	0.10	-0.55	-0.63	0.18
PC22	0.007	0.02	99.9	Zn	-0.05	-0.35	0.16	-0.14	-0.91	0.31
PC23	0.006	0.02	99.9	As	0.04	0.20	-0.26	0.14	0.52	-0.16
PC24	0.004	0.02	99.9	Br	-0.06	-0.06	-0.08	-0.18	-0.16	-0.16
PC25	0.004	0.01	100	Rb	0.28	-0.08	-0.15	0.89	-0.20	-0.29
PC26	0.001	0.002	100	Sr	-0.19	-0.23	0.07	-0.60	-0.60	0.14
PC27	0.000	0.001	100	Sn	0.08	-0.33	0.06	0.25	-0.86	0.12
PC28	0.000	0.00	100	Pb	-0.12	-0.22	0.19	-0.36	-0.57	0.37

En el bloque central de columnas de la Tabla 5.14 se pueden consultar los pesos de las variables más significativas en la dimensión de mayor varianza (PC1). Éstas son principalmente el Fe (0.92) y el K (0.93), con un peso de 0.30. Seguidamente (indicando el factor de correlación entre dimensión y variable entre paréntesis), de mayor a menor peso, PC1 está formada por: Rb (0.89), Ti (0.88), Ca (-0.84), materia orgánica (0.81), Mg (-0.81), Si (0.74) y en menor medida por Na (0.69), S (0.65) y P (-0.62).

Las variables que conforman principalmente la segunda dimensión (PC2) son el Zn (-0.91), Sn (-0.86) y arcilla (0.81), cada una con un peso superior a 0.30. Siguen, de mayor a menor peso, PC2 también está compuesta por Mn (-0.68), Cr (0.61), Cu (-0.55), Sr (-0.60) y el Pb (-0.57) y CIC (0.53).

La tercera componente (PC3) está compuesta significativamente por CE (0.75), N-NTK (0.70), pH (-0.62) y Cl (0.6), con pesos superiores a 0.30. Además, con un peso poco significativo respecto a las variables anteriores (0.23), pero más relevante en PC3 que en las otras dimensiones, el carbono orgánico total (C) se incluiría en este eje, con muy baja correlación entre dimensión y variable (0.44).

En el gráfico de dispersión PC1-PC2 de las muestras de suelo de la Figura 5.18 (B) se observan tres agrupaciones. Las muestras de Viladecans (V) son las más alejadas del resto (situadas en $PC1 > 0$ y $PC2 > 0$) y forman un grupo independiente, con características distintas a los demás suelos. Las muestras de los tres campos de Sant Boi (Sal, T1 y T2) se agrupan en $PC1 < 0$ y $PC2 > 0$. Las muestras de Gavà (Ga), El Prat (P) y Sant Joan Despí (StJD) presentan una composición físico-química similar entre sí e intermedia entre las muestras de Sant Boi y Viladecans, con respecto a PC1 y muy distinta al resto de suelos con respecto a PC2 ($PC2 < 0$). Se observa, además, la existencia de una muestra de Gavà (Ga) más alejada que el resto, que corresponde al nivel más profundo (>30cm). Se analizaron muestras de niveles inferiores de Gavà y se verificó que no se trata de un punto extremo, sino que la composición de este suelo varía en profundidad, diferenciándose niveles superficiales (0-30 cm de profundidad) de niveles más profundos (>30 cm).

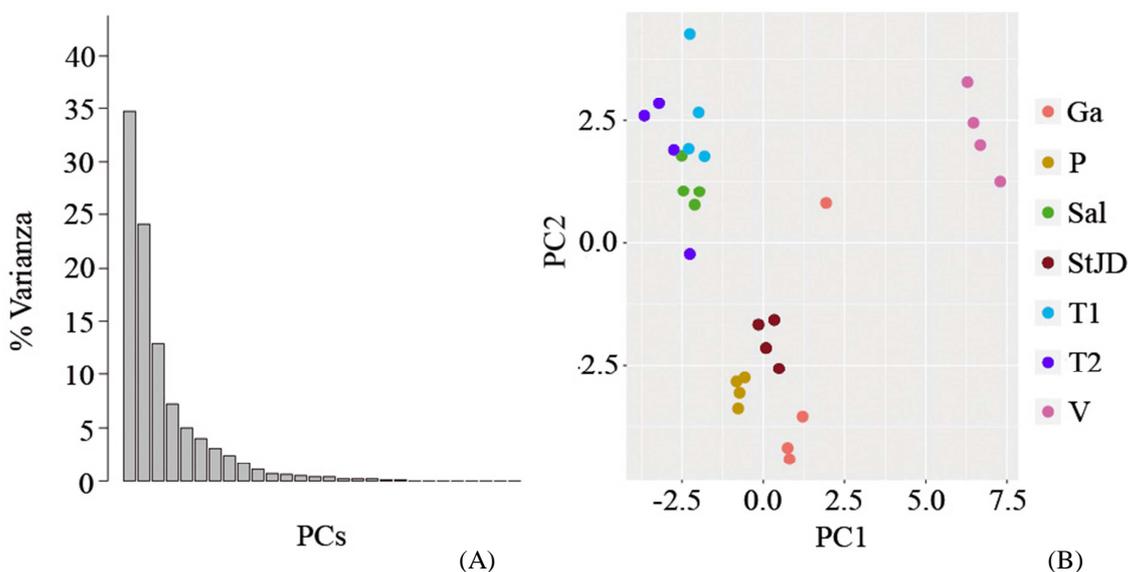


Figura 5.18. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales para las variables de las muestras de suelo transformadas a Log_{10} ($\text{PCA}_{\text{Suelo}}$). (B) Representación de las muestras respecto a las dos primeras componentes, PC1 y PC2 aplicando rotación varimax. Los puntos del gráfico PC1-PC2 representan las muestras de suelo analizadas en cada campo. Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

En definitiva, los suelos estudiados se pueden agrupar de la siguiente manera:

- *Grupo 1:* Viladecans (V)
- *Grupo 2:* Sant Boi (T1, T2, Sal)
- *Grupo 3:* Gavà, Prat y Sant Joan Despí (Ga-P-StJD)

Diferencias en la composición de suelos según PCA y análisis de Kruskal-Wallis

La característica principal del eje PC1 es la separación entre las muestras de suelo del campo de Viladecans (V) con respecto al resto (Figura 5.18 (B)). Los suelos del campo V se caracterizan por tener una concentración de Fe y Ti significativamente mayor ($p > 0.05$) que los demás campos y una concentración de Ca significativamente inferior al resto ($p < 0.05$). También se registraron concentraciones inferiores de Mg en los suelos de Viladecans. Estos suelos, a su vez, presentan mayores diferencias con los suelos de Sant Boi (T1, T2 y Sal) que con los de los de Gavà, El Prat y Sant Joan Despí (Ga-P-StJD).

Los suelos de Viladecans, con respecto a los de Sant Boi, tienen concentraciones significativamente superiores ($p > 0.05$) de K, Si, Na y S, mientras que los suelos del grupo Ga-P-StJD tienen concentraciones intermedias. Por otra parte, los suelos de Viladecans presentan valores significativamente mayores ($p < 0.05$) de arcilla, CIC, MO, carbono orgánico fácilmente oxidable (C) y Rb e inferiores en Sr, con respecto a los del grupo Ga-P-StJD, mientras que los suelos de Sant Boi tienen valores intermedios.

Los suelos del grupo Ga-P-StJD presentan concentraciones de Mn y Sn significativamente superiores ($p < 0.05$) con respecto a los suelos de Sant Boi, mientras que los suelos de Viladecans presentan concentraciones intermedias.

Con respecto a las variables de mayor peso en PC3, los suelos de Viladecans presentan un pH ligeramente más bajo al resto y valores de C mayores que en los suelos Ga-P-StJD. Sin embargo, los ensayos de Kruskal-Wallis no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) para CE, NTK y Cl. Por lo tanto, se corrobora que la dimensión PC3 no proporciona información de gran utilidad para agrupar tipos de suelos.

5.3.3.3. Características climatológicas durante el año de muestreo

Como datos complementarios, en la Figura A5.2 de anexos se pueden consultar los climogramas del año hidrológico considerado en el presente estudio, elaborados a partir de los datos de precipitación acumulada (P) y temperatura media mensual (T) de las estaciones meteorológicas mencionadas en el apartado de material y métodos, cercanas a los puntos de muestreo (Tabla A5.1 y Figura 5.1 de anexos).

Los datos registrados fueron similares en las cuatro estaciones consideradas. La precipitación total anual media en la zona fue de 430 mm, que comparando con la media anual de precipitación en el Baix Llobregat (entre 600 y 650 mm según el ICC-CECBLL, 1995) se considera un año pluviométricamente seco. Por lo tanto, los campos recibieron mayor cantidad de agua de riego que en otros años.

5.3.3.4. Distribución elemental en diferentes partes de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat

A partir de la base de datos inicial de los resultados de los análisis químicos (*vegetal*), se realizó un primer análisis exploratorio de los datos con el fin de agrupar muestras de características similares y realizar la estadística descriptiva y análisis de la varianza entre grupos de muestras.

Análisis exploratorio de datos de las muestras de *Cynara scolymus*

Correlaciones bivariadas de Spearman para las muestras de Cynara scolymus

Los resultados de los coeficientes de correlaciones ($r = \rho$ de Spearman) entre pares de elementos químicos analizados en las muestras de las diferentes partes de *Cynara scolymus* (transformados a Log_{10}) se pueden consultar en la matriz de correlaciones de Spearman de la Tabla 5.15. Puede observarse que las correlaciones entre Na, Cl y Br son muy buenas (>0.80) con un nivel de significación del 95%. Son elementos que pueden asociarse con la salinidad del medio. Además, se correlacionan también muy bien con el Mg.

El S, Ca y Cl se correlacionan muy bien por pares de elementos ($r > 0.80$). El S también guarda buena correlación con el Si, Sr, Rb y Na.

Las correlaciones entre Si, Ca y Sr son las más elevadas (>0.90). El Ca y el Sr son elementos con propiedades químicas similares y compiten entre ellos, en función de la disponibilidad en la solución del suelo y del tipo de suelo (Kabata-Pendias, 2011).

El Cu y Zn no se correlacionan con muchos elementos pero guardan una estrecha correlación entre sí ($r = 0.77$), además de con el P y con el Mn. El Pb se correlaciona solamente con P, Mn, Fe, Zn y Sr, aunque el coeficiente de correlación es inferior que el de los pares de elementos anteriores ($r < 0.40$).

Otros aspectos a resaltar serían las correlaciones de K-S ($r = 0.60$) y de Fe-Si ($r = 0.70$), así como la pésima correlación del Al con el resto de elementos

Análisis de componentes principales en diferentes partes de Cynara scolymus

El PCA de la matriz *Vegetal*, denominado $\text{PCA}_{\text{Vegetal}}$, muestra que los dos primeros autovectores (PC1 y PC2) acumulan el 71% del total de la varianza (% S acum) (Tabla 5.16). La primera componente (PC1) recoge un 52% del total de la varianza (S), mientras que la segunda (PC2) un 20%. La tercera componente (PC3) representa solamente un 8.4% de la varianza total.

En la Tabla 5.16 se observa que las variables de más peso (>0.30) que conforman la dimensión de mayor varianza (PC1) son (entre paréntesis factor de correlación entre dimensión y variable): S (-0.97), Cl (-0.97), Si (-0.94), Na (-0.93) y Ca (-0.92). El peso del Br es significativo en PC1 pero con una correlación muy baja entre dimensión y variable (0.14).

La segunda componente (PC2) está compuesta principalmente por las siguientes variables (entre paréntesis factor de correlación entre dimensión y variable): con mayor peso, por Mn (-0.85) y Cu (-0.83), en segundo lugar por Zn (-0.71) y en tercer lugar por P (-0.64) y Fe (-0.59). El peso del P es superior en PC2 que en PC1, aunque la correlación entre dimensión y variable es muy similar. Del mismo modo sucede para el Fe; el peso de este elemento es superior en PC2 que en PC1, aunque la correlación entre dimensión y variable es muy parecida y no muy buena.

Tabla 5.15. Coeficientes de correlación de Spearman para las concentraciones de elementos químicos analizados en las muestras de todas las partes estudiadas de *Cynara scolymus* (matriz *Vegetal*) a partir de los datos transformados a Log_{10} .

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
Na	1																
Mg	0.69**	1															
Al	-0.08	0.07	1														
Si	0.72**	0.40**	-0.06	1													
P	-0.27*	-0.06	0.3*	-0.28*	1												
S	0.76**	0.66**	-0.05	0.79**	-0.02	1											
Cl	0.84**	0.52**	-0.18	0.78**	-0.22	0.82**	1										
K	0.34**	0.35**	0.09	0.27*	0.32*	0.60**	0.41**	1									
Ca	0.77**	0.54**	-0.12	0.93**	-0.18	0.86**	0.82**	0.31*	1								
Mn	0.26*	0.41**	0.19	0.30*	0.42**	0.36**	0.20	-0.08	0.38**	1							
Fe	0.55**	0.55**	0.15	0.70**	-0.11	0.59**	0.50**	0.09	0.67**	0.57**	1						
Cu	0.05	0.42**	0.21	-0.02	0.72**	0.33*	0.04	0.35**	0.16	0.65**	0.20	1					
Zn	-0.25	0.003	0.33**	-0.19	0.88**	0.01	-0.28*	0.23	-0.09	0.53**	0.09	0.77**	1				
Br	0.83**	0.61**	-0.25*	0.70**	-0.33**	0.70**	0.84**	0.31*	0.75**	0.16	0.43**	-0.01	-0.39**	1			
Rb	0.59**	0.51**	-0.17	0.69**	-0.21	0.76**	0.75**	0.48**	0.74**	0.07	0.43**	0.17	-0.13	0.62**	1		
Sr	0.66**	0.36**	-0.08	0.97**	-0.28*	0.78**	0.73**	0.28*	0.91**	0.26*	0.64**	-0.004	-0.16	0.64**	0.71**	1	
Pb	-0.01	-0.06	0.23	0.24	0.27*	0.13	0.01	0.05	0.20	0.30*	0.33**	0.19	0.39**	-0.07	0.11	0.27*	1

n= 61 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

Tabla 5.16. Resultados del análisis de componentes principales de las concentraciones de elemento químicos en varias partes del vegetal *Cynara scolymus* transformados a $\text{Log}_{10}(\text{PCA}_{\text{Vegetal}})$. A la derecha, autovalores obtenidos para las 17 componentes (Comp Total), el porcentaje de la varianza asociada (%S) y el porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las dos dimensiones principales del PCA (PC1, PC2). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las dos primeras componentes principales.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dim- variable		
	Total	% S	% S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	8.8	51.5	51.5	Na	-0.31	0.001	0.11	-0.93	0.00	0.13
PC2	3.3	19.7	71.2	Mg	-0.21	-0.23	0.23	-0.63	-0.42	0.27
PC3	1.4	8.4	79.6	Al	0.06	-0.18	0.05	0.18	-0.33	0.06
PC4	1.1	6.5	86.1	Si	-0.32	-0.08	-0.20	-0.94	-0.15	-0.23
PC5	0.9	5.6	91.7	P	0.21	-0.35	0.27	0.62	-0.64	0.32
PC6	0.5	2.7	94.4	S	-0.33	-0.08	0.04	-0.97	-0.15	0.04
PC7	0.2	1.4	95.8	Cl	-0.33	0.08	0.11	-0.97	0.14	0.13
PC8	0.2	1.2	97.0	K	-0.20	0.02	0.55	-0.60	0.04	0.66
PC9	0.1	0.7	97.7	Ca	-0.31	-0.12	-0.16	-0.92	-0.22	-0.19
PC10	0.1	0.6	98.3	Mn	0.02	-0.46	-0.24	0.05	-0.85	-0.28
PC11	0.09	0.5	98.8	Fe	-0.19	-0.32	-0.35	-0.56	-0.59	-0.42
PC12	0.07	0.4	99.2	Cu	0.04	-0.46	0.37	0.13	-0.83	0.44
PC13	0.05	0.3	99.5	Zn	0.22	-0.39	0.12	0.64	-0.71	0.14
PC14	0.03	0.2	99.7	Br	-0.32	0.04	0.09	0.14	-0.05	0.03
PC15	0.02	0.1	99.8	Rb	-0.29	-0.04	0.17	-0.01	0.00	-0.01
PC16	0.01	0.1	99.9	Sr	-0.29	-0.12	-0.18	0.06	0.07	0.02
PC17	0.01	0.00	100	Pb	0.03	-0.25	-0.29	0.01	0.00	0.01

Si además de trabajar con dos dimensiones (PC1 y PC2) incorporamos una tercera, que recoge un 8% de varianza, el K es el único elemento que queda mejor representado en la tercera componente (con un peso de 0.55 y una correlación dimensión-variable del 0.66 en PC3 frente a un peso de -0.19 y correlación dimensión-variable de -0.56 en PC1).

El peso del Mg se reparte equitativamente en los tres ejes, aunque tiene mejor correlación con PC1 (-0.63). El resto de elementos químicos tienen menor significación.

La representación de las muestras de diferentes partes de *Cynara scolymus* en un gráfico de dispersión de dimensiones PC1-PC2 (Figura 5.19 (B)) es útil para establecer grupos de muestras con tendencias similares en cuanto a composición química multielemental. Se observa una mayor diferenciación de las muestras por tipo de tejido o parte vegetal (representadas por colores) que por tipo de agua de riego (símbolos).

Por un lado, la primera componente (PC1), que recoge el 52% de la varianza (Tabla 5.16), separa las muestras de *Cynara scolymus* entre dos grandes grupos (Figura 5.19 (B)): partes no comestibles (H y N), en $\text{PC1} < 0$, y partes comestibles que conforman la flor (F) de *Cynara scolymus* (Cor, B_In y B_Ex), en $\text{PC1} > 0$. Por otro lado, la segunda componente (PC2), que acumula el 20% de la varianza, separa las muestras correspondientes a la hoja de *Cynara scolymus* ($\text{PC2} < 0$) de las muestras correspondientes al nervio de la misma ($\text{PC2} > 0$), mientras que entre las muestras de las partes comestibles o flor (que incluyen Cor, B_In y B_Ex) no se observa diferenciación en este eje.

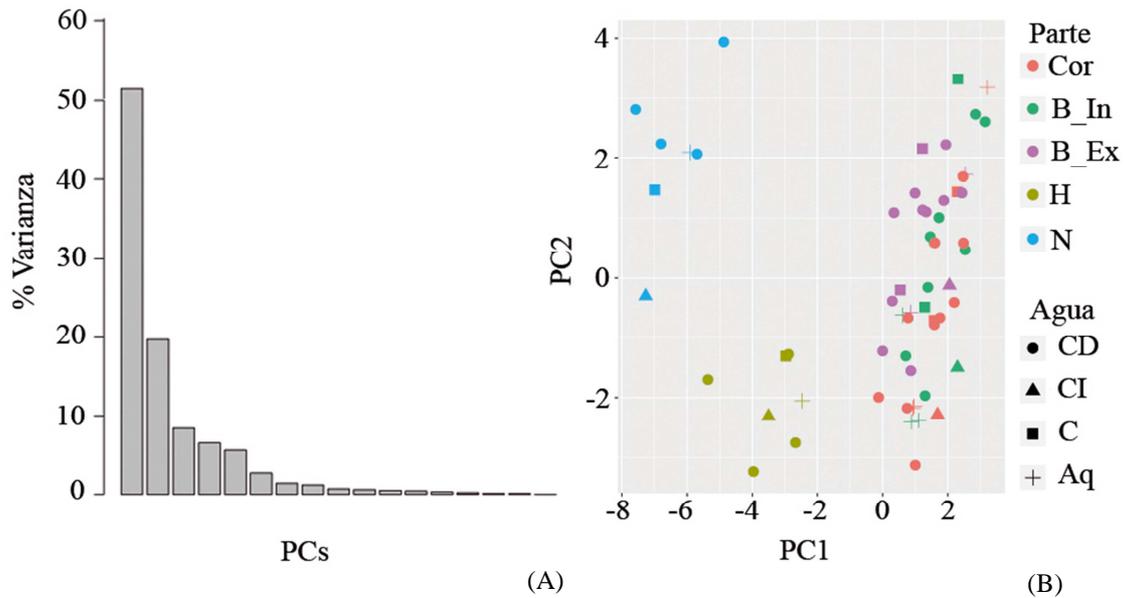


Figura 5.19. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales de concentraciones de elementos químicos en muestras de *Cynara scolymus* transformados a Log_{10} ($\text{PCA}_{\text{vegetal}}$). (B) representación de las muestras respecto a las dos primeras componentes, PC1 y PC2 aplicando rotación varimax. Los puntos del gráfico de dispersión con leyenda de colores representan las muestras de distintas partes de *Cynara scolymus*: corazón (Cor), brácteas internas (B_In), brácteas externas (B_Ex), hoja (H), nervio (N). Los símbolos representan el tipo de agua utilizada para el riego de cada muestra: Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI), corredora (C), acuífero profundo (Aq).

El conjunto de dimensiones PC1-PC2, que acumula un 72% de varianza, permite agrupar las muestras de *Cynara scolymus* en tres grupos, formados por muestras correspondientes a tres partes principales del vegetal (F, H, N), cada una de ellas definidas por una composición química elemental característica.

Estadística descriptiva y resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis y U de Mann Whitney entre distintas partes de *Cynara scolymus*

La Tabla 5.17 reporta los resultados estadísticos descriptivos para los elementos químicos analizados en las muestras de *Cynara scolymus*, agrupadas según tres partes principales (F, H, N) diferenciados en el $\text{PCA}_{\text{vegetal}}$ (Figura 5.19 (B)). Los datos de concentraciones de la flor (F) corresponden al valor promedio de las partes comestibles (Cor, B_In y B_Ex) de cada muestra. Las unidades de las concentraciones de todos los elementos están expresadas en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para muestras independientes indican que existen diferencias significativas entre dos o más grupos (partes vegetales de *Cynara scolymus*), con un nivel de confianza del 99% ($p < 0.01$) entre los grupos definidos (F, H, N) para las siguientes variables: Na, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Zn, Br, Rb, Sr, Mg, Cu. Para el Pb no se observaron diferencias significativas con $p < 0.01$ ni $p < 0.05$. En los diagramas de cajas de la Figura 5.20 se muestran los elementos químicos que presentaron diferencias significativas ($p < 0.01$) entre dos o más grupos. Para más detalle se realizó la prueba de U de Mann Whitney entre pares de grupos.

De los elementos analizados, aquellos considerados como macronutrientes, o macroelementos esenciales (P, S, K, Mg, Ca), el fósforo es el único que se concentra en

mayor cantidad en la flor de *Cynara scolymus* con respecto al resto de partes. La concentración media de fósforo detectada en muestras comestibles (F) fue de $4600 \pm 900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, superior a la concentración en hoja (H) y significativamente superior ($p < 0.01$) con respecto al nervio (N), en los cuales se detectaron valores de $3100 \pm 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $1800 \pm 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente (Tabla 5.17 y Figura 5.20). El trabajo de Rincón *et al.* (2007) también reporta concentraciones superiores de fósforo en la parte comestible que en la hoja y en el tallo de *Cynara scolymus* en diferentes períodos de muestreo con respecto a la fecha de plantación. El fósforo es un elemento químico altamente móvil en los vegetales y tiene tendencia a acumularse en hojas jóvenes, flores y semillas de los vegetales (Bonilla, 2008), en este caso la parte comestible asociada a la flor (F).

Los resultados de potasio muestran que la concentración es significativamente superior en el nervio de *Cynara scolymus* ($59800 \pm 5300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) que en la hoja ($24200 \pm 4700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y que en la parte comestible ($29500 \pm 3300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Aunque las diferencias de concentraciones entre hoja y flor no son tan marcadas como en el caso del fósforo, si se comparan los valores de las medianas se aprecia una concentración de potasio superior en la flor que en la hoja. Como se explicó el capítulo 1, este hecho se debe a que el potasio es un elemento móvil y se distribuye rápidamente por toda la planta (Karley *et al.*, 2009), tanto en el xilema como en el floema, y pasa fácilmente de órganos maduros a órganos más jóvenes (White y Breadle, 2009).

La concentración de magnesio es bastante uniforme entre las tres partes analizadas en *Cynara scolymus*: en la hoja $3500 \pm 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, en el nervio $3300 \pm 700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y en la flor $2500 \pm 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. El magnesio es un elemento móvil en el floema, pero menos que el fósforo y el potasio, y se transloca fácilmente hacia al fruto, semillas y tubérculos (White y Breadle, 2009; Wilkinson *et al.*, 1990), en este caso hacia la parte comestible asociada a la flor.

El patrón de distribución del azufre, calcio, silicio y estroncio en los partes estudiadas de *Cynara scolymus* es distinto al de los elementos anteriores y similar entre sí (Figura 5.20). Los coeficientes de correlación de Spearman entre estos elementos también mostraron muy buena correlación entre ellos. La concentración de los elementos en cuestión es significativamente inferior ($p < 0.01$) en la flor que en la hoja y que en el nervio.

Para el caso del azufre, la concentración detectada en la flor fue ($3300 \pm 400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) significativamente inferior ($p < 0.01$) que en hoja y que en el nervio ($6400 \pm 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $9000 \pm 1300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente). El azufre es también un elemento de absorción activa y elevada movilidad, aunque no tanto como el fósforo y potasio (Bonilla, 2008).

La concentración de calcio detectada en la flor de *Cynara scolymus* fue de $4300 \pm 1100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, aproximadamente una cuarta parte menos que en la hoja y que en el nervio ($21000 \pm 4800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $18800 \pm 8100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente). El trabajo de Rincón *et al.* (2007) también reporta un patrón de distribución similar, con concentraciones inferiores de calcio en la parte comestible, intermedias en el tallo y superiores en la hoja de *Cynara scolymus* en diferentes períodos de muestreo con respecto a la fecha de plantación. Ello se debe a que el movimiento de este elemento por el floema es muy bajo y por eso los frutos, semillas y tubérculos, en este caso la parte comestible asociada

a la flor (F), tienen concentraciones bajas en calcio (White y Breadle, 2003; White y Breadle, 2009; White *et al.*, 2009; Pfeiffer y McClafferty, 2007).

Tabla 5.17. Estadísticos descriptivos de los elementos químicos analizados por EDXRF en las muestras de las diferentes partes de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat (“Carxofa Prat”)

Tejido	Estadístico	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
F	N	16	16	16	16	16	16	16	16
	Mínimo	738	1995	372	3263	2495	6572	24502	2949
	Máximo	2950	3175	934	6217	3769	10237	34330	7264
	Media	1413	2521	559	4570	3194	8108	29539	4260
	Mediana	1272	2468	540	4654	3318	8180	29766	4236
	SD	596	370	155	874	376	1127	3312	1100
H	N	7	7	7	7	7	7	7	7
	Mínimo	2348	3038	1491	2674	5836	11622	19752	15380
	Máximo	4788	4648	4028	3651	8603	27500	31253	29544
	Media	3473	3481	2374	3103	6800	17421	24194	21004
	Mediana	3402	3376	2295	3086	6436	15840	22643	19445
	SD	981	555	882	360	1037	5062	4689	4809
N	N	7	7	7	7	7	7	7	7
	Mínimo	6398	2137	1939	1328	7510	44076	52186	11969
	Máximo	18734	4170	3768	2408	11268	78230	66628	36532
	Media	10735	3303	2597	1797	9013	57951	59783	18831
	Mediana	10217	3368	2447	1870	9018	57130	61280	16662
	SD	4131	715	604	354	1293	12375	5309	8121

Tejido	Estadístico	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
F	N	16	16	16	16	16	16	16	16
	Mínimo	11	20	9	32	4	2	3	<2,5
	Máximo	23	106	18	62	21	6	44	7.7
	Media	17	50	13	47	12	3	14	<2,5
	Mediana	18	43	13	45	12	3	12	<2,5
	SD	3	24	2	9	4	1	11	1.6
H	N	7	7	7	7	7	7	7	7
	Mínimo	24	82	13	31	32	4	58	<2,5
	Máximo	32	907	15	51	134	10	180	3
	Media	29	274	14	39	55	6	114	<2,5
	Mediana	29	173	14	38	45	6	119	<2,5
	SD	3	283	1	6	36	2	45	0.9
N	N	7	7	7	7	7	7	7	7
	Mínimo	6	21	9	15	80	7	85	<2,5
	Máximo	16	139	12	28	263	17	319	<2,5
	Media	11	73	10	21	158	12	162	<2,5
	Mediana	12	74	9	22	150	12	149	<2,5
	SD	4	35	1	5	64	3	77	-

Partes vegetales de *Cynara scolymus*: flor (F), hoja (H), nervio (N). Valores expresados en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

El silicio sigue un patrón de distribución similar al calcio, aunque las concentraciones detectadas fueron un orden de magnitud inferior: $2600\pm 600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en nervios, $2400\pm 900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en hojas y $600\pm 200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en partes de la flor.

El estroncio es un elemento químicamente afín al calcio y sigue el mismo patrón de distribución que éste, pero su concentración es muy inferior. Las concentraciones de estroncio encontradas fueron de $160\pm 60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en nervios, $110\pm 50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en hojas y $40\pm 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en partes de la flor). Entre los microelementos esenciales (Fe, Zn, Mn, Zn, Cu, Cl) también se dan diferencias en los patrones de distribución entre las partes vegetales estudiadas y en los valores de las concentraciones.

El zinc presenta un patrón de distribución similar al fósforo. Es el único micronutriente que se concentra en una proporción algo superior en la flor de *Cynara scolymus* (47 ± 9 mg·kg⁻¹) que en la hoja (39 ± 6 mg·kg⁻¹) y significativamente superior ($p<0.001$) en la flor con respecto al nervio (21 ± 5 mg·kg⁻¹). Para el caso estudiado, es el micronutriente de mayor movilidad en el floema. También es de importancia para la síntesis de la clorofila y su concentración en hojas es importante. Aunque la movilidad del zinc en el floema se considera baja, no siempre es así (Haslett *et al.*, 2001; Welch, 1995) y este es uno de los casos.

Comparando los resultados con los valores reportados en la Tesis de Humet (1986), las concentraciones de zinc detectadas en muestras comestibles de *Cynara scolymus* del Baix Llobregat hace treinta años eran similares a las obtenidas en el presente estudio. En el trabajo mencionado, cuyos resultados se pueden consultar en la Tabla A5.17 de anexos, se detectaron valores de concentración de zinc muy similares entre sí en la parte comestible y en la hoja. Para comparar los resultados de ambos estudios, en la Tabla A5.17 de anexos se pueden consultar algunos datos extraídos del trabajo de Humet (1986).

La concentración de cobre detectada en hoja de *Cynara scolymus* fue significativamente superior (14 ± 1 mg·kg⁻¹) que en el nervio (10 ± 1 mg·kg⁻¹), mientras que la concentración en la flor presentó un valor intermedio (13 ± 2 mg·kg⁻¹). Estos valores son superiores a los obtenidos por Humet (1986) en muestras de *Cynara scolymus* del Baix Llobregat hace treinta años (Tabla A5.17 de anexos).

El hierro se acumula más en la hoja (270 ± 280 mg·kg⁻¹) y su concentración es significativamente superior ($p<0.01$) que en el nervio central conductor (70 ± 40 mg·kg⁻¹) y que en la flor (50 ± 20 mg·kg⁻¹), ya que es un elemento poco móvil. Tiende a acumularse en hojas viejas o antiguas y participa en la síntesis de clorofila.

El manganeso presenta el mismo patrón de distribución que el hierro, hecho que coincide con el alto valor del coeficiente de correlación de Spearman mostrado anteriormente. La concentración en la hoja es (29 ± 3 mg·kg⁻¹) significativamente superior ($p<0.01$) que en la flor (17 ± 3 mg·kg⁻¹) y que en el nervio (11 ± 4 mg·kg⁻¹). El manganeso, al igual que el hierro, es un elemento importante en muchos procesos enzimáticos y se relaciona con la clorofila, por lo que suele acumularse también en las hojas. Este patrón de distribución también fue reportado por Humet (1986) (Tabla A5.17 de anexos).

El cloro, sodio y bromo son elementos relacionados entre sí; siguen el mismo patrón de distribución: N>H>F (Figura 5.20). Esto concuerda con los valores elevados de los coeficientes de correlación de Spearman entre estos elementos.

Las concentraciones de cloro detectadas en todas las partes vegetales analizadas de *Cynara scolymus* son muy elevadas (Tabla 5.17). Aunque está considerado un micronutriente esencial, las plantas lo absorben en cantidades muy superiores a las que necesitan realmente (Bonilla, 2008). La concentración detectada en el nervio central conductor (58000 ± 12400 mg·kg⁻¹) es significativamente superior ($p<0.01$) respecto a la hoja (17400 ± 5100 mg·kg⁻¹) y la flor (8100 ± 1100 mg·kg⁻¹).

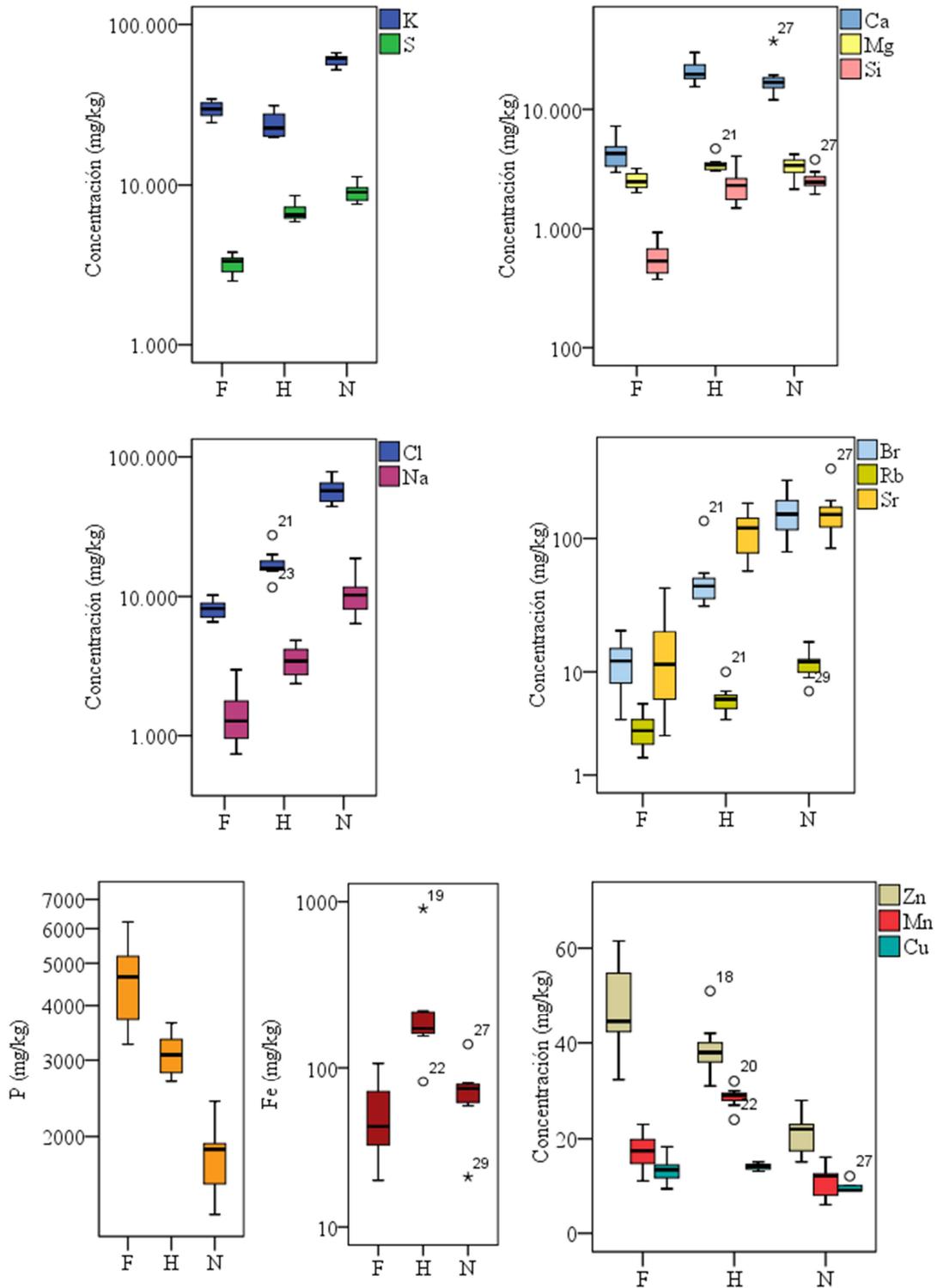


Figura 5.20. Diagramas de cajas para las concentraciones de elementos químicos analizados en distintas partes de *Cynara scolymus* con diferencias significativas entre grupos ($p < 0.05$). El eje de abscisas de cada diagrama representa las partes estudiadas de la planta: flor (F), hoja (H) y nervio (N). Los círculos representan valores atípicos y los asteriscos (*) valores extremos. Los números adjuntos al símbolo indican el número de la muestra de la matriz de datos.

El sodio sigue el mismo patrón que el cloro (Figura 5.20) pero en menor concentración en todas las partes (Tabla 5.17). En el nervio central se detectó una concentración de sodio de $10700 \pm 4100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, significativamente superior ($p < 0.01$) respecto la hoja ($3500 \pm 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y la flor ($1400 \pm 600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

El bromo también sigue el mismo patrón de distribución que el sodio y cloruro (Figura 5.20) pero en concentraciones muy inferiores, ya que no es considerado un elemento esencial ni beneficioso. La concentración de bromo detectada en el nervio central conductor fue de $160 \pm 60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, significativamente superior ($p < 0.01$) respecto la hoja ($50 \pm 40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y la flor ($12 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Por lo que respecta al plomo, elemento potencialmente tóxico (PTEs), se encuentra en concentraciones muy bajas en la planta de *Cynara scolymus*. En la mayoría de las muestras no se detectó con la técnica analítica utilizada ($< 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). La media y la mediana son inferiores a $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en los tres partes analizadas (F, H, N), aunque el valor más elevado ($7.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) se detectó en muestras de la parte comestible de Sant Joan Despí. Contrariamente, otros autores reportan que la concentración de plomo en hojas es superior que en la parte comestible (Humet, 1986). Según los datos recopilados por varios autores en Humet (1986), se considera un valor de $2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de plomo en vegetales como un valor de concentración media usual.

Si se comparan los resultados obtenidos en el presente estudio (Tabla 5.17) con los resultados reportados por Humet (1986), la concentración de plomo en muestras de *Cynara scolymus* del Baix Llobregat era mucho más elevada hace treinta años que en la actualidad, con concentraciones entre $4.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $24.70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($8.1 \pm 5.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) en la parte comestible y entre $58.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $10.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($20.8 \pm 14.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en las hojas (Tabla A5.17 de anexos).

5.3.3.5. Composición química elemental

La composición química de los elementos analizados en muestras de la parte comestible (F) de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat se muestran en la Tabla 5.17, junto con valores de concentraciones en hoja y nervio (H, N). El valor de concentración media para cada elemento químico en la flor de *Cynara scolymus* puede servir como primera aproximación para la caracterización de la “Carxofa Prat”, ya que incluye muestras de distintos puntos dentro del Parc Agrari del Baix Llobregat.

Si bien existen multitud de estudios científicos relacionados con *Cynara scolymus*, no abundan los datos de composición química elemental. Trabajos previos reportan solamente algunos de los elementos analizados en el presente estudio o bien algunos metales pesados. Además, la metodología y las técnicas de análisis son distintas; mayoritariamente se emplea espectrometría de absorción atómica (AAS). Los resultados obtenidos en el presente estudio están en concordancia con los reportados por López *et al.* (1997), Mir-Marqués *et al.* (2016) o Pandino *et al.* (2011, 2011b). Por lo general, las concentraciones de elementos en *Cynara scolymus* en los trabajos de Polo *et al.* (1992) y Romani *et al.* (2006) son un orden de magnitud inferior que los detectados en el presente estudio. En la Tabla A5.3 de anexos se pueden consultar valores de concentraciones de elementos minerales en *Cynara scolymus* reportados en algunos trabajos, junto con la técnica analítica empleada en cada caso.

En el trabajo de Mir-Marqués *et al.* (2016) se caracteriza la composición química de varios elementos minerales en muestras de *Cynara scolymus* (parte comestible) de distintas áreas de producción de España (Benicarló, Valencia y Murcia). Los autores analizaron las muestras por ICP-OES y XRF seguido de un tratamiento quimiométrico apropiado, y concluyeron que la técnica de XRF permite caracterizar el origen de las muestras de alcachofa de la variedad “Blanca de Tudela” producidas dentro del área de Denominación de Origen Protegida (“Alcachofa de Benicarló”), en Castellón, y discriminarlas claramente de las procedentes de otras áreas cercanas (Murcia y Valencia). Por lo tanto, también puede ser posible la caracterización de la “Carxofa Prat”, distintiva del Parc Agrari del Baix Llobregat, mediante esta técnica.

Los resultados del estudio de Mir-Marqués *et al.* (2016) se pueden usar como referencia y comparativa con respecto a los valores de concentraciones de algunos elementos en muestras de “Carxofa Prat” (Baix Llobregat) del presente estudio (Tabla 5.18).

Tabla 5.18. Concentración de elementos minerales en *Cynara scolymus* (parte comestible) de distintas regiones de España

Elemento	Rango	Media±SD	Rango	Media±SD
	<i>Baix Llobregat</i>		<i>Benicarló</i>	
Cu	9-18	13±2	1-12	7±3
Fe	20-106	50±24	31-75	55±11
Mn	11-23	17±3	7-29	20±5
Sr	3-44	14±11	2-13	6±3
Zn	32-62	47±9	12-62	37±13
Ca	2900-7300	4300±1100	900-3400	1900±600
K	25000-34000	29500±3300	26000-51000	44000±5000
Mg	2000-3200	2500±400	1800-3500	3000±400
Na	700-2900	1400±600	400-2200	1000±400
	<i>Valencia</i>		<i>Murcia</i>	
Cu	2.7-6.9	5.0±1.5	3-11	5±3
Fe	22-60	43±14	18-79	40±17
Mn	9-23	14±6	14-25	18±4
Sr	11-41	25±12	19-78	42±20
Zn	13-48	27±13	24-49	31±9
Ca	1000-2600	1700±700	1000-1800	1400±300
K	30000-42000	37000±4000	29000-39000	34000±4000
Mg	2300-3000	2600±200	2300-3400	2800±400
Na	300-2000	1200±600	1000-6000	4000±2000

Los valores de concentraciones están expresados en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Los datos de concentraciones de elementos en muestras del Baix Llobregat corresponden al presente estudio, mientras que el resto son extraídos del trabajo de Mir-Marqués *et al.* (2016).

Como se puede observar, la concentración de cobre en muestras de alcachofa (parte comestible de *Cynara scolymus*) del Baix Llobregat (“Carxofa Prat”) es el doble que la concentración determinada en alcachofas de Valencia y Murcia, mientras que las de Benicarló tienen concentraciones intermedias. Para el manganeso, la concentración máxima se registra en alcachofas de Benicarló, seguidas de las de Murcia, Baix Llobregat y Valencia. Los niveles de concentración de cobre en la parte comestible de *Cynara scolymus* de todas las regiones es inferior al valor máximo admisible ($40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) propuestos por la FAO.

La concentración de calcio en alcachofas del Baix Llobregat es aproximadamente cuatro veces superior que en el resto de regiones, mientras que el contenido en magnesio es similar, de modo que la relación Ca/Mg es superior en alcachofas del Baix Llobregat.

En cuanto al potasio, las alcachofas de Valencia y Murcia tienen concentraciones parecidas a las del Baix Llobregat, mientras que las de Benicarló son más ricas en este elemento. El contenido en sodio es muy similar entre muestras del Baix Llobregat, Benicarló y Valencia, mientras que las de Murcia presentan valores más elevados, aunque también mucho más variables.

La concentración de estroncio en alcachofas del Baix Llobregat se asemeja más a las muestras de Valencia, mientras que las de Benicarló tienen niveles inferiores y las de Murcia niveles superiores.

La concentración de hierro en *Cynara scolymus* es bastante variable y, aunque las concentraciones medias son similares entre las cuatro regiones, el valor máximo se registra en muestras del Baix Llobregat. El contenido de manganeso es también muy similar entre las alcachofas de las cuatro procedencias.

5.3.3.6. Diferencias en la composición química multielemental en muestras de flor de *Cynara scolymus* (parte comestible) de diferentes campos del Parc Agrari del Baix Llobregat

Tras demostrar que la composición química multielemental de muestras de *Cynara scolymus* difieren según el tipo de tejido (hoja, nervio y flor), se seleccionaron las correspondientes a la flor, o parte comestible (Cor, B_In, B_Ex), para proseguir con el estudio.

Del mismo modo que en el apartado anterior, se realizó un PCA, esta vez con las muestras de todas las partes comestibles de la flor, a partir de la matriz *florEIC* y se proyectaron las muestras en un gráfico de dispersión PC1-PC2 para evaluar si las partes de la flor (Cor, B_In, B_Ex) difieren entre sí. En ese caso, se deberá eliminar la parte que más distorsione el resultado del análisis.

PCA de la flor de *Cynara scolymus* y correlaciones bivariadas de Spearman

PCA de florEIC

Los resultados del PCA_{FlorEIC} indican que las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) acumulan el 61% del total de la varianza (% S acum). La primera componente (PC1) recoge un 46% del total de la varianza (S), mientras que la segunda (PC2) un 15%. Añadiendo una tercera componente, la varianza acumulada es del 73% (Tabla A5.4 de anexos y Figura 5.21 A).

Se representaron los datos en un diagrama de dispersión de dimensiones PC1-PC2 para visualizar la distribución de las muestras (Figura 5.21 B). En la componente PC2 se observa que las muestras de las partes más internas de la flor (Cor y B_In) se aproximan más entre sí (PC2>0) y se diferencian ligeramente de las partes más externas (B_Ex) (PC2<0). En cualquier caso, tales diferencias no son tan marcadas como las obtenidas entre las tres partes principales: hoja, nervio y flor, vistas en el apartado 5.3.3.4).

Con el fin de evaluar posibles diferencias entre muestras de la flor de *Cynara scolymus* de distintos campos y relacionarlas con diferencias composicionales del agua de riego y/o del suelo, interesa minimizar la influencia por otros factores. En este sentido, se

redujo la heterogeneidad seleccionando las muestras de las partes más internas asociadas a las flores de *Cynara scolymus* (Cor y B_In) y descartando las muestras de la parte más externa (B_Ex). Se construyó la matriz *FlorIC*, a partir de la cual se realizó de nuevo un PCA (PCA_{FlorIC}) excluyendo las muestras B_Ex.

PCA de *FlorIC*

El PCA de los datos de la matriz *FlorIC* transformados a Log₁₀ y aplicando rotación Varimax, denominado PCA_{FlorIC}, muestra que la primera componente (PC1) recoge el 58% del total de la varianza (S) y las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) acumulan el 71% del total de la varianza (% S acum) (Tabla 5.19 y Figura 5.21 C). En comparación con el PCA_{FlorEIC} realizado anteriormente, en el cual PC1 recoge un 46% del total de la varianza (Tabla A5.4 de anexos), se observa que excluyendo las muestras de brácteas externas (B_Ex) en el análisis de PCA existe mejoría en la ordenación de los datos. Este hecho se ilustra también en la Figura 5.21, en la cual se representan los porcentajes de varianza de PCA_{FlorEIC} y PCA_{FlorIC} y los gráficos de dispersión de las muestras en las dimensiones PC1-PC2 de ambos.

Tabla 5.19. Resultados del análisis de componentes principales de las concentraciones de elementos químicos en las partes internas de la flor de *Cynara scolymus* transformadas a Log₁₀ (PCA_{FlorIC}). A la derecha, autovalores obtenidos para las 17 componentes (Comp Total), el porcentaje de la varianza asociada (%S) y el porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales del PCA (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes principales.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dim- variable		
	Total	% S	%S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	9.85	58	58	Na	-0.19	0.41	-0.24	-0.61	0.60	-0.26
PC2	2.15	12.6	70.6	Mg	-0.21	0.30	-0.17	-0.65	0.44	-0.19
PC3	1.17	6.9	77.5	Al	-0.15	0.05	-0.63	-0.48	0.08	-0.68
PC4	1.11	6.5	84	Si	-0.28	-0.04	0.02	-0.87	-0.06	0.03
PC5	0.63	3.7	87.7	P	-0.29	-0.06	0.18	-0.91	-0.08	0.19
PC6	0.57	3.4	91.1	S	-0.31	-0.02	0.08	-0.96	0.00	0.09
PC7	0.4	2.3	93.4	Cl	-0.24	0.23	0.09	-0.74	0.34	0.1
PC8	0.3	1.8	95.2	K	-0.30	-0.06	0.18	-0.95	-0.09	0.2
PC9	0.29	1.7	96.9	Ca	-0.31	0.03	0.15	-0.97	-0.04	0.17
PC10	0.21	1.2	98.1	Mn	-0.26	0.08	-0.2	-0.83	0.12	-0.22
PC11	0.12	0.7	98.8	Fe	0.23	-0.06	-0.34	-0.71	-0.09	-0.37
PC12	0.09	0.5	99.3	Cu	-0.27	-0.05	0.08	-0.84	-0.07	0.09
PC13	0.05	0.3	99.6	Zn	-0.28	-0.19	0.02	-0.89	-0.28	0.03
PC14	0.02	0.1	99.7	Br	-0.12	0.54	0.24	-0.39	0.79	0.27
PC15	0.01	0.1	99.8	Rb	-0.21	0.23	0.3	-0.65	-0.33	0.33
PC16	0.01	0.1	99.9	Sr	-0.24	-0.26	0.04	-0.76	-0.38	0.04
PC17	0.007	0	99.9	Pb	-0.1	0.46	-0.31	-0.31	-0.68	-0.33

Como en apartados anteriores, se realizó previamente un análisis de correlaciones de Spearman de las variables de la matriz *FlorIC* transformadas a Log₁₀. Los resultados de los coeficientes de correlación (rho de Spearman) pueden consultarse en la Tabla A5.5 de anexos. Como apunte general se observa que la mayoría de variables guardan una estrecha correlación con un gran número de variables, entre el 90% y 95% de significación. Este hecho, junto con el alto porcentaje de varianza recogida en las primeras componentes de PCA_{FlorIC} implica la redundancia de información proporcionada por las variables de origen.

Como se observa en la Tabla 5.19, las variables con más peso (en torno a 0.3) que conforman el eje de mayor varianza (PC1) son (indicando entre paréntesis el factor de correlación entre dimensión y variable): el Ca (-0.97), S (-0.96), K (-0.95), P (-0.91), seguido de Zn (-0.8), Si (-0.87), Cu (-0.84), Mn (-0.83), Cl (-0.74).

La segunda componente (PC2) está compuesta principalmente por bromo, con un peso muy significativo de 0.54 y un factor de correlación dimensión-variable de 0.79. El peso del plomo es de 0.46 en PC2, también bastante importante, y el factor de correlación de -0.68. Por otro lado, los pesos de sodio y magnesio superan el 0.30 pero parte del peso (no significativo) recae sobre PC1 y PC3, aunque en menor proporción que en PC2.

A modo de simplificación, en los gráficos de dispersión de la Figura 5.21 (D) se representan las muestras de las partes comestibles de *Cynara scolymus* (símbolos) en función del tipo de agua de riego (por colores: C, Aq, CD, CI).

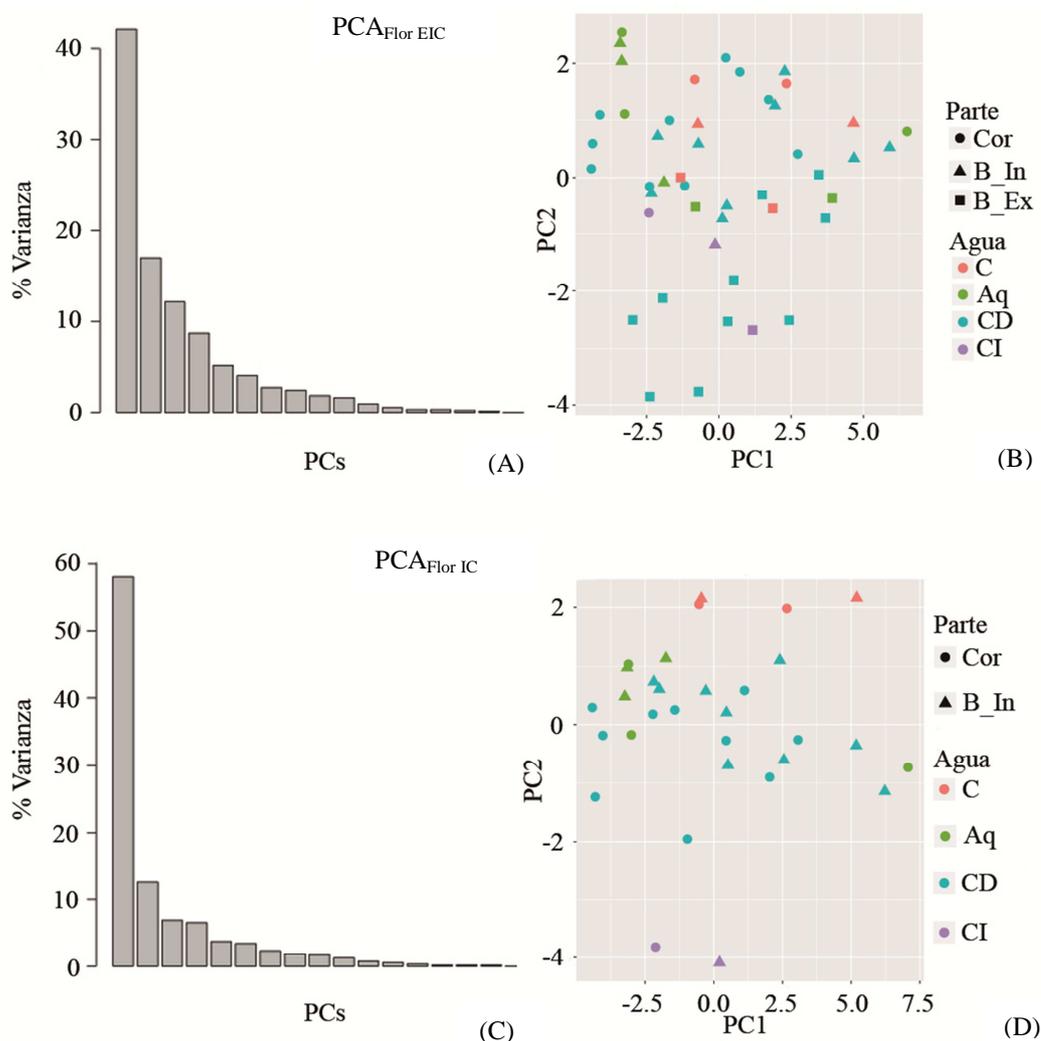


Figura 5.21. Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales PCA_{Flor EIC} (A) y PCA_{Flor IC} (C) de la concentración de elementos químicos en muestras de flor de *Cynara scolymus* transformados a Log₁₀. Representación de las muestras de PCA_{Flor EIC} (B) y PCA_{Flor IC} (D) respecto a las dos primeras componentes (PC1 y PC2) aplicando rotación varimax. Los puntos de colores de los gráficos de dispersión representan el tipo de agua utilizada para el riego de cada muestra: corredora (C), acuífero (Aq), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI) y los símbolos las partes de la flor de *Cynara scolymus*: corazón (Cor), brácteas internas (B_In), brácteas externas (B_Ex). El PCA_{Flor EIC} se realizó con todas las partes de la flor y en el PCA_{Flor IC} se excluyen las partes más externas (B_Ex).

En el gráfico de dispersión PC1-PC2 de PCA_{FlorIC} (Figura 5.21 (D)) se observa que la mayor diferenciación entre muestras de *Cynara scolymus* se da entre muestras regadas con agua de la corredora (C) y muestras regadas con agua del Canal de la Infanta (CI). Las alcachofas regadas con agua del Canal de la Dreta (CD) y del acuífero (Aq) forman un conjunto de muestras de composición química intermedia entre las dos anteriores. Sin embargo, por cuestiones logísticas, existen ciertas limitaciones, como el bajo número de muestras y la inequidad en el número de muestras entre varios grupos.

Además, no solamente se deben considerar las diferencias físico-químicas entre aguas de riego, sino que también hay que tener en cuenta que las muestras de *Cynara scolymus* fueron cultivadas en campos distintos y las agrupaciones de muestras pueden deberse a ambos factores, entre otros que puedan estar fuera del alcance del presente estudio. En el apartado 5.3.3.2 vimos que existen diferencias entre los suelos de los campos y que éstos se pueden agrupar, según su composición físico-química, en tres grupos principales. Por este motivo, además de la representación de las muestras vegetales en diagramas de dispersión PC1-PC2 según el tipo de agua de riego, se representaron también según el campo (Figura 5.22 (A)).

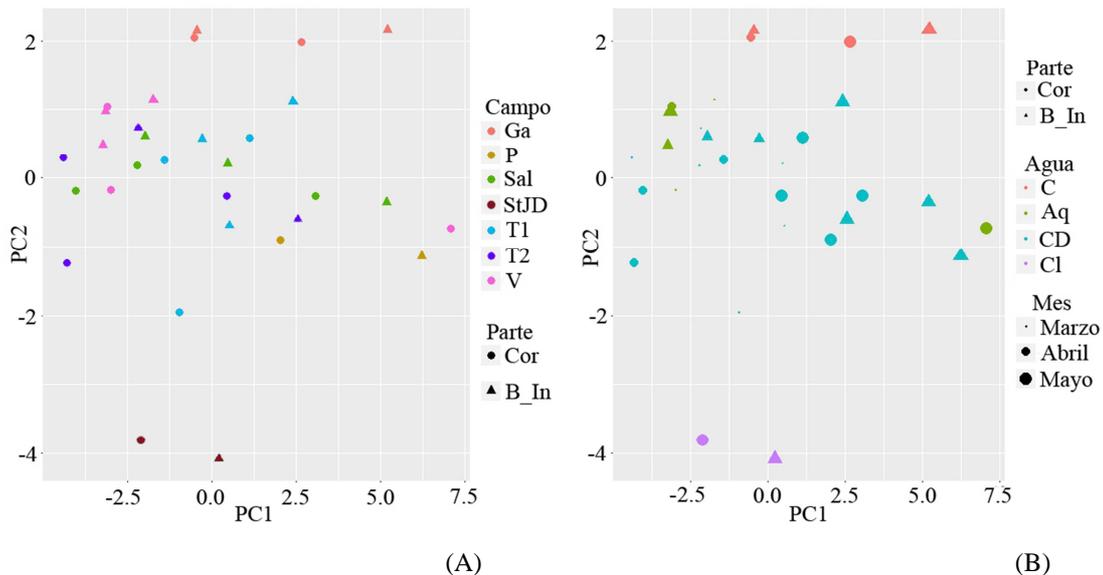


Figura 5.22. Representación de la composición química multielemental en muestras de flor de *Cynara scolymus* (Cor y B_In) respecto a las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) del PCA_{FlorIC} realizado a partir de datos de concentración de elementos químicos transformados a Log10 y aplicando rotación varimax. (A) Representación de las muestras según procedencia del campo de cultivo (por colores). (B) Representación de las muestras según el tipo de agua de riego utilizada (por colores), distinguiendo también las muestras según el mes de muestreo (por tamaños). Campos de cultivo: Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), campos de Sant Boi norte (T1 y T2), Sant Joan Despí (StJD), Viladecans (V). Tipo de agua de riego utilizada para cada muestra: corredora (C), acuífero (Aq), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI). Partes de la flor analizadas: corazón (Cor), brácteas internas (B_In).

Por un lado, en la representación de las muestras de *Cynara scolymus* según el campo (Figura 5.22 (A)) se observa un grupo de muestras que pertenecen a Gavà (Ga), que son las muestras regadas con agua de la corredora (C). Por otro lado, las muestras del campo de Sant Joan Despí (StJD) corresponden a las muestras regadas con agua del Canal de la Infanta (CI). Por último, las muestras de *Cynara scolymus* intermedias corresponden a muestras del campo de Viladecans (V), regadas con agua del acuífero (Aq), y a un conjunto de muestras regadas con agua del Canal de la Dreta (CD) cultivadas en los

campos de Sant Boi (T1, T2, Sal) y El Prat (P). Entre este conjunto de muestras no se observan agrupaciones, ya que se distribuyen a lo largo del eje PC1, tanto en $PC < 0$ como en $PC > 0$ (Figura A5.22 (A)).

Finalmente, en el presente estudio no se considera el factor temporal o estacional por varios motivos. En primer lugar, por temas logísticos no disponemos de muestras de *Cynara scolymus* de todos los campos en diferentes meses de muestreo ni del suficiente número de muestras para realizar análisis estadísticos incluyendo este factor. En segundo lugar, no se analizaron muestras cosechadas en meses muy distintos desde el punto de vista vegetativo, como por ejemplo al inicio y final de temporada (principios de noviembre y finales de mayo, respectivamente), sino que se muestrearon en un espacio temporal más corto (entre marzo y mayo). Además, uno de los objetivos es, o bien poder evaluar si existen diferencias entre muestras de *Cynara scolymus* dentro del Parc Agrari del Baix Llobregat o si, por el contrario, se puede atribuir una composición química elemental global para todas las muestras indicativa de la “Carxofa Prat” de la zona de estudio, independientemente del agua de riego y de la composición físico-química del suelo.

De todas formas, se representaron las muestras de flor de *Cynara scolymus* en un diagrama de dispersión PC1-PC2 diferenciándolas por mes de muestreo para ver su distribución a grandes rasgos. En la Figura 5.22 (B) se observa que las muestras de flor de *Cynara scolymus* muestreadas en el mes de marzo y abril tienden a concentrarse en el lado izquierdo del gráfico ($PC1 < 0$), mientras que las muestras recolectadas en mayo tienden a situarse en el lado derecho del mismo ($PC > 0$). Por lo general, las concentraciones detectadas en muestras de marzo y abril son ligeramente superiores a las de mayo.

Por lo tanto, es difícil atribuir el/los factor/es de influencia responsables de las diferencias en la composición química multielemental de la flor de *Cynara scolymus*, ya que se dan a nivel multifactorial. Por este motivo, se realizaron posteriormente modelos de regresión lineal multivariante asociando a cada muestra de *Cynara scolymus* la composición del agua de riego y el suelo del campo de cultivo.

Estadística descriptiva y resultados de ANOVA no paramétrica (Kruskal-Wallis) en muestras de flor de *Cynara scolymus*

En la Tabla A5.6 de anexos se pueden consultar los resultados de la estadística descriptiva de cada elemento agrupando las muestras de flor de *Cynara scolymus* según su procedencia (campo de cultivo).

A partir de la matriz de datos *FlorIC* Se realizaron análisis de la varianza (pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis) a un 95% de confianza ($p < 0.05$) entre grupos de flor de *Cynara scolymus* según el tipo de agua de riego (C, Aq, CD, CI), asumiendo muestras de las partes del corazón (Cor) y brácteas internas (B_In) como muestras independientes, para tener mayor número de datos.

Los resultados de las pruebas de Kruskal-Wallis mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en la composición química entre los grupos establecidos (según el tipo de agua de riego) para las siguientes variables: Na, Cu, Zn, Br, Rb y Pb.

Los valores del análisis estadístico descriptivo para cada grupo de muestras considerado, según el tipo de agua de riego, se reporta en la Tabla 5.20. En la Figura 5.23, a modo de resumen, se muestran los diagramas de cajas para las concentraciones de los elementos químicos analizados en función del tipo de agua de riego.

En primer lugar, en la Tabla 5.20 se observa que las muestras de flor de *Cynara scolymus* regadas con agua del acuífero (Aq), procedentes del campo de Viladecans, y las muestras regadas con agua de la corredora (C) procedentes del campo de Gavà, presentan concentraciones de sodio significativamente más elevadas (medianas de 1800 y 2300 mg·kg⁻¹, respectivamente) que las muestras regadas con aguas del Canal de la Dreta (CD) y Canal de la Infanta (CI) (medianas de 1100 y 1000 mg·kg⁻¹, respectivamente). Los resultados concuerdan con la concentración de sodio en agua de riego. En el apartado 5.3.3.1 vimos que la concentración de sodio en las aguas Aq y C era significativamente superior ($p < 0.05$) que en las aguas CD y CI. Por otro lado, en el apartado 5.3.3.2 mostramos que la concentración de sodio del suelo de Viladecans es también significativamente superior al resto de suelos.

En segundo lugar, en cuanto a los macronutrientes analizados (P, S, K, Mg, Ca), los resultados de las pruebas ANOVA de Kruskal-Wallis no mostraron diferencias significativas entre los grupos de flor de *Cynara scolymus* considerados. Sin embargo, a partir de los resultados de la Tabla 5.21 se pueden destacar algunas diferencias más remarcables. Por ejemplo, las muestras del grupo CI contienen menor cantidad de magnesio (2180 ± 60 mg·kg⁻¹) y las de mayor concentración son las del grupo Aq (3000 ± 500 mg·kg⁻¹), mientras que las muestras de los grupos C y CD tienen concentraciones intermedias (2700 ± 300 mg·kg⁻¹ y 2500 ± 400 mg·kg⁻¹, respectivamente).

Para el calcio tampoco se observaron diferencias significativas ($p < 0.05$) aunque la concentración en muestras regadas con agua del acuífero (Aq) fue ligeramente superior a las regadas con agua regenerada de la corredora (C) (4100 ± 900 mg·kg⁻¹ y 3200 ± 600 mg·kg⁻¹, respectivamente), mientras que las de los grupos CD y CI tienen concentraciones intermedias (3900 ± 800 mg·kg⁻¹ y 3800 ± 600 mg·kg⁻¹, respectivamente).

Los resultados de concentración de magnesio y calcio en aguas de riego reportados en el apartado 5.3.3.1 coinciden con los resultados acabados de mostrar. Tanto las concentraciones de magnesio como las de calcio fueron superiores en aguas del acuífero (Aq). Por el contrario, en el apartado 5.3.3.2 mostramos que las concentraciones de estos elementos en los suelos del campo de Viladecans, el cual recibe las aguas Aq, son inferiores al resto de campos. Por lo tanto, la concentración de calcio y magnesio de las aguas de riego influye sobre la absorción de estos iones por la planta de *Cynara scolymus*.

En cuanto a los micronutrientes analizados (Fe, Mn, Zn, Cu, Cl) se detectaron diferencias significativas ($p < 0.05$) en las concentraciones de zinc y de cobre.

La concentración de zinc de las muestras regadas con agua del Canal de la Infanta (CI) es significativamente superior ($p < 0.05$) (62 ± 6 mg·kg⁻¹) que las regadas con agua de la corredora (C) (39 ± 8 mg·kg⁻¹) y también que las regadas con agua del Canal de la Dreta (48 ± 11 mg·kg⁻¹). La concentración de zinc en muestras regadas con agua del acuífero (Aq) es muy variable (31-68 mg·kg⁻¹).

Tabla 5.20. Estadísticos descriptivos de los elementos químicos analizados por EDXRF en brácteas internas (B_In) y corazón (Cor) de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat agrupadas según el tipo de agua de riego: Aq: acuífero profundo; C: corredora; CD: canal de la Dreta; CI: canal de la Infanta.

Grupo	Estadístico	Na*	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
Aq	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	Mínimo	620	2199	4	288	2928	2174	5146	21411	2287
	Máximo	2185	3485	1021	590	6617	3809	9685	38350	4663
	Media	1621	3005	215	486	5519	3415	8192	33200	4116
	Mediana	1768	3146	66	503	6168	3673	8568	35764	4470
	SD	544	474	396	106	1462	630	1571	6288	911
C	N	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Mínimo	1309	2335	40	371	2769	2549	7514	23368	2466
	Máximo	2728	2952	876	471	5581	3312	9083	30395	3688
	Media	2157	2663	469	433	4149	2979	8305	27377	3207
	Mediana	2295	2683	480	445	4123	3028	8311	27872	3337
	SD	696	314	436	47	1157	361	658	2932	557
CD	N	19	19	19	19	19	19	19	19	19
	Mínimo	601	1899	7	312	2681	2119	5562	22227	2414
	Máximo	1831	3254	1085	773	8102	4035	9951	41402	5488
	Media	1158	2524	350	497	5058	3227	8067	31955	3851
	Mediana	1112	2576	77	503	4679	3333	7808	31304	3844
	SD	361	399	442	144	1496	511	1147	5065	798
CI	N	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Mínimo	898	2130	108	500	4055	3182	7070	29632	3392
	Máximo	1073	2220	117	566	5782	3473	7898	34792	4234
	Media	986	2175	113	533	4919	3328	7484	32212	3813
	Mediana	986	2175	113	533	4919	3328	7484	32212	3813
	SD	124	64	6	47	1221	206	585	3649	595

Grupo	Estadístico	Mn	Fe	Cu*	Zn*	Br*	Rb*	Sr	Pb*
Aq	N	6	6	6	6	6	6	6	6
	Mínimo	11	23	9	31	7	2	2	<2.5
	Máximo	23	65	23	68	15	5	16	3.00
	Media	19	52	18	56	13	3.50	9.00	<2.5
	Mediana	20	59	20	63	14	3.50	8.00	<2.5
	SD	4	17	5	14	3	1.05	5.33	<2.5
C	N	4	4	4	4	4	4	4	4
	Mínimo	12	14	8	30	12	2	1	<2.5
	Máximo	21	49	13	47	15	2	6	<2.5
	Media	17	35	12	39	13	2.00	2.88	<2.5
	Mediana	17	38	13	40	13	2.00	2.50	<2.5
	SD	4	17	2	8	1	0.00	2.59	-
CD	N	19	19	19	19	19	19	19	19
	Mínimo	9	18	9	34	6	2	3	<2.5
	Máximo	27	75	19	74	21	7	34	3.00
	Media	17	41	14	48	12	3.21	11.79	<2.5
	Mediana	16	37	14	46	10	3.00	10.00	<2.5
	SD	4	18	3	11	5	1.32	8.82	-
CI	N	2	2	2	2	2	2	2	2
	Mínimo	19	43	14	57	3	3	13	9.0
	Máximo	20	73	17	66	5	6	18	9.0
	Media	20	58	16	62	4	4.50	15.50	9.0
	Mediana	20	58	16	62	4	4.50	15.50	9.0
	SD	1	21	2	6	1	2.12	3.54	-

Los valores de concentraciones están expresados en mg·L⁻¹.

N: número de muestras analizados. SD: desviación estándar.

*Variables que mostraron diferencias significativas entre grupos según Kruskal-Wallis (p<0.05).

La concentración de cobre en los distintos grupos de flor de *Cynara scolymus* sigue el mismo patrón que el zinc. La concentración de cobre en muestras del grupo CI es significativamente superior ($p < 0.05$) ($16 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) que las del grupo C ($12 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Las muestras del grupo CD presentaron concentraciones intermedias entre los grupos anteriores ($14 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y la concentración de cobre en muestras del grupo Aq oscila entre 9 y $23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($18 \pm 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Los resultados de concentración de cobre y zinc en aguas de riego reportados en el apartado 5.3.3.1 coinciden también con los resultados de concentración de estos elementos en la flor de *Cynara scolymus*. Tanto las concentraciones de cobre como las de zinc fueron superiores en aguas del Canal de la Infanta (CI). Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en las concentraciones de estos elementos en los suelos de los distintos campos.

La concentración de bromo en muestras de flor de *Cynara scolymus* del grupo CI es significativamente inferior ($p < 0.05$) ($4 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) a la concentración de bromo en el resto de grupos ($13 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para Aq, $13 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para C y $12 \pm 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para CD). Esta diferencia no se relaciona directamente con los resultados de las concentraciones de bromo en las aguas de riego y en los suelos, mostrados en los apartados 5.3.3.1 y 5.3.3.2, respectivamente.

Por otro lado, la diferencia más notable en cuanto a la concentración de rubidio en la flor de *Cynara scolymus*, entre los cuatro grupos considerados, se debe a que en todas las muestras del grupo C se detectó la misma concentración ($2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), siendo el grupo con menor concentración en este elemento. Podría deberse a que los valores están cerca del límite de detección por la técnica empleada ($0.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). El resto de grupos presentan también concentraciones bajas en rubidio ($3 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para CD, $4 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para Aq y $5 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para CI). Este elemento no se analizó en las aguas de riego y, según los resultados de los análisis de suelos (apartado 5.3.3.2) los suelos de Viladecans son los más ricos en este elemento. Sin embargo, con estos datos no se pueden establecer relaciones entre las concentraciones de rubidio en las diferentes matrices ambientales.

Los resultados de los análisis de Kruskal-Wallis mostraron también diferencias significativas ($p < 0.05$) en la concentración de plomo entre los grupos considerados. Tales diferencias se deben a que en las muestras de flor de *Cynara scolymus* regadas con agua del Canal de la Infanta (CI), procedentes del campo de Sant Joan Despí, se detectaron concentraciones de $9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, mientras que en el resto de muestras no se detectó plomo ($< 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) con la técnica de análisis utilizada. Por un lado, los resultados de los análisis de suelos no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre grupos. Por otro lado, la concentración de plomo en muestras de aguas regeneradas de la corredora (C) y del Canal de la Infanta (CI) fue significativamente superior a la concentración de las aguas del Canal de la Dreta (CD) y del Acuífero (Aq), en las cuales no se detectó plomo, aunque los valores fueron, de todas formas, muy bajos.

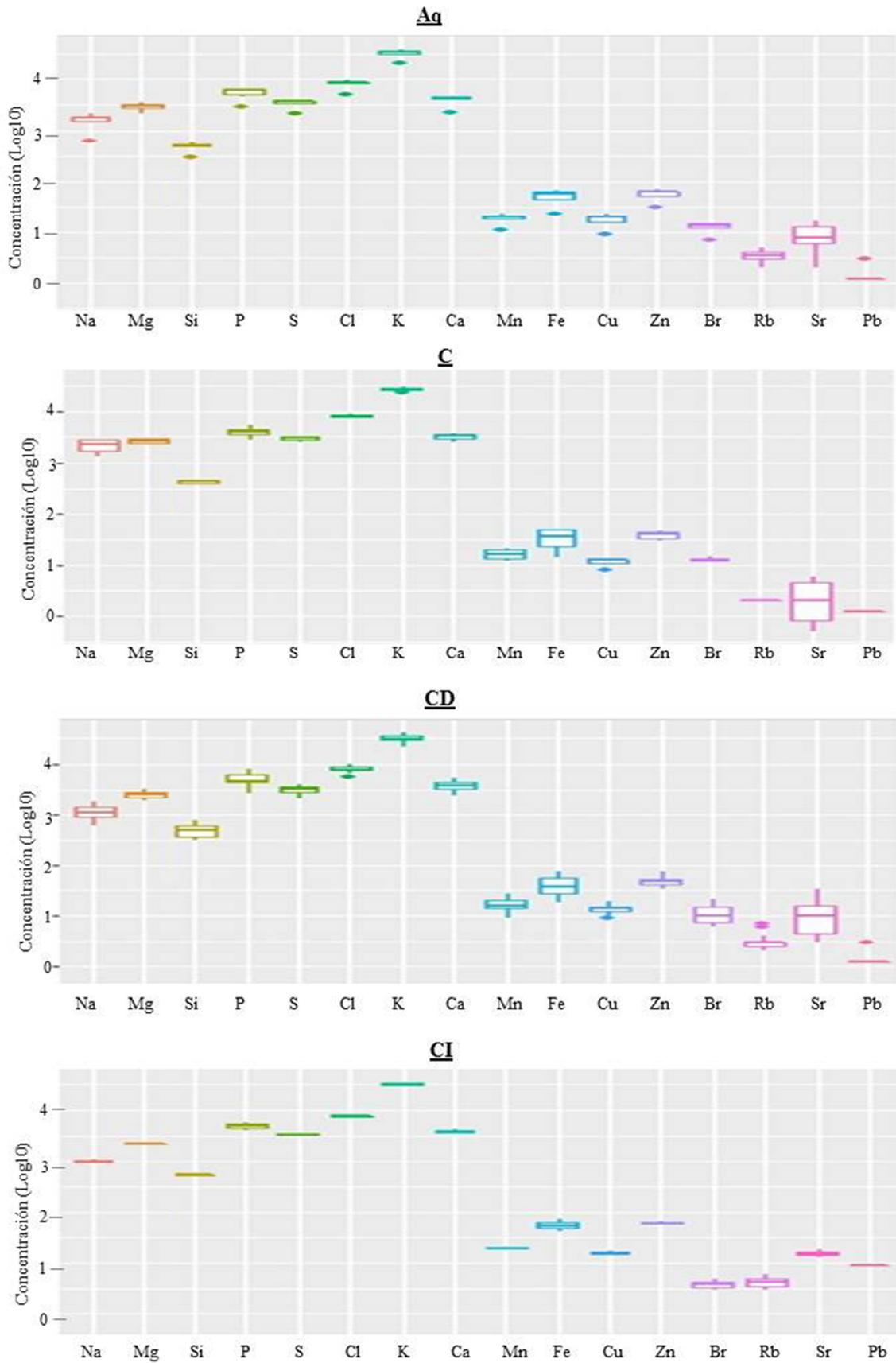


Figura 5.23. Diagramas de cajas para las concentraciones de los elementos químicos analizados en muestra total de la parte del corazón (Cor) y brácteas internas (B_In) de *Cynara scolymus*, como muestras independientes, en función del tipo de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD) y Canal de la Infanta (CI). Los puntos representan valores extremos.

Resultados del análisis de la varianza multivariante (MANOVA)

Además de realizar las pruebas de Kruskal-Wallis, para evaluar diferencias composicionales entre grupos de muestras vegetales, considerando las variables de manera independiente, se realizó una prueba MANOVA (ANOVA multivariante). Mediante esta prueba, se evaluaron las diferencias en la composición química multielemental de manera global entre grupos de muestras de flor de *Cynara scolymus* definidos según el tipo de agua de riego (Aq, C, CD, CI). Se consideraron las muestras de las partes Cor y B_In como muestras independientes para tener mayor número de datos para el análisis. El análisis se realizó mediante la prueba Pillai (Pillai, 1995; Olson, 1976) y el resultado fue de 2.5151 con un valor de F aproximada de 3.9662. El resultado de la prueba indica que existen diferencias significativas entre los grupos considerados con un nivel de significación de $p < 0.0001$ (Tabla 5.21).

Tabla 5.21. Resultados de la prueba MANOVA para grupos de flor de *Cynara scolymus* según tipos de agua de riego

	Df	Pillai	Aprox F	núm. DF	Den Df	Pr (>F)
Agua	3	2.5151	3.9662	51	39	$1.008e^{-05}$
Residuales	27					$P < 0.0001$

Df: Degree freedom (grados de libertad), F: estadístico de Fischer, Pr: p-valor

Las diferencias encontradas en la composición química multielemental entre grupos de flor de *Cynara scolymus* no indican necesariamente que la causa de tales diferencias sea debida al agua de riego, ya que influyen otros factores como el tipo de suelo y condicionantes externos fuera del alcance del presente estudio.

5.3.3.7. Factores de bioacumulación (BAF)

Con el fin de evaluar la transferencia de los elementos químicos del suelo hacia las diferentes partes de la planta de *Cynara scolymus* (F, N, F) y poder comparar entre muestras de distintos campos (Ga, P, Sal, StJD, T1, T2, V) se calculó, en cada caso, el factor de bioacumulación (BAF). El BAF se define como la relación entre la concentración de un determinado elemento químico en el vegetal con respecto a la concentración del mismo en el suelo y es un indicador de la movilidad de los elementos químicos en los suelos (Carbonell *et al.*, 2011; Carbonell *et al.*, 2016; Singh y Arwal, 2007).

Los BAF se calcularon a partir de la fracción total de cada elemento en suelo y en vegetal. Los valores de concentraciones de los elementos en el suelo representan la concentración media de los cinco niveles de suelo muestreados (valor promedio de los primeros 50 cm del perfil de suelo). Los valores de concentraciones de los elementos minerales en *Cynara scolymus* se refieren a las muestras recolectadas en el mes de mayo. Las concentraciones de la parte comestible asociada a la flor (F) representan el valor promedio de las partes más internas ((B_In+Cor)/2).

La Tabla 5.22 muestra los resultados de los BAF de aquellos elementos en los que tiene lugar una bioacumulación del elemento considerado en algún tejido de *Cynara scolymus* (BAF>1). En la Tabla A5.7 de anexos se pueden consultar los resultados de los factores de bioacumulación para todos los elementos en cada una de las partes vegetales de cada campo.

Como primera observación, los resultados muestran diferencias en los BAFs según el elemento y la parte de la planta considerada (Tabla 5.22).

Tabla 5.22. Factor de bioacumulación (BAF) en diferentes partes del vegetal *Cynara scolymus* de distintos campos del Parc Agrari del Baix Llobregat

Suelo (S)	Flor (F)	Hoja (H)	Nervio (N)
Ga	Cl ₁₀ >S _{3.6} >P _{2.6} >K ₁	Cl ₂₀ >S _{7.8} >Br _{2.5} >P _{2.2} >Na _{1.2}	Cl ₈₅ >S _{12.8} >Br _{9.8} >Na _{4.5} >K ₂ >P _{1.4}
P	Cl ₈ >P _{4.7} >S _{3.0} >K _{1.4}	Cl ₂₀ >S _{7.9} >P _{4.8} >Br _{2.0} >K _{1.6}	Cl ₆₄ >S _{10.2} >Br _{6.2} >K _{2.6} >P _{2.5} >Na _{2.2}
Sal	Cl ₈ >P _{4.7} >S _{4.6} >K _{1.8}	Cl ₁₇ >S _{10.8} >P _{4.1} >Br _{2.1} >K _{1.8} >Na _{1.2}	Cl ₆₀ >S _{15.7} >Br _{7.1} >K _{4.1} >Na _{3.6} >P _{2.3}
StJD	Cl ₈ >P _{4.7} >S _{4.6} >K _{1.8}	Cl ₃₄ >S _{10.3} >P _{2.2} >Br _{1.2} >K ₁	Cl ₁₃₄ >S _{14.7} >Br _{4.6} >Na _{3.3} >K _{3.1} >P ₂
T1	Cl _{12.8} >S _{4.3} >P _{4.1} >K _{1.6}	Cl ₅₁ >S _{19.6} >Br _{7.7} >P _{5.8} >K _{1.8} >Na _{1.7}	Cl ₁₂₃ >S ₂₂ >Br _{15.1} >Na _{13.6} >K _{3.7} >P _{2.8}
T2	Cl ₁₃ >P _{8.5} >S _{5.7} >K ₂	Cl ₂₉ >S _{12.4} >P _{6.7} >Br _{1.8} >K _{1.4} >Na _{1.1}	Cl ₈₄ >S _{14.3} >Br _{3.8} >K _{3.5} >P _{3.3} >Na _{2.5}
V	P ₄₇₅ >Cl _{5.4} >S _{2.4} >K ₁	P ₃₀₉ >Cl _{8.9} >S _{4.8} >Br _{2.6}	P ₁₅₀ >Cl ₃₄ >Br _{8.6} >S _{4.8} >K ₂ >Na _{1.7}

Los cálculos BAF se realizaron a partir de valores de concentraciones del muestreo de mayo de 2014.

Campos de cultivo: Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi (T1 y T2), Viladecans (V).

Los valores del valor de BAF pueden clasificarse por su magnitud como bajo (1-10), medio (10-100) o alto (>100). Bajo este criterio, los BAFs correspondientes al nervio indican una bioconcentración media-alta para el cloro y baja para el resto de elementos. Los BAFs correspondientes a la hoja indican una bioconcentración media para el cloro y baja para el resto de elementos. Los BAFs correspondientes a la flor indican una biodisponibilidad baja prácticamente para todos los elementos (Tabla 5.22).

El fósforo es el único elemento con BAF superior en la parte comestible (F), excepto en el suelo del Prat, donde es similar al de la hoja. Como ya se comentó, el fósforo es un elemento de elevada movilidad que se distribuye fácilmente por el floema hacia la parte comestible de los vegetales.

El potasio es el elemento de mayor concentración en los vegetales pero también mayoritario en los materiales geológicos y en el suelo, por lo que el factor de bioacumulación no es muy elevado, en comparación con otros elementos.

El cloro es un micronutriente pero que a ciertas concentraciones puede resultar tóxico para los vegetales, según su tolerancia. Es el elemento que más se transfiere del suelo a las diferentes partes de la planta de *Cynara scolymus*, sobre todo del suelo al nervio principal de la hoja (N), posteriormente a la hoja (H) y por último a la flor (F). La mayor transferencia de Cl del suelo hacia *Cynara scolymus* se registró en el nervio de las muestras de StJD (BAF_{N/S}=134), en contraposición a las muestras de Viladecans (V) en las cuales se registraron los factores de bioacumulación más bajos (BAF_{N/S}= 34). Una vez en el nervio central, el Cl se transfiere hacia las hojas (las cuales también pueden absorber Cl a través de los estomas). Los valores de BAF de la hoja con respecto al suelo (BAF_{H/S}) son aproximadamente entre 2 y 4 veces inferiores que los BAFs entre nervio y suelo (BAF_{N/S}). El valor máximo de BAF_{H/S} se registró en muestras T1 (BAF_{H/S}=51) y el valor mínimo en muestras V (BAF_{H/S}= 8.9). Los valores BAF entre flor (parte comestible) y suelo (BAF_{F/S}) en comparación a los BAF_{N/S}, dentro de una misma planta, son más variables entre muestras de distintos campos. Por ejemplo, en muestras de Viladecans, el BAF entre nervio y suelo (BAF_{N/S}=34) es unas seis veces superior al BAF entre flor y suelo (BAF_{F/S}=5.4), mientras que en muestras de StJD el BAF entre nervio y suelo (BAF_{N/S}=134) es casi diecisiete veces superior al BAF entre flor y suelo (BAF_{F/S}=8).

Además del cloro, el sodio y el bromo también pueden causar toxicidad en la planta a ciertos niveles. Estos elementos se acumulan principalmente desde el suelo hasta el nervio central de la hoja (N) de *Cynara scolymus* ($BAF_{N/S} > 1$). En la mayoría de casos también se transfieren hasta la hoja (H) pero en ningún caso la concentración de estos elementos en la parte comestible (F) superó a la concentración de los mismos en el suelo ($BAF_{F/S} < 1$). Los BAFs más elevados de estos elementos se registraron en muestras de uno de los campos de Sant Boi norte (T1), mientras que en el campo contiguo (T2) se registraron los valores más bajos.

5.3.3.8. Influencia de la composición química multivariante del agua y del suelo sobre la composición química de la flor de *Cynara scolymus*

El resultado del análisis de la varianza multivariante (MANOVA) mostró que existen diferencias significativas ($p < 0.001$) entre grupos de *Cynara scolymus*, que coinciden con muestras regadas con distintos tipos de agua. Aparte de las diferencias en la composición química de las aguas de riego, también se observaron diferencias en la composición química y edafológica de los suelos de los campos de cultivo, por lo que no se puede establecer una relación directa entre tipo de agua de riego y diferencia en la composición química multielemental de la flor de *Cynara scolymus*.

Los modelos de regresión lineal general multivariante (MRL) permiten establecer correlaciones lineales entre la composición química de elementos en la flor de *Cynara scolymus* con la composición química de las aguas de riego y los suelos de los campos de cultivo. Para establecer estas relaciones se partió de las matrices ambientales anteriormente estudiadas (*FlorIC*, *Agua* y *Suelo*) y las variables de menor influencia no se consideraron, dejando finalmente las variables de estudio mostradas en las matrices *Mflor*, *Magua* y *Msuelo*.

A partir de las matrices *Mflor*, *Magua* y *Msuelo* se realizaron, por separado, nuevos PCA (PCA_{Mflor} , PCA_{Magua} y PCA_{Msuelo}) con los nuevos datos de estudio. Los valores de las tres primeras componentes obtenidas en cada PCA (PC1_flor, PC2_flor, PC3_flor, PC1_agua, PC2_agua, PC3_agua, PC1_suelo, PC2_suelo, PC3_suelo) se utilizaron posteriormente para establecer relaciones conjuntas entre la composición química multielemental del agua de riego, suelo y parte comestible de *Cynara scolymus* mediante PCA conjuntos y modelos de regresión lineal multivariante (MRL).

Reducción de dimensiones de las matrices ambientales mediante PCAs

En apartados anteriores, se realizaron análisis de correlaciones de Spearman de las variables de cada matriz transformadas a Log_{10} . Los resultados de los coeficientes de correlación (ρ de Spearman) pueden consultarse en las Tablas A5.11, A5.12 y A5.13 de anexos. Como apunte general se observa que la mayoría de variables guardan una estrecha correlación con un gran número de variables, entre el 90% y 95% de significación, hecho que implica redundancia de información proporcionada por las variables de origen y, por tanto, es adecuado trabajar con PCAs.

PCA de la matriz Mflor

Para la construcción de la matriz de datos *Mflor* (Tabla A5.8 de anexos), se calculó el valor promedio de la concentración de cada elemento químico entre (B_In y Cor). A

continuación, se eliminaron los elementos no comunes, es decir, elementos no analizados en muestras de agua (Al, Rb, Sr).

El PCA de los datos de la matriz *Mflor* (Tabla A5.8 de anexos) transformados a Log_{10} y aplicando rotación varimax ($\text{PCA}_{\text{Mflor}}$), muestra que las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) acumulan el 73% del total de la varianza (% S acum) y las tres primeras (PC1, PC2 y PC3) el 84% (Tabla 5.23). La primera componente (PC1) recoge un 58% del total de la varianza (S), mientras que la segunda un 15%. En la Figura 5.24 (A) se muestran los porcentajes de varianza de cada componente del $\text{PCA}_{\text{Mflor}}$ y en la Figura 5.24 (B) las muestras (puntos) junto con los vectores de las variables en un gráfico de dispersión según las dimensiones PC1- PC2.

Tabla 5.23. Resultados del análisis de componentes principales para las concentraciones de elementos químicos seleccionados en las muestras de flor de *Cynara scolymus* (promedio de Cor y B_In) transformadas a Log_{10} ($\text{PCA}_{\text{Mflor}}$). A la derecha, dimensiones obtenidas para las 13 componentes (Comp Total), porcentaje de la varianza asociada (%S) y porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales del PCA (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dim- variable		
	Total	% S	% S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	7.5	57.8	57.8	Na	-0.22	-0.43	0.17	-0.59	-0.61	0.20
PC2	1.99	15.3	73.1	Mg	-0.18	-0.27	-0.50	-0.49	-0.38	-0.59
PC3	1.37	10.6	83.7	Si	-0.34	0.07	0.30	-0.86	0.09	0.35
PC4	1.07	8.2	91.9	P	-0.34	0.12	-0.10	-0.92	0.17	-0.12
PC5	0.32	2.5	94.4	S	-0.35	0.07	0.03	-0.97	0.10	0.04
PC6	0.26	2.0	96.4	Cl	-0.28	-0.25	0.43	-0.76	-0.35	0.51
PC7	0.21	1.6	97.9	K	-0.34	0.14	-0.11	-0.93	0.20	-0.12
PC8	0.12	0.9	98.9	Ca	-0.35	0.10	-0.06	-0.96	0.15	-0.07
PC9	0.08	0.6	99.5	Mn	-0.33	0.00	-0.10	-0.89	0.01	-0.12
PC10	0.04	0.3	99.8	Fe	-0.27	0.12	0.17	-0.74	0.17	0.20
PC11	0.02	0.2	100	Cu	-0.26	0.15	-0.51	-0.71	0.22	-0.60
PC12	<0.02	0.02	100	Br	-0.13	-0.61	0.07	-0.35	-0.86	0.08
PC13	<0.02	0.01	100	Pb	-0.10	0.47	0.34	-0.26	0.66	0.39

Como se observa en la Tabla 5.23, la primera dimensión (PC1) está formada principalmente por S, Ca, K, P, Si, Mn, con un peso en torno a 0.3 y correlaciones entre dimensión y variable entre -0.8 y -1. También está compuesta por Fe, Cu, Cl, con un peso ligeramente inferior a 0.3 y correlaciones entre dimensión y variable de -0.7 a -0.8, y en menor medida por Na (aunque éste se correlaciona mejor con PC2). Las variables mencionadas que conforman principalmente PC1 se relacionan con elementos mayoritarios en la matriz vegetal.

La segunda componente (PC2) está constituida principalmente por Br, Pb y Na. El Br tiene un peso muy significativo de -0.61 y un factor de correlación entre dimensión y variable de -0.86. El peso del Pb es de 0.47 en PC2, también bastante importante, y el factor de correlación de 0.66. En tercer lugar, el peso del Na es de -0.43, con una correlación entre dimensión y variable de -0.61.

La tercera componente (PC3) está compuesta por Cu, Mg y Cl, con pesos de -0.51, -0.50, 0.43 y factores de correlación entre dimensión y variable de -0.60, -0.59 y 0.51, respectivamente.

En el gráfico de dispersión de la Figura 5.24 (B) no se observa una clasificación clara de las muestras según su procedencia (diferentes campos y diferentes aguas de riego),

aunque PC1 recoge bastante porcentaje de varianza (58%). La mayor variación entre la composición química multielemental de la flor de *Cynara scolymus* se asociará a otros factores, como podrían ser las características meteorológicas (precipitaciones, viento, irradiación solar, etc.) y/o fisiológicas propias del ciclo vital de la planta y, por lo tanto, asociadas al mes de muestreo. En la Figura 5.24 (B), además de la procedencia de las muestras de *Cynara scolymus* (puntos de colores), cabe mencionar que todos los puntos situados en la región $PC1 > 0$ corresponden a muestras de *Cynara scolymus* recogidas en el mes de mayo, mientras que los puntos situados en $PC1 < 0$ corresponden a muestras de marzo y abril del mismo año. Efectivamente, la mayor varianza de PCA_{Mflor} ($PC1=58\%$) se asocia al mes de muestreo.

En cuanto a la muestra de Sant Joan Despí (StJD), se trata de una muestra puntual y no se pueden extraer interpretaciones consistentes respecto a la distancia con el resto de muestras observadas en el diagrama de dispersión de la Figura 5.24 (B).

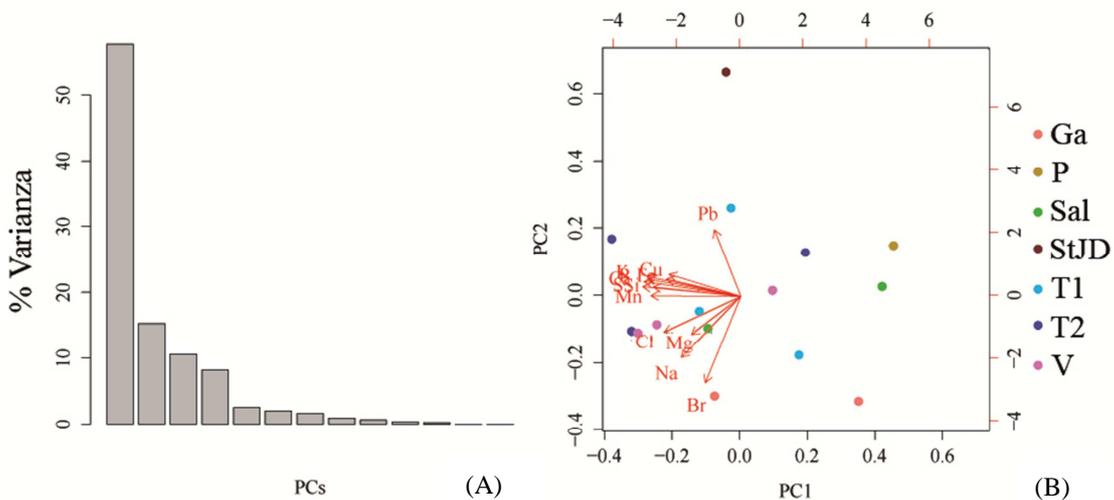


Figura 5.24. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales de las variables seleccionadas de flor de *Cynara scolymus* transformadas a Log_{10} (PCA_{Mflor}). (B) Representación de las muestras y de las variables (vectores) respecto a las dos primeras componentes (PC1 y PC2) aplicando rotación varimax. Las muestras de flor de *Cynara scolymus* se representan por colores según el campo de cultivo de procedencia: Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

PCA de la matriz Magua

Junto a la matriz de composición química de cada muestra de flor de *Cynara scolymus* (*Mflor*) se añadieron los datos de las variables de las aguas de riego correspondientes a cada muestra de flor, en columnas consecutivas.

El conjunto de datos de las aguas conforman la submatriz *Magua* (Tabla A5.9 de anexos), a partir de la cual se realizó el siguiente PCA con los datos transformados a Log_{10} y aplicando rotación varimax (PCA_{Magua}).

La matriz *Magua* contiene menor número de variables que la matriz original *Agua*. Para reducir las dimensiones, se eliminaron variables no analizadas en la flor o variables que según los resultados del PCA_{Agua} no tenían un peso muy importante en una de las

componentes principales. Se mantuvieron algunas variables propias del agua como pH y CE.

El PCA de los datos de la matriz *Magua* (Tabla A5.9 de anexos) transformados a Log_{10} y aplicando rotación varimax ($\text{PCA}_{\text{Magua}}$) muestra que las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) acumulan el 57% del total de la varianza (% S acum) y las tres primeras (PC1, PC2 y PC3) el 76% (Tabla 5.24). La primera componente (PC1) recoge un 36% del total de la varianza (S), mientras que la segunda un 21%. En la Figura 5.25 (A) se muestran los porcentajes de varianza de cada componente del $\text{PCA}_{\text{Magua}}$ y en Figura 5.25 (B) las muestras (puntos) junto con los vectores de las variables en un gráfico de dispersión según las dimensiones PC1-PC2.

Tabla 5.24. Resultados del análisis de componentes principales para los valores de las variables seleccionadas de las aguas de riego transformados a Log_{10} ($\text{PCA}_{\text{Magua}}$). A la derecha, dimensiones obtenidas para las 15 componentes (Comp Total), porcentaje de la varianza asociada (%S) y porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales del PCA (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dim- variable		
	Total	% S	% S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	5.4	35.9	35.9	pH	0.37	0.13	0.02	0.86	0.23	0.04
PC2	3.1	20.9	56.9	CE	-0.38	-0.13	0.11	-0.89	-0.23	0.19
PC3	2.9	19.1	75.9	Ca^{2+}	-0.37	0.19	-0.11	-0.86	0.34	-0.19
PC4	1.2	7.9	83.9	K^+	0.09	0.20	-0.49	0.20	0.36	-0.84
PC5	0.9	6.1	89.9	Mg^{2+}	-0.37	0.19	-0.17	-0.87	0.33	-0.29
PC6	0.5	3.4	93.4	Na^+	-0.28	0.08	-0.33	-0.65	0.14	-0.55
PC7	0.4	2.9	96.2	Cl^-	-0.22	-0.21	0.09	-0.50	-0.38	0.15
PC8	0.3	1.8	98.0	SO_4^{2-}	-0.42	0.03	0.05	-0.96	0.05	0.09
PC9	0.2	1.1	99.1	Br^-	0.05	-0.20	0.46	0.12	-0.35	0.77
PC10	0.1	0.6	99.7	Mn	-0.35	-0.24	0.22	-0.80	-0.42	0.37
PC11	0.04	0.3	100	Fe	0.01	-0.30	0.19	0.03	-0.52	0.32
PC12	<0.04	0.03	100	Cu	-0.05	-0.41	-0.30	-0.11	-0.73	-0.51
PC13	<0.04	<0.03	100	Zn	0.04	-0.34	-0.34	0.09	-0.61	-0.57
PC14	<0.04	<0.03	100	Se	0.09	-0.45	-0.18	0.20	-0.79	-0.30
PC15	<0.04	<0.03	100	Pb	0.03	-0.36	-0.24	0.14	-0.64	-0.41

En la Tabla 5.24 se observa que la dimensión principal (PC1) está constituida principalmente por los iones mayoritarios SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , además de CE, pH y Mn, con pesos entre -0.42 y -0.35 y correlaciones entre dimensión y variable inferior a -0.8. En menor medida está representada también por Na^+ y Cl^- , con pesos de -0.28 y -0.22 y correlación entre dimensión y variable de -0.65 y -0.50, respectivamente. Las variables mencionadas que conforman principalmente PC1 se relacionan con la salinidad y alcalinidad del agua.

La segunda componente (PC2) está compuesta principalmente por metales: Fe, Cu, Zn, Se y Pb, con pesos entre -0.30 y -0.45 (ver pesos y factores de correlación entre dimensión y variable en la Tabla 5.24).

La tercera componente (PC3) está formada por K^+ (con un peso alto de -0.49 y buena correlación entre dimensión y variable de -0.84) y por Br^- (con peso importante de 0.46 y correlación entre dimensión y variable de 0.77).

En cuanto a la componente PC2, separa grupos de muestras con mayor concentración en metales (CI y C) de muestras con menor concentración (Aq y CD).

En su conjunto, las muestras de agua de riego se pueden agrupar según su composición química a nivel multivariante en tres grupos: Aq, CD y C-CI.

En la Figura 5.25 (B) se observa que la primera componente (PC1) separa, por un lado, las muestras de agua con concentraciones más elevadas en iones mayoritarios y alta CE, asociadas a mayor salinidad (agua del acuífero profundo (Aq) seguidas de muestras de agua de la corredora (C)) y, por otro lado, muestras con menor concentración en estos elementos, valores más bajos de CE y pH más básico (grupos CD y CI).

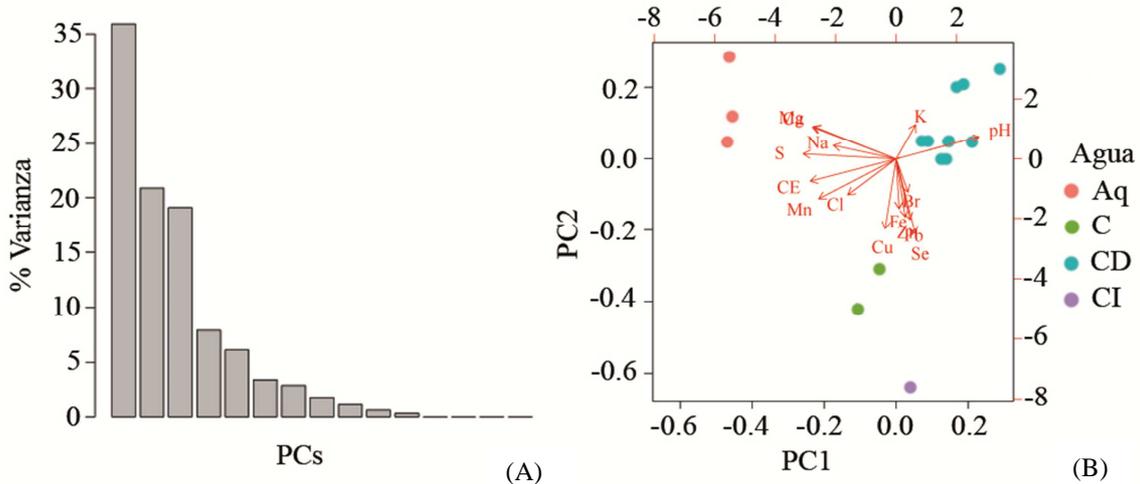


Figura 5.25 (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales de las variables seleccionadas de agua de riego, transformadas a Log_{10} ($\text{PCA}_{\text{Magua}}$). (B) Representación de las muestras y de las variables (vectores) respecto a las dos primeras componentes (PC1 y PC2) aplicando rotación varimax. Las muestras se representan por colores según el tipo de agua de riego: acuífero (Aq), corredora (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CI).

PCA de la matriz Msuelo

La matriz *Msuelo* (Tabla A5.10 de anexos) procede de una simplificación de la matriz de datos original *Suelo*, con menor número de variables. Para decidir las variables a eliminar se siguieron varios criterios: aquellas con elevada correlación según los resultados de correlaciones de Spearman realizados previamente, variables no analizadas en la flor de *Cynara scolymus* y variables que según los resultados del $\text{PCA}_{\text{Suelo}}$ no tenían un peso muy importante en una de las componentes principales. Se mantuvieron algunas variables propias del suelo que, por bibliografía, se conoce que influyen sobre el comportamiento de los elementos químicos entre el suelo y la planta, en cuanto a movilidad y absorción, como el pH, la textura del suelo (representada por el porcentaje de arcilla) y la cantidad de materia orgánica (Porta *et al.*, 1987). Este criterio se priorizó frente a mantener elementos comunes en suelo y vegetal y cuyo peso en las primeras componentes principales de la matriz de suelo fueron muy bajos (como fue el caso del Br).

Para cada variable se calculó el valor promedio a partir de los resultados obtenidos a cinco niveles, de muestras recogidas a intervalos de 10 cm de profundidad (entre 0 y 50 cm). Estos valores se añadieron a la matriz de datos que contenía la composición química de cada muestra de flor de *Cynara scolymus* (*Mflor*) y la composición química del agua de riego asociada (*Magua*). A cada muestra vegetal (es decir, a cada fila de la

matriz conjunta), compuesta por X variables (dispuestas en columna), se le asoció la composición del suelo del campo correspondiente (cada variable en columnas consecutivas). De este modo resulta una matriz de datos conjunta con el mismo número de filas (*Mflor-Magua-Msuelo*) que servirá para los análisis estadísticos posteriores. Los valores correspondientes al suelo de esa matriz de datos conjunta es la matriz *Msuelo* (Tabla A5.10 de anexos).

El PCA de los datos de la matriz *Msuelo* transformados a Log_{10} y aplicando rotación varimax ($\text{PCA}_{\text{Msuelo}}$) muestra que las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) acumulan el 83% del total de la varianza (% S acum) y las tres primeras (PC1, PC2 y PC3) el 91% (Tabla 5.25). La primera componente (PC1) recoge un 66% del total de la varianza (S), mientras que la segunda un 18%. En la Figura 5.26 (A) se muestran los porcentajes de varianza de cada componente del $\text{PCA}_{\text{Msuelo}}$ y en la Figura 5.26 (B) se representan las muestras (puntos) junto con los vectores de las variables en un gráfico de dispersión según las dimensiones PC1-PC2.

La dimensión principal (PC1) está formada mayoritariamente por materia orgánica (MO), S, Fe, Ca, K, (con pesos próximos a -0.3 y +0.3 y correlaciones entre dimensión y variable inferiores a -0.9 y superiores a 0.9). En menor medida está representada también por Na Mg y P (correlación entre dimensión y variable inferiores a -0.8 y superiores a 0.8). Además, el pH, CE, Cl y Si se correlacionan mejor con esta dimensión, aunque los pesos recaen más sobre PC2 o PC3, según la variable (Tabla 5.25). Representa, sobre todo, elementos mayoritarios del suelo.

Tabla 5.25. Resultados del análisis de componentes principales para los valores, transformados a Log_{10} , de las variables seleccionadas de los suelos ($\text{PCA}_{\text{Suelo}}$). A la derecha, dimensiones obtenidas para las 16 componentes (Comp Total), porcentaje de la varianza asociada (%S) y porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dim- variable		
	Total	% S	% S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	1.0	65.6	65.6	pH	-0.27	-0.08	0.38	-0.86	-0.14	0.42
PC2	2.8	17.6	83.2	CE	0.24	0.28	-0.37	0.77	0.46	-0.41
PC3	1.2	7.7	90.9	arcilla	0.15	0.38	0.45	0.48	0.64	0.50
PC4	1.0	6.3	97.2	MO	0.30	0.06	-0.13	0.98	0.10	-0.14
PC5	0.3	2.0	99.1	Na	0.27	-0.24	0.10	0.88	-0.40	0.11
PC6	0.1	0.9	100.0	Mg	-0.27	0.09	0.05	-0.88	0.16	0.06
PC7	0.0	0.0	100.0	Si	0.23	-0.36	0.21	0.76	-0.61	0.23
PC8	0.0	0.0	100.0	P	-0.26	-0.22	-0.01	-0.84	-0.37	-0.01
PC9	0.0	0.0	100.0	S	0.29	-0.13	0.02	0.95	-0.22	-0.20
PC10	0.0	0.0	100.0	Cl	0.26	0.11	-0.34	0.85	0.18	-0.38
PC11	0.0	0.0	100.0	K	0.28	-0.19	0.25	0.90	-0.33	0.27
PC12	0.0	0.0	100.0	Ca	-0.28	-0.18	-0.05	-0.91	-0.29	-0.06
PC13	0.0	0.0	100.0	Mn	0.20	-0.44	0.15	0.65	-0.73	0.16
PC14	0.0	0.0	100.0	Fe	0.29	-0.16	0.10	0.95	-0.28	0.12
PC15	0.0	0.0	100.0	Cu	-0.19	-0.33	-0.39	-0.60	-0.55	-0.43
PC16	0.0	0.0	100.0	Pb	-0.13	-0.32	-0.21	-0.43	-0.53	-0.23

La segunda componente (PC2) está constituida principalmente por Mn, Si y Pb, con pesos entre -0.32 y -0.44. En menor medida, el contenido en arcilla, aunque tiene mayor peso sobre PC3, también tiene un peso importante en PC2 y mejor correlación entre dimensión y variable. Por último, el peso del Cu también se reparte bastante entre PC2 y PC3. Buena parte de la varianza recogida en esta componente se asocia al contenido en

metales en los suelos. Además, en el apartado 5.3.3.2, referido al análisis exploratorio inicial de datos de suelo, vimos que estas variables se correlacionan también muy bien con otros metales no analizados en el PCA_{Msuelo}, como el Ti, Ni, Al, Cr y Zn (ver coeficientes de correlación de Spearman en la Tabla A5.2 de anexos).

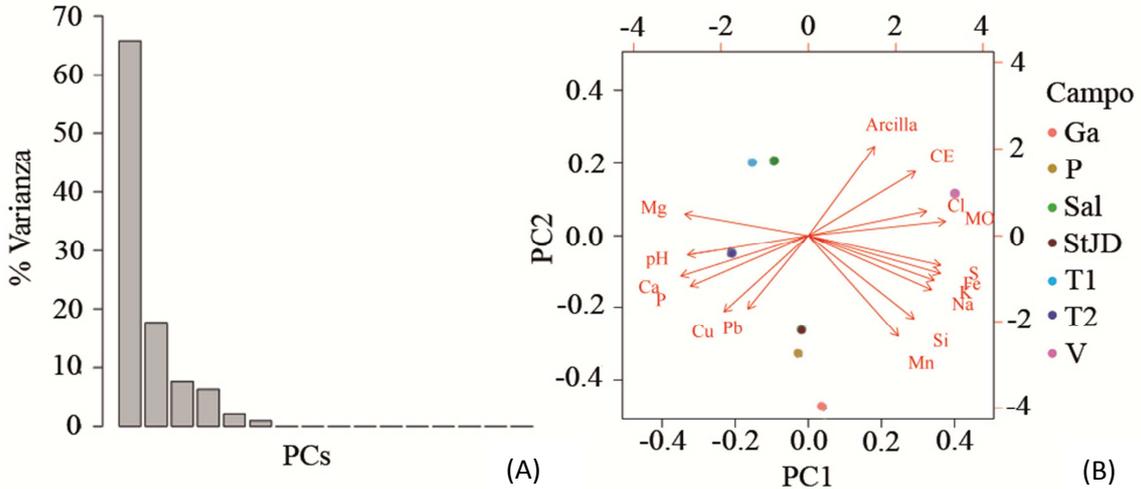


Figura 5.26. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales de las variables seleccionadas de los suelos transformadas a Log_{10} (PCA_{Msuelo}). (B) Representación de las muestras y de las variables (vectores) respecto a las dos primeras componentes (PC1 y PC2) aplicando rotación varimax. Los tipos de suelo se representan por colores según su procedencia: Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

La segunda componente (PC2) está constituida principalmente por Mn, Si y Pb, con pesos entre -0.32 y -0.44. En menor medida, el contenido en arcilla, aunque tiene mayor peso sobre PC3, también tiene un peso importante en PC2 y mejor correlación entre dimensión y variable. Por último, el peso del Cu también se reparte bastante entre PC2 y PC3. Buena parte de la varianza recogida en esta componente se asocia al contenido en metales en los suelos. Además, en el apartado 5.3.3.2, referido al análisis exploratorio inicial de datos de suelo, vimos que estas variables se correlacionan también muy bien con otros metales no analizados en el PCA_{Msuelo}, como el Ti, Ni, Al, Cr y Zn (ver coeficientes de correlación de Spearman en la Tabla A5.2 de anexos).

La tercera componente (PC3) estaría compuesta sobre todo por arcilla, Cu, pH, CE y Cl, las cuales tienen un peso sobre PC3 entre 0.45 y 0.34, aunque la correlación entre dimensión y variables no es muy buena (<0.50). La componente PC3 recoge menos del 8% de la varianza de los datos originales, mientras que la suma de PC1 y PC2 aportan el 83%, por lo que se puede desestimar la tercera componente.

En el gráfico de dispersión PC1-PC12 (Figura 5.26 (B)) se observa que la primera componente (PC1) separa la muestra de suelo del campo de Viladecans (V) con respecto al resto. Se diferencian por tener una concentración de arcilla, materia orgánica, Fe, K, Si, Na y S mayor que los demás campos y una concentración de Ca y Mg inferior y pH ligeramente más bajo. La segunda componente (PC2) agrupa los suelos Ga, P y StJD en $\text{PC2} < 0$, los cuales en su conjunto se caracterizan por tener concentraciones mayores en Mn y ligeramente superiores en Pb y Cu con respecto al conjunto restante.

Relaciones multivariantes entre composición química del agua de riego, suelo y flor de *Cynara scolymus*

Con los valores de las tres primeras dimensiones obtenidas en cada PCA anterior (PCA_{Mflor} , PCA_{Magua} y PCA_{Msuelo}) se construyó una nueva matriz de datos donde cada columna es una nueva variable de estudio, correspondiente a cada una de las dimensiones: PC1_flor, PC2_flor, PC3_flor (obtenidas a partir del PCA_{Mflor}), PC1_agua, PC2_agua, PC3_agua (obtenidas a partir del PCA_{Magua}), PC1_suelo, PC2_suelo y PC3_suelo (obtenidas a partir de PCA_{Msuelo}). La matriz de datos de estas nuevas variables se puede consultar en la Tabla A5.14 de anexos. A partir de esta nueva matriz de datos se realizó, por un lado, un nuevo PCA basado en las dimensiones mencionadas (denominado PCA_{DIM}), y por otro lado, modelos de regresión lineal multivariante (MRL).

Análisis de componentes principales a partir de dimensiones reducidas (PCA_{DIM})

En la Tabla 5.26 se muestran los resultados del PCA_{DIM} . Las dos primeras dimensiones (PC1 y PC2) acumulan el 47% del total de la varianza (% S acum) y las tres primeras (PC1, PC2 y PC3) el 62%. La primera componente (PC1) recoge un 26% del total de la varianza (S), mientras que la segunda un 21%.

Tabla 5.26. Resultados del análisis de componentes principales PCA_{DIM} . A la izquierda, nuevas dimensiones obtenidas (Comp Total), porcentaje de la varianza asociada (%S) y porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). A la derecha, factores de correlación entre dimensión y variable para las tres primeras nuevas componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Correlación dimensión-variable			
	Total	% S	% S acum	Variable	PC1	PC2	PC3
PC1	2.3	26.0	26.0	PC1_flor	0.37	0.15	-0.57
PC2	1.9	20.7	46.7	PC2_flor	0.34	-0.06	0.59
PC3	1.3	14.9	61.6	PC3_flor	0.57	0.13	0.14
PC4	1.2	13.4	75.0	PC1_agua	0.88	-0.39	-0.16
PC5	0.9	9.7	84.7	PC2_agua	-0.42	-0.84	-0.25
PC6	0.6	7.0	91.7	PC3_agua	-0.07	0.24	-0.69
PC7	0.6	6.8	98.5	PC1_suelo	-0.85	0.35	0.03
PC8	0.1	1.2	99.7	PC2_suelo	-0.28	-0.79	0.14
PC9	0.0	0.3	100.0	PC3_suelo	-0.06	0.40	0.25

Los resultados de PCA_{DIM} proceden de realizar un PCA con los valores obtenidos de las tres primeras componentes de los PCA_{Mflor} , PCA_{Magua} , PCA_{Msuelo} (Tabla A5.14 de anexos).

La primera componente (PC1) se correlaciona principalmente con las variables PC1_agua, PC1_suelo y, en menor medida, con PC3_flor. La segunda componente (PC2) se correlaciona sobre todo con PC2_agua y PC2_suelo y la tercera componente (PC3) con PC3_agua, PC1_flor y PC2_flor.

En Figura 5.27 (A) se representan los porcentajes de varianza de cada componente del PCA_{DIM} , en la Figura 5.27 (B) las muestras (números) junto con los vectores de las variables en un gráfico de dispersión de dimensiones PC1-PC2 y en la Figura 5.27 (C) las relaciones entre las variables.

La Figura 5.27 (C) ilustra muy bien que las relaciones principales entre el sistema suelo-agua-flor se dan entre el agua de riego y el suelo y que la composición química de *Cynara scolymus* es más compleja de relacionar con estos parámetros.

El rasgo más destacable del PCA_{DIM} es que las variables PC1_agua y PC1_suelo se correlacionan muy bien con la dimensión de mayor varianza (PC1) de PCA_{DIM}, con un factor de correlación entre dimensión y variable de 0.88 y -0.85, respectivamente (Tabla 5.26). En la Figura 5.27 (B) y (C) se puede visualizar la perfecta correlación inversa entre las variables mencionadas, ya que los vectores se sitúan en la misma dirección pero en sentido opuesto.

Recordemos que PC1_agua es una variable obtenida de PCA_{Magua} que recoge un 36% de la varianza de la composición química del agua de riego y que agrupa, principalmente, las siguientes variables originales (transformadas a Log₁₀): -SO₄²⁻, -Ca²⁺, -Mg²⁺, -CE, +pH y -Mn y, en menor medida -Cl⁻ y -Na⁺ (Tabla 5.23). Es decir, son variables mayoritarias en las aguas y se asocian con niveles de salinidad y alcalinidad. Por otro lado, PC1_suelo es una variable obtenida de PCA_{Msuelo} que recoge un 66 % de la varianza de la composición química del suelo y que agrupa, principalmente, las siguientes variables originales (en Log₁₀): +MO, +S, +Fe, -Ca, +K, además de +Na, -Mg, -P y en menor medida -pH, +CE, +Cl (Tabla 5.25).

En menor medida, la primera componente (PC1) de PCA_{DIM} se correlaciona también con la variable PC3_flor, con un coeficiente de correlación entre dimensión y variable más bajo (0.57). Recordemos que PC3_flor está compuesta principalmente por -Cu, -Mg y +Cl (en Log₁₀) pero recoge solamente un 11% de la varianza original de los datos de composición química de *Cynara scolymus* (Tabla 5.23) y por lo tanto es poco representativo.

Teniendo en cuenta las variables que forman PC1_suelo y PC1_agua y su correlación con la dimensión de la matriz inicial correspondiente (*Msuelo* y *Magua*), la cual se indica por el signo positivo o negativo precedente a cada variable, se deduce que la composición del suelo está influenciada por la composición del agua, sobre todo en términos de salinidad. Un aumento en los valores de las variables asociadas a la salinidad del agua de riego se relaciona con un aumento de la salinidad del suelo. Sin embargo, no se observa tal relación con la composición química de *Cynara scolymus*.

De la Figura 5.27 (B) se interpreta que las características químicas del sistema suelo-agua de riego de las muestras de Viladecans (V), regadas con agua del acuífero (Aq) (situadas en PC1<0) difieren del resto (PC1>0) y la mayor diferencia se asocia a niveles de salinidad, superior en el sistema de Viladecans e inferior en Sant Boi (StB) y El Prat (P), donde se riega con agua del Canal de la Dreta (CD).

La segunda componente (PC2) del análisis de PCA_{DIM}, se correlaciona principalmente con PC2_agua, con una correlación entre dimensión y variable de -0.84, y con PC2_suelo, con una correlación de -0.79. La Figura 5.27 (C) ilustra muy bien como las variables PC2_agua y PC2_suelo se relacionan directamente entre ellas.

PC2_agua es una variable obtenida de PCA_{Magua} que recoge un 21 % de la varianza de la composición química del agua de riego y que agrupa, principalmente, las siguientes variables (transformadas a Log₁₀): -Fe, -Cu, -Zn, -Se, -Pb (Tabla 5.23). Es decir, se asocia al contenido en metales. Por otro lado, PC2_suelo es una variable obtenida de PCA_{Msuelo} que recoge un 18 % de la varianza de la composición química del suelo y que agrupa, principalmente: -Mn, -Si, -Pb y en parte +arcilla y -Cu (transformadas a Log₁₀) (Tabla 5.25). Además, según se comentó en el apartado correspondiente (“PCA de la

matriz M_{suelo}) estas variables se correlacionan con otros metales como Ti, Cu, Ni, Sn, Fe y Zn. Por lo tanto, la componente PC2 de PCA_{DIM} se asocia principalmente a la carga de metales. A rasgos generales, un aumento en la carga metálica en las aguas de riego se relaciona con un aumento en la concentración de metales en el suelo. Sin embargo, las variables relacionadas con la flor de *Cynara scolymus* (PC1_flor, PC2_flor y PC3_flor) no se correlacionan con esta componente (Tabla 5.26).

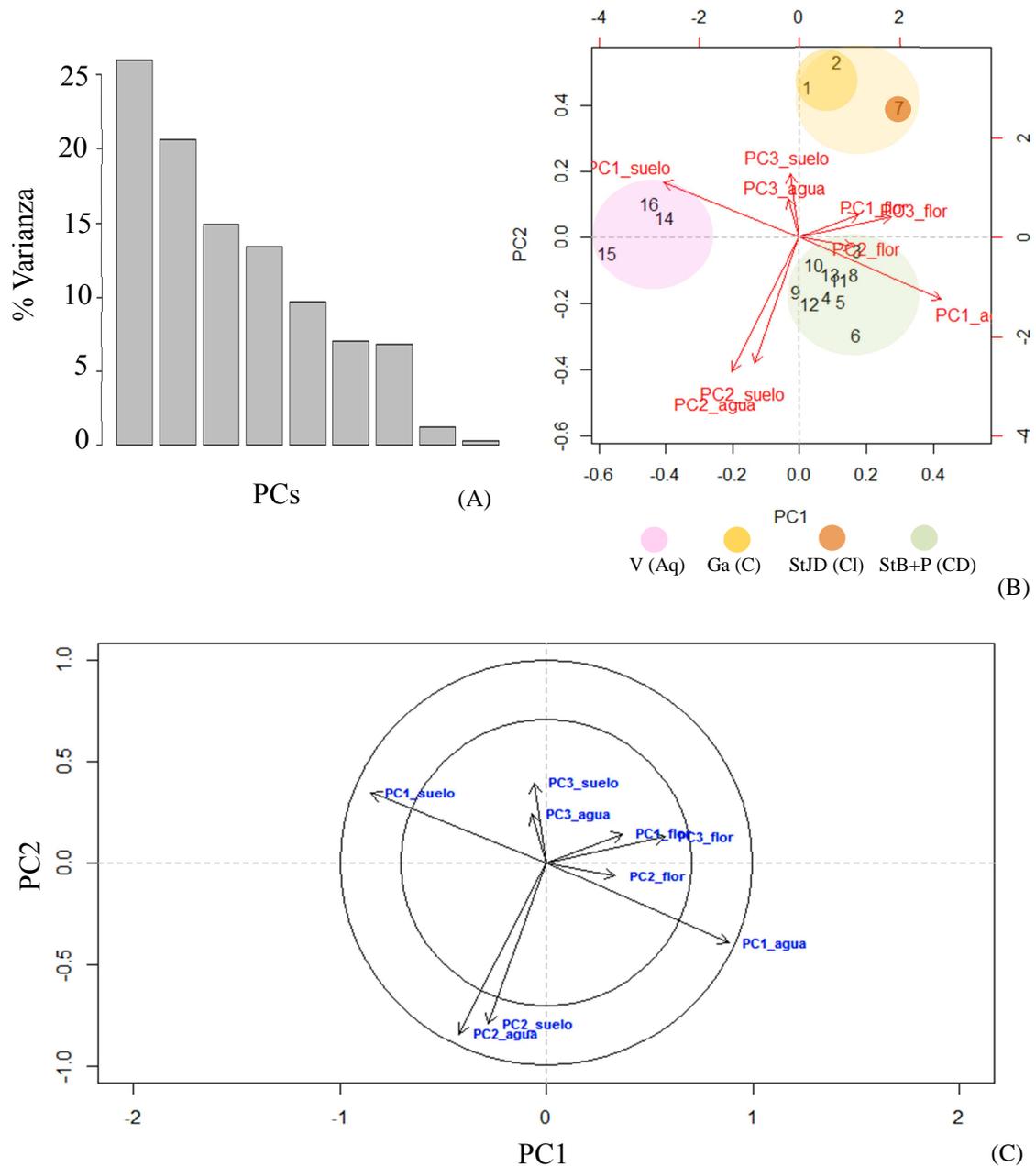


Figura 5.27. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales de las variables del PCA_{DIM}. (B) Representación de las muestras de flor de *Cynara scolymus* respecto a las dos primeras dimensiones PC1- PC2. (C) Representación de las variables respecto a las dos primeras dimensiones PC1-PC2. Procedencia de los campos (suelos y *Cynara scolymus*): Viladecans (V), Gavà (Ga), Sant Joan Despí (StJD), Sant Boi (StB), Prat (P). Tipos de agua de riego: acuífero profundo del Llobregat (Aq), corredora Delta (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CDI).

En gráfico de la Figura 5.27 (B) se observa que las características químicas del sistema suelo-agua-planta de las muestras de Gavà (Ga), regadas con agua de la corredora (C) y de Sant Joan Despí (StJD), regadas con agua del Canal de la Infanta (CI) (situadas en $PC2 > 0$) distan más del resto, sobre todo de las muestras de Sant Boi (StB) ($PC2 < 0$). La mayor diferencia se asocia a la concentración en metales, superior en el sistema suelo-agua-planta de Gavà y Sant Joan Despí.

Por último, la tercera componente (PC3) de PCA_{DIM} , que recoge el 15% de la varianza, está correlacionada principalmente con las variables $PC3_{agua}$, $PC2_{flor}$ y $PC1_{flor}$, con coeficientes de correlación entre dimensión y variable de -0.69, 0.59 y -0.57, respectivamente (Tabla 5.26).

Recordemos que $PC1_{flor}$ y $PC2_{flor}$ son variables obtenidas de PCA_{Mflor} . $PC1_{flor}$ representa el 58% de la varianza de la composición química de *Cynara scolymus* y está formada principalmente por -S, -Ca, -K, -P, -Si, -Mn y en menor medida -Fe, -Cu, -Cl y -Na (en \log_{10}) y representa elementos mayoritarios del vegetal estudiado. $PC2_{flor}$ recoge el 15% de la varianza y está compuesta principalmente por -Br, +Pb y -Na (en \log_{10}) (Tabla 5.23). La variable $PC3_{agua}$ está formada principalmente por $-K^+$ y $+Br^-$ (en \log_{10}) y representa el 19% de la varianza de la composición química del agua de riego (Tabla 5.24).

Según los resultados presentados, la composición química de elementos minerales de la flor de *Cynara scolymus* no guarda una correlación tan estrecha con la composición del agua de riego y del suelo como la relación que tienen estos dos factores entre sí.

Modelos de Regresión Lineal general multivariante (MRL)

En este apartado se muestran los resultados de las ecuaciones de los modelos de regresión lineal multivariante (MRL) que relacionan la composición química de flor de *Cynara scolymus* con la composición química del agua de riego y del suelo.

Modelización de $PC1_{flor}$ (variable respuesta) en función de variables del agua de riego y del suelo

Para determinar qué variables de las matrices ambientales “agua” y “suelo” tienen mayor influencia sobre la composición química multielemental de la flor de *Cynara scolymus* se realizaron dos modelos, en los cuales la variable respuesta fue $PC1_{flor}$.

El primer modelo consistió en la modelización de $PC1_{flor}$ (variable respuesta) en función de todas las variables del agua de riego y del suelo transformadas a \log_{10} (variables independientes) y se denominó (MRL $_{PC1_{flor}}$). En el segundo se modeló $PC1_{flor}$ (variable respuesta) en función de las variables más significativas de $PC1_{agua}$ y $PC1_{suelo}$ (transformadas a \log_{10}).

- Modelo 1

MRL de $PC1_{flor}$ en función de todas las variables del agua de riego y suelo

El MRL 1 de $PC1_{flor}$ en función de todas las variables del agua de riego y suelo (MRL $_{1_{PC1F}}$) expresa que el contenido del conjunto de elementos químicos que conforman $PC1_{flor}$ (principalmente S, Ca, K, P, Si, Mn y en menor medida Fe, Cu, Cl

y Na) está correlacionado con la concentración de K^+ , Cl^- y Pb del agua de riego (K_A , Cl_A , Pb_A) y con el contenido en arcilla y Cu en el suelo mediante la siguiente ecuación:

$$L(PCI)_F = 105.3 - 14.3L(K^+)_A - 6.1L(Cl^-)_A + 4.7L(Pb)_A - 13.9L(arcilla)_S - 14.1L(Cu)_S \quad [\text{ec. 5.2}]$$

donde $L = \text{Log}_{10}$, F : flor, A : agua de riego, S : suelo
 R^2 ajustado = 0.60

El valor de R^2 ajustado es de 0.60 y los coeficientes para cada variable (B) y coeficientes de significación (p valor) se muestran en la Tabla 5.27. Los coeficientes para cada variable (B) oscilan en un intervalo de valores (límite inferior y límite superior) con una confianza al 95%. Por ejemplo, con un 95% de confianza, el coeficiente de K_A del modelo oscila entre -26.6 (límite inferior) y -2.0 (límite superior) y puntualmente tiene un valor $B = -14.3$.

Tabla 5.27. Resultados del modelo de regresión lineal (MRL) de $PCA1_flor$ (variable respuesta) en función de las variables del agua de riego y del suelo (en Log_{10}) más significativas

Variables independientes (predictores)	Coeficientes no estandarizados		p valor	95% intervalo de confianza para B		R^2 ajustado
	B	Error estándar		Límite inferior	Límite superior	
Constante	105.323	23.207	0.001	53.614	157.032	0.597
K^+ _agua (K^+_A)	-14.317	5.509	0.027	-26.592	-2.043	
Cl^- _agua (Cl^-_A)	-6.098	1.799	0.007	-10.106	-2.090	
Pb _agua (Pb_A)	4.715	1.653	0.017	1.031	8.398	
arcilla_suelo ($arcilla_S$)	-13.854	4.886	0.018	-24.741	-2.968	
Cu _suelo (Cu_S)	-14.105	5.310	0.024	-25.936	-2.274	

Por lo tanto, los resultados de este primer modelo muestran que las variables del suelo y del agua de riego más significativas que se relacionan mejor con $\text{Log}_{10}(PCI_F)$ de manera inversa son $\text{Log}_{10}(K^+)$ y $\text{Log}_{10}(Cl^-)$ del agua de riego, contenido en arcilla (en Log_{10}) y $\text{Log}_{10}(Cu)$ en el suelo y, de manera directa se relaciona con $\text{Log}_{10}(Pb)$ del agua de riego.

- Modelo 2

MRL de PCI_flor en función de las variables más significativas de PCI_agua y PCI_suelo

El MRL 2 de PCI_flor en función de las variables más significativas de PCI_agua y PCI_suelo ($MRL_2_PCI_F$) expresa que el contenido del conjunto de elementos químicos que conforman PCI_flor (principalmente S, Ca, K, P, Si, Mn y en menor medida Fe, Cu, Cl y Na) está correlacionado con la concentración de manera directa con el contenido en sulfatos del agua de riego (SO_4^{2-}) $_A$ y con la concentración de sodio en el suelo (Na) $_S$ mediante la siguiente ecuación:

$$L(PCI)_F = -59.4 - 8.3L(SO_4^{2-})_A + 22.6L(Na)_S \quad [\text{ec. 5.3}]$$

donde $L = \text{Log}_{10}$, F : flor, A : agua de riego, S : suelo
 R^2 ajustado = 0.37

El valor de R^2 ajustado para el modelo 2 es de 0.37 y los coeficientes para cada variable (B) y coeficientes de significación (p valor) se muestran en la Tabla 5.28.

Tabla 5.28. Resultados del modelo de regresión lineal (MRL) de PC1_flor (variable respuesta) en función de las variables más significativas de PC1_agua y PC1_suelo (en Log₁₀)

Variables independientes (predictores)	Coeficientes no estandarizados		<i>p</i> valor	95% intervalo de confianza para B		R ² ajustado
	B	Error estándar		Límite inferior	Límite superior	
Constante	-59.427	25.418	0.036	-114.338	-4.516	0.374
SO ₄ ²⁻ _agua (SO ₄ ²⁻ _A)	-8.279	2.518	0.006	-13.718	-2.840	
Na_suelo (Na _s)	22.625	8.414	0.019	4.448	40.803	

De los dos modelos MRL mostrados, el primero presenta mejores resultados, ya que el ajuste del modelo 1 fue superior (R² ajustado=0.60) que el del modelo 2 (R² ajustado=0.37) (Tabla 5.28).

Adicionalmente, a partir de PC1_flor y de las variables que salieron significativas de los dos modelos MRL (SO₄²⁻_agua, K⁺_agua, Cl⁻_agua, Pb_agua, Na_suelo, arcilla_suelo y Cu_suelo), transformadas a Log₁₀, se realizó un nuevo PCA (denominado PCA_{MRL}) para visualizar la distribución de las muestras y de las variables, cuyos resultados se pueden consultar en la Tabla A5.15 y Figura A5.4 de anexos.

5.3.4. SÍNTESIS DEL CASO DE ESTUDIO 1

La calidad físico-química y microbiológica de las aguas de riego utilizadas en el Parc Agrari del Baix Llobregat difiere según su procedencia: acuífero profundo del Delta del Llobregat (Aq), corredora del Delta (C), Canal de la Dreta (CD) y Canal de la Infanta (CI). Según los resultados estadísticos, se pueden agrupar en función de los parámetros físico-químicos analizados. Principalmente en función del nivel de salinidad de las aguas, asociado a la CE, con niveles superiores en aguas de la corredora y del acuífero. En segundo lugar, según la carga de metales, con concentraciones más elevadas en aguas del Canal de la Infanta y, en segundo lugar, de la corredora.

La composición química del agua del acuífero profundo del Delta (Aq) es la más diferenciada del resto. Se caracteriza por tener concentraciones elevadas de sulfatos (1130±50 mg·L⁻¹ SO₄²⁻), calcio (270±10 mg·L⁻¹ Ca²⁺) y magnesio (230±20 mg·L⁻¹ Mg²⁺), valores entre cuatro y cinco veces superiores que las demás aguas analizadas. La CE es también más elevada (3.5±0.3 dS·m⁻¹), con concentraciones altas en sodio (Na⁺ =320±30 mg·L⁻¹) y cloruros (380±30 mg·L⁻¹ Cl⁻) y un pH ligeramente inferior (7.4±0.1) al resto de aguas. Tiene baja carga en metales (a excepción del Mn) y ausencia de especies nitrogenadas (NO₃⁻<2 mg·L⁻¹, N-NH₄⁺ y N-NTK<3 mg·L⁻¹) y de microorganismos como *E.coli* (<0.1 ulog) y bacteriófagos somáticos (<0.7 ulog).

Las muestras de agua de la corredora del Delta, al igual que las del acuífero, tienen valores elevados de CE (3.0±0.9 dS·m⁻¹) y alta carga iónica. Se caracterizan por tener concentraciones altas en sodio (300±200 mg·L⁻¹ Na⁺) y en cloruros (500±200 mg·L⁻¹ Cl⁻) y mayor concentración en bromuro (1.6±1 mg·L⁻¹ Br⁻) que el resto. Tiene baja concentración de nitrógeno (5±1mg·L⁻¹ N-NTK) y mayor contenido en metales que las aguas del acuífero y del Canal de la Dreta.

Las muestras de agua del Canal de la Dreta tienen un pH más básico (8.3±0.3) y valores inferiores de CE (1.6±0.1 dS·m⁻¹), una concentración de Mn significativamente inferior que el resto y menor concentración de sodio (170±50 mg·L⁻¹ Na⁺).

Las aguas analizadas del Canal de la Infanta se caracterizan por tener mayor concentración de elementos metálicos y de nitrógeno ($16\pm 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ N-NTK y $13\pm 6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ N-NH₄⁺). Desde un punto de vista microbiológico (basado en la concentración de *E.coli* y bacteriófagos somáticos) son de baja calidad. La concentración media de *E.coli* es 4ulog, 2ulog superior al valor máximo admisible marcado por el RD1620/2007 para riego de cultivos en fresco.

Los valores de salinidad y CE relativamente elevados en las muestras del acuífero se asocian a los problemas conocidos de intrusión marina en la zona del Delta, mientras que los valores de elevada CE para las aguas de la corredora se explican porque en su origen son aguas residuales tratadas, procedentes del efluente de salida del tratamiento terciario de la EDAR de Gavà-Viladecans, sometidas a regeneración y posteriormente vertidas al sistema de corredoras a lo largo de los campos de cultivos de la zona. Las aguas del Canal de la Dreta proceden de derivaciones de agua del río Llobregat y las del Canal de la Infanta de la riera de Rubí y río Anoia, y tienen concentraciones de sales y valores de CE inferiores.

Según las guías consultadas de buenas prácticas para riego agrícola, como la de Ayers y Westcot (1987) y los niveles de concentración de sodio y cloro detectados en las aguas analizadas en el Parc Agrari del Baix Llobregat, podría existir peligro por toxicidad de iones específicos por estos elementos, sobre todo por el uso de aguas del acuífero y de la corredora, por lo que se recomienda seleccionar especies tolerantes a estos elementos.

La salinidad afecta a la disponibilidad de agua para la planta, de manera que el riego prolongado con aguas de salinidad elevada puede dar lugar a un aumento de la salinidad del suelo que, a su vez, puede derivar en problemas de infertilidad del mismo, desecación o marchitez de los cultivos, entre otros. Es importante mantener un buen drenaje para prevenir un ascenso del nivel de agua y acumulación de sales en los niveles de suelo más superficiales, además de mantener una buena aireación del suelo (EPA, 1973). Como medida de manejo del riego, en determinadas circunstancias, para reducir la acumulación de sales en la zona radicular, puede ser necesario aumentar la dosis de riego mediante un lavado de sales (Porta *et al.*, 1992).

A partir de los valores de CE y de la relación de adsorción de sodio (RAS) las aguas se pueden clasificar según las normas Riverside, basadas en el peligro potencial por salinidad y sodicidad. El riego con agua de la corredora del Delta supone un mayor peligro potencial por salinidad más sodicidad, ya que son aguas de salinidad muy alta y contenido medio en sodio (clase C4-S2). Sin embargo, como el suelo del campo regado con esta agua (Gavà) es de textura franco arenosa, se produce un buen drenaje y aireación y se reduce el peligro considerado. En segundo lugar se situarían las aguas del acuífero, de salinidad muy alta y bajo contenido en sodio con respecto a la alta concentración de calcio y magnesio (clase C4-S1) y, en menor medida, las aguas del Canal de la Dreta y el Canal de la Infanta, con salinidad alta y bajo contenido en sodio (clase C3-S1). El suelo del campo regado con el agua del acuífero (Viladecans) es de textura más fina que las del resto de campos (arcillo limosa) y dificulta el drenaje de los iones a lo largo del perfil del suelo. Por lo tanto aumenta el peligro potencial por salinidad y sodicidad, de manera que conviene tener en cuenta las recomendaciones de las normas Riverside y manejo del riego, como por ejemplo regar en exceso en determinados períodos, para inducir el lavado de sales de la zona radicular y seleccionar especies tolerantes a la salinidad.

Los efectos potenciales del sodio son ligeramente mayores cuando en el agua de riego, o en la solución del suelo, la relación Ca/Mg es menor que la unidad (Ayers y Wescot, 1987). Si bien para los cuatro tipos de aguas la relación Ca/Mg es superior a la unidad, esta relación se ordena de la siguiente manera: CI>CD>C>Aq. Por lo tanto, se deberá prestar mayor atención a posibles problemas relacionados con el sodio cuando se usen aguas de la corredora o del acuífero para el riego de cultivos, mientras que la relación Ca/Mg para el agua de los canales de riego CD y CI es menos crítica.

Por lo que respecta a las concentraciones de metales y metaloides determinados en las aguas (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb) están muy por debajo de los valores límite admisibles según el RD1620/2007. Todas las aguas (Aq, C, CD, CI) son aptas para regar cualquier tipo de cultivo. En general, las concentraciones de metales en las muestras del acuífero y del Canal de la Dreta son inferiores a las de las aguas del Canal de la Infanta y de la corredora. Las aguas del CI tienen concentraciones más elevadas para la mayoría de metales analizados, mientras que las aguas de la corredora despuntan por tener valores más elevados de níquel y arsénico. Por otro lado, la concentración de manganeso es superior tanto en aguas del acuífero como de la corredora.

En base a la calidad microbiológica de las aguas de riego consideradas (referida a la concentración de *E.coli* y de bacteriófagos somáticos) no se detectaron estos microorganismos en aguas del acuífero y, por lo tanto, su calidad es excelente y totalmente apta para regar cualquier tipo de cultivo. Algunas muestras de agua de la corredora exceden la concentración de *E. coli* para el riego de cultivos en fresco, según el RD1620/2007, y tienen concentraciones bajas de bacteriófagos somáticos. Estas aguas, en su origen regeneradas, tienen mejor calidad que las aguas del Canal de la Dreta y Canal de la Infanta. El agua del CI es, sin duda, la de peor calidad y en varias ocasiones supera los valores establecidos por la normativa vigente para riego de cultivos en fresco. Según el RD 1620/2007, el valor máximo admisible de *E. coli* en aguas regeneradas utilizadas para riego en agricultura de cultivos con sistema de aplicación del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco (calidad 1) el límite de *E. coli* es de 100 UFC/100 mL (2 ulog). Bajo este criterio, según los resultados obtenidos en el presente estudio, las aguas de la corredora, del CD y CI no se deberían usar para riego de campos de hortalizas consumidas en fresco, ya que la concentración media de *E. coli* para estos tres tipos de aguas supera el valor máximo admisible, aunque se requiere mayor número de muestreos y en diferentes periodos.

Los suelos de los campos agrarios estudiados en la Vall Baixa y Delta del Llobregat

El análisis de componentes principales (PCA) de los suelos de estudio permitió agrupar los suelos de los siete campos analizados según las características físico-químicas más distintivas en tres grupos. La diferenciación más marcada se da entre los suelos del campo de Viladecans (V) con respecto al resto, el cual se diferencia sobre todo por el contenido superior en arcilla y limos (textura entre arcillo-limosa y franco-arcillosa), situado en la zona del Delta limo-arcilloso. En contraposición, los suelos del Prat (P) y de Gavà (Ga) son los más arenosos (textura franco-arenosa), situados en la zona del Delta arenoso. Los suelos de Sant Boi (T1, T2 y Sal) y de Sant Joan Despí (StJD), situados en la llanura aluvial de la Vall Baixa del Llobregat, presentan texturas intermedias entre los dos grupos anteriores, con una proporción bastante equilibrada

entre arena, limo y arcilla (texturas entre franco arcillo-arenosa, franca y franco-arcillosa).

Los suelos se agrupan, según la composición fisicoquímica a nivel multivariante, en suelos de: Viladecans, Sant Boi (T1, T2, Sal) y Gavà, El Prat y Sant Joan Despí (Ga-P-StJD).

Los suelos de Viladecans tienen concentraciones de calcio y magnesio inferiores al resto y pH ligeramente más bajo. Con respecto a los de Sant Boi, los suelos de Viladecans tienen concentraciones significativamente superiores de potasio, silicio, sodio y azufre, mientras que los suelos del grupo Ga-P-StJD tienen concentraciones intermedias. Por otra parte, los suelos de Viladecans presentan valores significativamente mayores de arcilla, CIC, materia orgánica, carbono orgánico fácilmente oxidable, hierro y rubidio e inferiores en estroncio, con respecto a los del grupo Ga-P-StJD, mientras que los suelos de Sant Boi tienen valores intermedios. Los suelos de El Prat, Gavà y Sant Joan Despí se caracterizan además por tener concentraciones mayores en manganeso y estaño y ligeramente superiores en plomo y cobre.

***Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat: “Carxofa Prat”**

El análisis de componentes principales (PCA) de las concentraciones de elementos químicos minerales en diferentes partes de la planta de *Cynara scolymus* (H, N, B_Ex, B_In, Cor) permitió diferenciar químicamente las muestras en función del tejido vegetal (hoja, nervio, flor). Los elementos químicos se distribuyen entre las distintas partes en función de la movilidad en el xilema y en el floema. Entre los macronutrientes analizados (P, S, K, Mg, Ca), el fósforo es un elemento altamente móvil y se acumula mayoritariamente en los órganos más jóvenes (flor), luego hojas y en menor medida en el nervio.

Entre los micronutrientes (Fe, Zn, Mn, Zn, Cu, Cl) el zinc presenta el mismo patrón de distribución que el fósforo. El potasio es también un elemento altamente móvil, detectado sobre todo en el nervio central y con mayor concentración en la flor que en las hojas. El magnesio es bastante móvil, aunque de movilidad más lenta que los anteriores, y se distribuye de manera bastante uniforme en las tres partes analizadas. En cuanto al cobre también tiene cierto comportamiento móvil, ya que la concentración es superior en hoja y en la flor e inferior en el nervio. El calcio, azufre, silicio y estroncio se concentran sobre todo en la hoja y en el nervio de la hoja por igual y, en menor medida, en la flor. Los elementos que se concentran principalmente en las hojas son el hierro y el manganeso, dos elementos poco móviles relacionados con procesos enzimáticos y síntesis de clorofila.

Los elementos relacionados con niveles de salinidad (cloro, sodio y bromo), aunque son elementos muy móviles, se concentran principalmente en el nervio central de la hoja, después en la hoja y, por último, en el fruto. El motivo podría ser que una vía de entrada importante de estos elementos fuese a través de las hojas, pero no fue objeto del presente estudio. Por lo que respecta al plomo, elemento potencialmente tóxico (PTE's), se encuentra en concentraciones muy bajas en *Cynara scolymus* y en la mayoría de las muestras no se detectó con la técnica analítica utilizada ($<2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

El rasgo más característico de la “Carxofa Prat” (*Cynara scolymus* global) es su riqueza en calcio, con una concentración media de $4300\pm 1100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, hasta cuatro veces

superior que en alcachofas de Valencia, Benicarló y Murcia, según los resultados reportados por Mir-Marqués *et al.* (2016). La concentración en magnesio es similar entre las procedencias mencionadas, por lo que la relación Ca/Mg es superior en las del Baix Llobregat. Otro rasgo distintivo es la alta concentración de cloro, con una concentración media de $8000 \pm 1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. La concentración media de potasio es de $37000 \pm 4000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, similar a las alcachofas de Valencia y Murcia y el contenido en sodio es de $1400 \pm 600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, muy similar a las alcachofas de Benicarló y Valencia. El cobre es un microelemento esencial, cuya concentración media en alcachofas del Baix Llobregat actuales es casi el doble a las concentraciones de la década de 1980 (según datos de Humet, 1986) y a las alcachofas de Benicarló, Valencia y Murcia (según Mir-Marqués *et al.*, 2016). En cuanto a los PTE's considerados, cabe destacar que la concentración media de plomo en la parte comestible (flor) de *Cynara scolymus* del Baix Llobregat hace treinta años fue de $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Humet, 1986) y que actualmente la concentración media de las muestras del presente estudio fue inferior al nivel de detección de la técnica empleada ($< 2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Las muestras comestibles de *Cynara scolymus* (brácteas internas y corazón) se agruparon por tipo de agua de riego y los análisis de la varianza de un factor (Kruskal-Wallis) dieron diferencias significativas ($p < 0.05$) para el sodio, cobre, zinc, rubidio y plomo, y también a nivel multivariante (MANOVA) ($p < 0.0001$). Las alcachofas del Parc Agrari del Baix Llobregat muestran ciertas diferencias en la concentración de algunos elementos en función de la zona. En cuanto a macronutrientes, las muestras de Gavà y Viladecans son significativamente ($p < 0.05$) más ricas en sodio, hecho que coincide con las concentraciones más elevadas en Na^+ en las aguas de riego de estos campos (acuífero y corredora) con respecto a las de los canales CD y CI. Por otro lado, si bien para el calcio y magnesio no se detectaron diferencias significativas desde un punto de vista estadístico, se observó que las alcachofas de Viladecans son más ricas en calcio y magnesio y que las aguas de riego presentan también concentraciones superiores en estos elementos que el resto de aguas. Por lo que respecta a los micronutrientes, el cobre y zinc están en concentraciones más elevadas en muestras de alcachofa de Sant Joan Despí, las cuales fueron regadas con aguas también con concentraciones mayores en estos elementos que el resto. Para el caso de PTEs, solamente se detectó plomo en alguna muestra de Sant Joan Despí, igual que en las aguas de riego, pero a niveles muy próximos al nivel de detección que no suponen ningún peligro.

Relaciones multivariantes entre agua de riego, suelo agrícola y *Cynara scolymus*

Los modelos de regresión lineal multivariante mostraron que, bajo las condiciones analizadas, la composición química de los elementos minerales principales de la flor de *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat dependen de K^+ , Cl^- y Pb del agua y del contenido en arcilla y concentración de Cu en el suelo. En el segundo modelo se correlacionó PC1_flor con SO_4^{2-} del agua y Na del suelo.

5.3.5. CONCLUSIONES

Los análisis de las diferentes aguas de riego del Parc Agrari del Baix Llobregat muestran algunos contrastes, tanto por lo que respecta a la composición química como a la biológica. Se pueden distinguir dos grupos principales en función de la salinidad de las aguas y el contenido en iones mayoritarios. Las aguas del acuífero del Delta (Aq) y de la corredora del Delta (C), son las que presentan valores de conductividad y salinidad más elevada, respecto las aguas del Canal de la Dreta (CD) y Canal de la Infanta (CI).

Tanto las aguas del Canal de la Dreta como las del Canal de la Infanta son aguas con menor carga iónica (Na^+ , Cl^- y SO_4^{2-}) y valores de CE la mitad que los detectados en las aguas del acuífero y de la corredora. Las concentraciones de metales y metaloides analizados (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb) están muy por debajo de los valores límite admisibles según el RD1620/2007. Todas las aguas (Aq, C, CD, CI) son aptas para regar cualquier tipo de cultivo.

En cuanto a la calidad microbiológica de las aguas de riego es importante destacar que tanto el agua del acuífero, como el agua regenerada a la salida de la estación depuradora no presentan de *E.coli* ni bacteriófagos. Sin embargo sí que se ha detectado presencia de *E.coli* en el agua de la Corredora del Delta.

Las aguas procedentes del Canal de la Infanta y del Canal de Dreta son las que presentan peor calidad microbiológica. En particular el agua del Canal de la Infanta es la que presenta mayor concentración de *E.coli*, una concentración superior a la exigida a las aguas regeneradas para el uso agrícola, calidad 2.1 a del RD 1620/2007.

El análisis de componentes principales (PCA) de las concentraciones de elementos químicos minerales en diferentes partes de la planta de *Cynara scolymus* permitió diferenciar químicamente las muestras en función del tejido vegetal (hoja, nervio, flor). El aspecto a destacar es que en las hojas se acumulan principalmente Ca, S, Fe, Mn, Cu, Si y Sr. En los nervios se acumula K, Cl, Na y Br y en la flor se acumulan principalmente P y Zn.

El elemento que más se transfiere del suelo a las distintas partes de la planta de *Cynara scolymus* es el cloro, considerado un micronutriente pero que a ciertas concentraciones puede resultar tóxico para los vegetales, según su tolerancia. Sin embargo, los valores de bioacumulación (BAF) flor-suelo es entre dos y cuatro veces inferior que los BAFs entre nervio y suelo. Además, los valores BAF son muy diferentes entre muestras de distintas parcelas.

El conjunto de variables físico-químicas analizadas en las aguas de riego se correlacionaron con la composición de los suelos agrarios y el cultivo estudiado característico de la zona, la “Carxofa Prat” (*Cynara scolymus*). Los resultados del PCA_{DIM}, de las variables que representan las dimensiones principales de los tres compartimentos ambientales (agua, suelo y flor), mostraron que el agua de riego y el suelo se correlacionan aceptablemente mientras que la composición del agua de riego no influye tanto sobre la composición química de la flor de *Cynara scolymus*.

5.4. CASO DE ESTUDIO 2

ESTUDIO DE LA ZONA CRÍTICA EN UN CAMPO DE *CYNARA SCOLYMUS* REGADAO CON AGUAS REGENERADAS EN EL PARC AGRARI DEL BAIX LLOBREGAT

El riego con aguas regeneradas presenta ventajas comentadas en el capítulo 1, destacando la reducción de la explotación los recursos hídricos y el aumento de nutrientes que favorecen la fertilización del suelo. Por otro lado, puede dar lugar a efectos desfavorables, como la acumulación de ciertos elementos potencialmente contaminantes (PTEs) en el suelo, la transferencia de los mismos hacia la planta o la lixiviación hacia el medio acuífero, por lo que conviene un estudio más detallado.

En el caso de estudio 1 vimos que la composición química del agua de riego se relaciona mejor con la composición del suelo que con la flor de *Cynara scolymus*. La transferencia de elementos químicos del agua hacia el suelo es un proceso acumulativo, por lo que lo ideal sería realizar estudios a medio y largo plazo y comparar el estado transcurridos unos años desde la aplicación del agua de riego utilizada. Del mismo modo, para evaluar posibles efectos derivados del riego con aguas regeneradas sobre la composición química de la planta, un método sencillo es comparar la composición química en un momento inicial con la composición química transcurridos unos años, ya que la transferencia de elementos hacia la planta es función de la composición del suelo. Desafortunadamente, no siempre se dispone de un diagnóstico inicial de la Zona Crítica para poder comparar con el estado actual. En cualquier caso, el estudio de los diferentes compartimentos ambientales de la Zona Crítica es esencial.

En el presente caso de estudio se realizó la experimentación en el campo de Gavà, regado con agua regenerada desde hace más de 30 años, y se analizó, además del agua de riego, la composición química de los lixiviados, con el fin de evaluar posibles afecciones hacia el medio acuífero derivados del riego con aguas regeneradas.

En Gavà, destacan las hortalizas de las cuales se aprovechan sus raíces, como los rábanos y zanahorias, o bulbos (cebollas, puerros), que absorben agua por capilaridad, gracias a los suelos arenosos y proximidad del nivel freático a la superficie del terreno. La alcachofa no es un cultivo común en esta zona, justamente por el tipo de suelo arenoso, sobre el cual dificulta el arraigamiento de las raíces. Además, por su localización geográfica, durante el invierno se producen heladas que reducen la producción de alcachofa en esta zona. El estudio de alcachofas de Gavà es, por lo tanto, bastante particular.

Las raíces de las plantas juegan un papel importante y son las responsables de muchos procesos y funciones, entre los cuales se incluye el anclaje, absorción de agua y nutrientes, función de reserva y síntesis de sustancias para el crecimiento, reserva de materiales orgánicos y propagación, entre otros (Fitter, 1996).

La tomografía de resistividad eléctrica (TRE) es una técnica no destructiva que permite caracterizar el suelo y el subsuelo y determinar la profundidad de las raíces de las plantas. Algunos estudios relacionan valores de ρ del suelo con la humedad de la zona radicular (Dafonte *et al.*, 2013) y con la biomasa de las raíces (Paglis, 2013).

5.4.1. OBJETIVOS

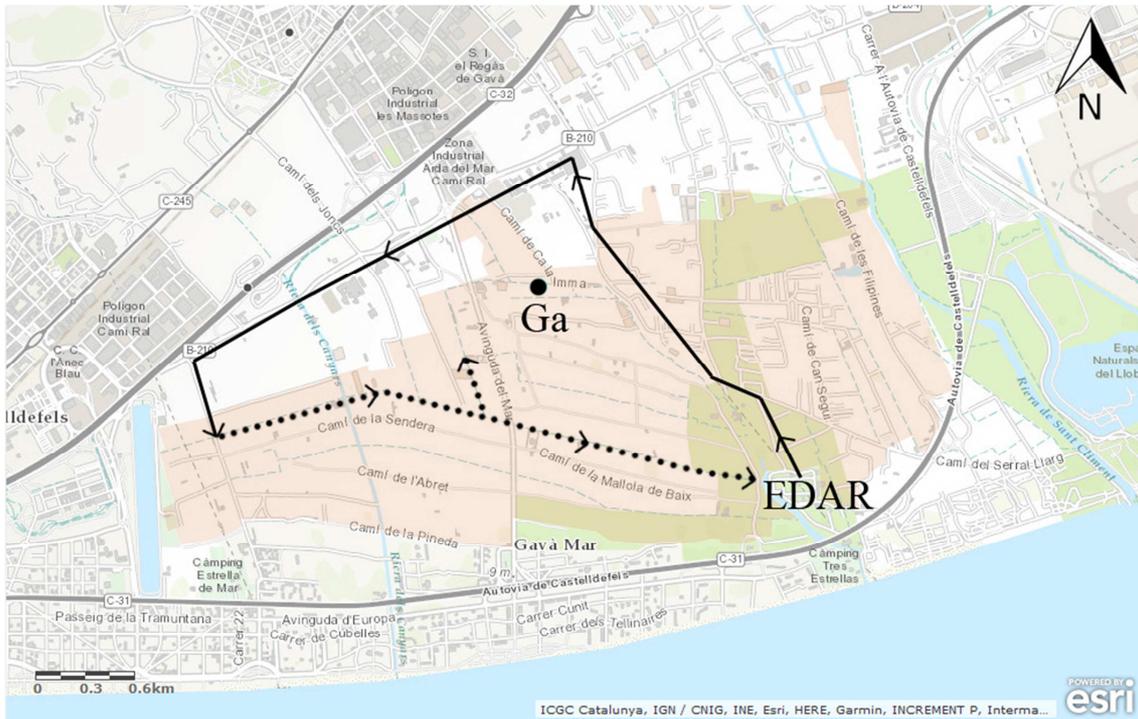
- Caracterizar el emplazamiento a partir de métodos no destructivos usando técnicas de prospección geofísica, en particular la *tomografía de resistividad eléctrica* (TRE), con el fin de distinguir niveles de profundidad con diferentes propiedades físicas, profundidad del nivel freático y alcance radicular de *Cynara scolymus*.
- Caracterizar los principales niveles de suelo de la zona desde un punto de vista químico y edafológico y establecer relaciones entre diferentes elementos químicos según su distribución en el perfil de suelo.
- Evaluar la vulnerabilidad de la Zona Crítica frente a determinados elementos (sales, metales y metaloides) presentes en el agua de riego (regenerada) comparando las variaciones de la composición química entre el agua de riego y de los lixiviados recogidos durante el período de cultivo de *Cynara scolymus*.
- Determinar la composición química de elementos minerales metálicos y no metálicos en distintas partes del vegetal *Cynara scolymus* regadas con agua regenerada.

5.4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.4.2.1. Localización y descripción de la parcela de estudio

La experimentación del presente estudio se llevó a cabo en el mismo campo de Gavà (Ga) que el caso de estudio anterior, localizado en la zona del Delta del Parc Agrari del Baix Llobregat, a unos 2.5 km de la línea de costa (Figura 5.28). El agua de riego utilizada procede del sistema de corredoras del Delta, cuyo origen principal son las aguas regeneradas de la EDAR de Gavà- Viladecans mezcladas con aguas pluviales. Las aguas regeneradas son bombeadas desde la depuradora por una canalización (segmento continuo sobre el mapa de la Figura 5.28) hasta que, en un punto, se distribuyen mediante un sistema de corredoras al descubierto (segmentos discontinuos) que, por gravedad, van bajando hacia cotas topográficas más bajas, de manera que las aguas que llegan a cada campo no son exactamente de la misma calidad a las del efluente de salida de la depuradora. Desde que el agua regenerada canalizada sale a la intemperie hasta que llega a la parcela de estudio, recorre unos 2.5 km entre los campos agrícolas de la zona.

En la Figura 5.29 se enmarca la parcela del campo de cultivo de *Cynara scolymus* objeto de estudio, indicando la ubicación de las muestras de suelo (sondeo SGa1), de las aguas de riego de la corredora, de los lixiviados de los lisímetros y de la planta de *Cynara scolymus* seleccionada para su estudio. Además, también se señala la situación y orientación de los dos perfiles de tomografía de resistividad eléctrica (TRE) realizados.



..... Agua regenerada a cielo abierto — Agua regenerada canalizada

Figura 5.28. Mapa del área regada con agua regenerada procedente de la EDAR de Gavà-Viladecans (área en color rosa pálido), indicando el recorrido de las aguas (sentido de las flechas) desde que salen de la EDAR de Gavà-Viladecans hasta la parcela experimental del campo de *Cynara scolymus* (Ga).

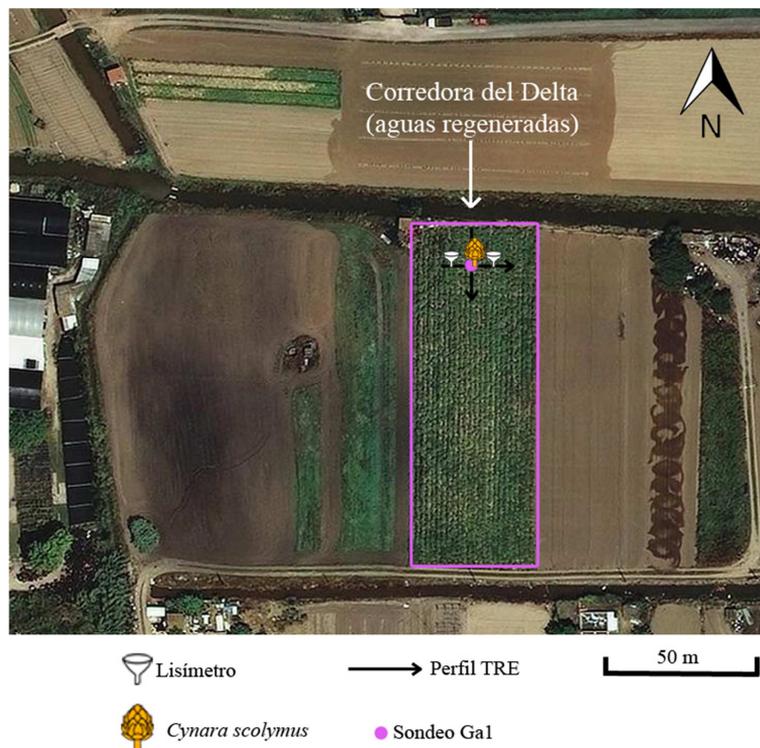


Figura 5.29. Parcela de campo de *Cynara scolymus* del campo de Gavà (Ga), indicando la ubicación de las muestras de suelo (sondeo SGa1), de las aguas de la corredora, de los lixiviados de los lisímetros y de la planta de *Cynara scolymus* seleccionada para su estudio. También se señala la situación y orientación de los dos perfiles de tomografía de resistividad eléctrica (TRE) realizados.

5.4.2.2. Caracterización geofísica del terreno mediante Tomografía de Resistividad Eléctrica (TRE)

Antes de seleccionar los puntos de muestreo se caracterizó el subsuelo del emplazamiento mediante dos perfiles de TRE perpendiculares entre sí y realizados a finales de noviembre de 2012. Se utilizó el dispositivo *Wenner-Schlumberger*, con una separación entre electrodos de 0.5 m y dos cables de 12.5 m de longitud, obteniendo una profundidad máxima de investigación de 5 m. Los fundamentos generales de esta técnica de prospección geofísica, así como el instrumental utilizado y condiciones experimentales se explicaron en el tercer capítulo de la tesis.

El primer transecto (o perfil) se realizó paralelo a la corredora, en orientación W-E (PTRE1), intercalando hileras de plantación (de unos 20 cm de altura) y caminos (zonas deprimidas), mientras que el segundo transecto (PTRE2) se dispuso siguiendo una orientación N-S, perpendicular a PTRE1, siguiendo la dirección marcada por uno de los caminos (Figura 5.30). El electrodo número 24 (E24) del primer perfil coincide con el electrodo número 7 (E7) del segundo perfil. En la intersección entre perfiles se realizó el sondeo (SGa1), se instalaron un par de lisímetros, uno a cada lado del sondeo, y se seleccionó una planta de *Cynara scolymus* para realizar el estudio conjunto y detallado en los distintos compartimentos ambientales de la Zona Crítica (Figura 5.30).



Figura 5.30. Vista del campo Gal mostrando la orientación de los dos perfiles de tomografía de resistividad eléctrica (PTRE). La fotografía fue tomada en septiembre, momento en el cual las plantas de *Cynara scolymus* se encontraban en un estado de crecimiento más inicial al de la campaña de prospección geofísica (noviembre).

5.4.2.3. Muestreo y caracterización del suelo

Se realizó un muestreo del suelo del campo en noviembre de 2012, mediante una sonda Eijkelkamp ® (tipo “hand auger”) obteniendo muestras discretas a ocho niveles de profundidad a intervalos de unos 10cm, hasta alcanzar el nivel freático (punto del sondeo señalado como SGa1 en la Figura 5.31). El transporte, la preparación de las muestras y las metodologías empleadas para los análisis de suelos se explicaron en el capítulo 3, referente a metodologías analíticas.

Los parámetros edafológicos analizados fueron los siguientes: granulometría, textura, humedad, materia orgánica (MO), pH, pH potencial, CE, N-NTK, carbono orgánico fácilmente oxidable (CO) según método de Walkley y Black (1934), iones fácilmente extractables determinados a partir de la solución extractante con acetato amónico y expresados en forma de óxidos (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) y CIC.

Se determinaron por EDXRF las concentraciones de elementos mayoritarios y algunos minoritarios (Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Br, Sr, Rb) y por ICPMS algunos elementos minoritarios, traza y ultratrazas (Ti, Pb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo,

Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg). Para los análisis por ICPMS, cada muestra de suelo se digirió por triplicado y se procedió al análisis de cada extracto.

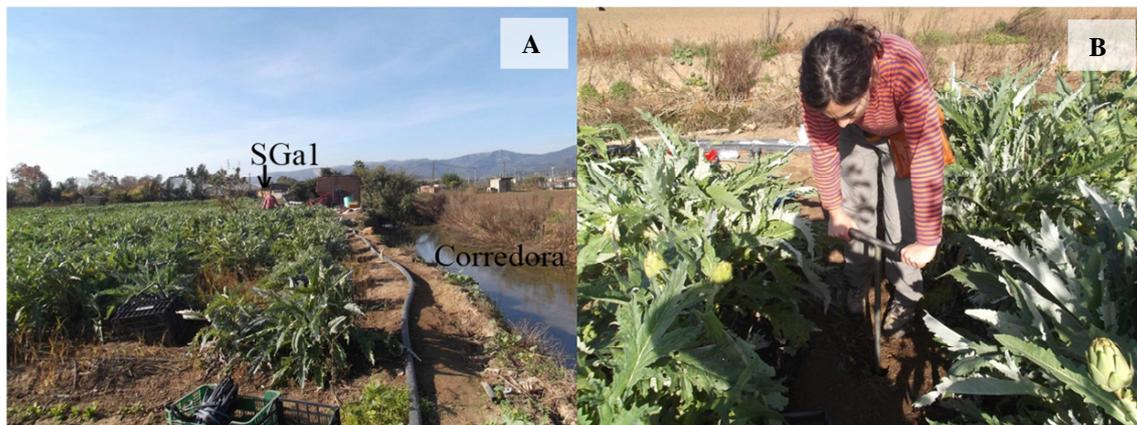


Figura 5.31. Vista general del campo de *Cynara scolymus* Ga1 y de la corredora (A) y vista detallada de la realización del sondeo junto a la planta de *Cynara scolymus* seleccionada para el estudio (B). Fotografías tomadas en noviembre de 2012.

5.4.2.4. Muestreo y análisis físico-químico de las aguas de riego y lixiviados

Durante la temporada de producción de *Cynara scolymus*, entre los meses de noviembre de 2012 y junio de 2013, se realizaron muestreos periódicos de las aguas de riego (aguas regeneradas de la corredora del Delta) y de lixiviados excedentes del riego y de la lluvia, recolectados en dos lisímetros pasivos de baja succión, de tipo *FullStop* (Figura 5.31). La recogida de muestras se efectuó siempre en los mismos puntos y del mismo modo. Posteriormente, aunque de manera menos frecuente, se continuaron analizando muestras de agua de la corredora y algunos lixiviados, con el fin de tener un mayor registro de datos para el control continuado de la calidad de las aguas.

Se efectuaron análisis físico-químicos de parámetros generales de calidad de las aguas de riego (pH, CE, SS, DQO, N-NTK, N-NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{2-}) aniones (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), cationes mayoritarios (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) y elementos minoritarios, traza y ultratrazas (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb). La preparación de muestras, metodologías y condiciones analíticas empleadas para los respectivos análisis se explicaron en el capítulo 3 de la tesis.

Montaje y funcionamiento de lisímetros pasivos de baja succión FullStop™

Los lixiviados fueron recogidos por medio de un par de lisímetros pasivos de baja succión *FullStop™*, previamente instalados (Figura 5.32). Se trata de un instrumento sencillo de bajo coste desarrollado por el Dr. Richard Stirzaker (CSIRO, Canberra, Australia) para evaluar el frente de humectación (*Wetting Front Detector, WFD*), es decir, la profundidad de penetración del agua de riego o de lluvia a través el perfil de suelo, para optimizar la cantidad de agua de riego en función del tipo de cultivo. También se ha usado para el monitoreo de algunos parámetros físico-químicos, como la CE, concentración de sales, nitratos o nutrientes (Stirzaker, 2005; Stirzaker *et. al.*, 2005).

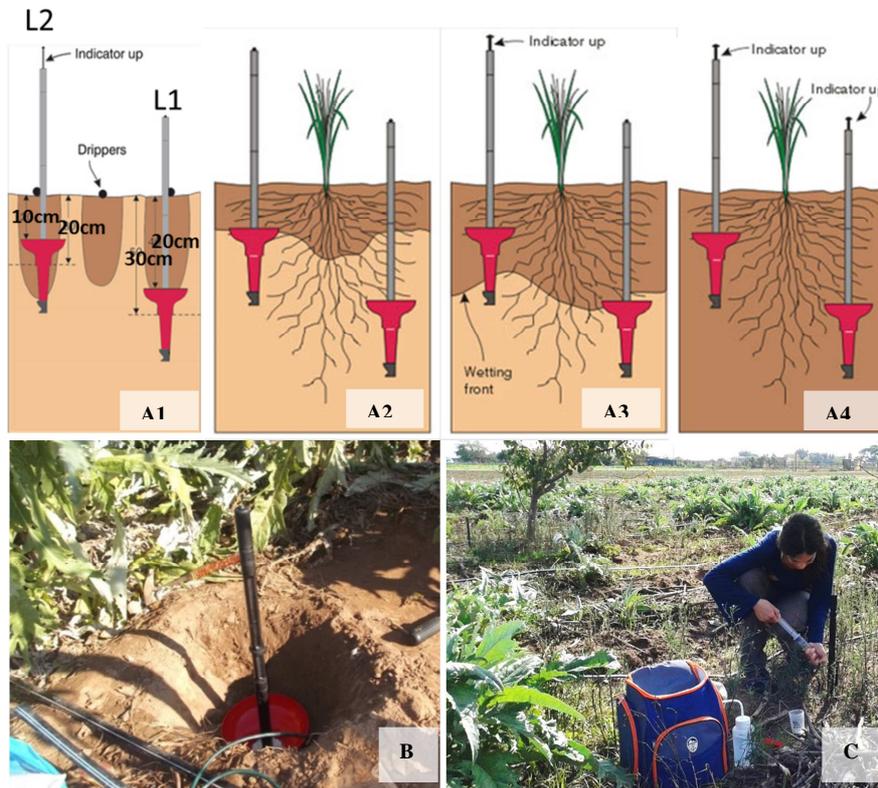


Figura 5.32. Instalación y funcionamiento de lisímetros pasivos de baja succión (*FullStop*) y extracción de la solución. A1: Profundidad de los lisímetros instalados. A2: Frente de humectación bajo; el agua sólo llega a la zona de máxima actividad radicular pero no se detecta con el lisímetro y es preciso regar. A3: Situación ideal donde el frente de humectación sobrepasa la profundidad del lisímetro superficial pero no la del profundo; el agua llega a la zona de máxima actividad radicular y además a la zona recuperable donde se encuentra el 20% de las raíces y se produce movimiento del agua por capilaridad. A4: situación de drenaje no recuperable donde el frente de humectación sobrepasa la profundidad del lisímetro profundo. B: imagen de la instalación de un lisímetro en el campo de estudio. C: Extracción mediante jeringa de la solución recogida en los lisímetros para los análisis químicos. Imágenes A1-A4 extraídas de: www.fullstop.com.au

Como se observa en la Figura 5.32, un lisímetro *FullStop* es como una especie de embudo de plástico que se entierra en el suelo, consta de un filtro en la parte inferior, un cable flexible conectado en la base que emerge en superficie para extraer la solución recogida en el lisímetro y un tubo extensible desde la base hasta la superficie, con un indicador que salta cuando el frente de humectación alcanza el detector. Normalmente se instalan por pares. El primero aproximadamente a un tercio de profundidad de la zona más activa de las raíces y el segundo aproximadamente a dos tercios de la zona activa radicular (Stirzaker, 2005).

Las raíces de *Cynara scolymus* son muy profundas, llegando a alcanzar el metro de profundidad. Por contra, el nivel freático de la zona de estudio está a pocos decímetros de profundidad, a veces inferior a 50 cm, y las raíces alcanzan profundidades inferiores al nivel freático, por lo que desde un punto de vista técnico resulta complicado instalar los dos lisímetros a la profundidad ideal ya que, para evaluar la influencia del agua de riego, el más profundo no debería alcanzar el nivel freático. Los lisímetros se instalaron próximos entre sí, adjuntos al sondeo y a la alcachofera seleccionada, la cual será objeto del sistema de estudio en la Zona Crítica. Uno de ellos se colocó a unos 30cm desde la superficie del terreno (L1) y el otro a unos 20 cm de profundidad del suelo (L2) (Figura

5.32, A1). Para el montaje se depositaron unos 5 cm de grava fina y arena gruesa de composición silícica en la base y encima se cubrieron con el mismo material de la zona de campo. Los lixiviados retenidos en los lisímetros se recogieron periódicamente, tratando de extraerlos después de cada lluvia o después de cada riego, siempre que las condiciones logísticas lo permitieran, y se analizaron los parámetros mencionados anteriormente.

5.4.2.5. Datos meteorológicos

Los factores meteorológicos influyen sobre el crecimiento de los cultivos y sobre la evolución de la composición química de los lixiviados en el suelo, en especial la frecuencia e intensidad de la lluvia. Se recopilaban datos de temperatura media y precipitación diaria acumulada durante el periodo de estudio. Puesto que el campo no disponía de estación meteorológica propia, se consideraron los datos de temperatura y pluviometría de la estación meteorológica de Viladecans (UG) del Servei Meteorològic de Catalunya (METEOCAT) (ver localización en la Figura A5.1 de anexos). Además, se instalaron dos pluviómetros sencillos en la zona de estudio para controlar la cantidad de agua de lluvia en la parcela y comparar con los datos recopilados.

5.4.2.6. Muestreo y análisis de *Cynara scolymus*

Por una parte, se recolectaron aleatoriamente algunas muestras de alcachofa (parte comestible) durante la temporada, entre los meses de marzo y mayo de 2013, para obtener la composición química elemental global de *Cynara scolymus* del campo de estudio de Gavà. Por otra parte, al final de la temporada (finales de mayo de 2013) se seleccionó la planta de *Cynara scolymus* adjunta a los lisímetros y al sondeo SGA1, para realizar un estudio detallado de la composición química elemental en diversas partes de la planta (Figura 5.33): raíz externa, (R_Ex), raíz interna (R_In), tallo (T), hoja (H), nervio principal (N) y parte comestible, constituida por las partes vegetativas asociadas a la flor (F). A su vez, la flor se separó en tres partes para ser analizadas por separado, de exterior a interior: brácteas externas (B_Ex), brácteas internas (B_In) y corazón (Cor).

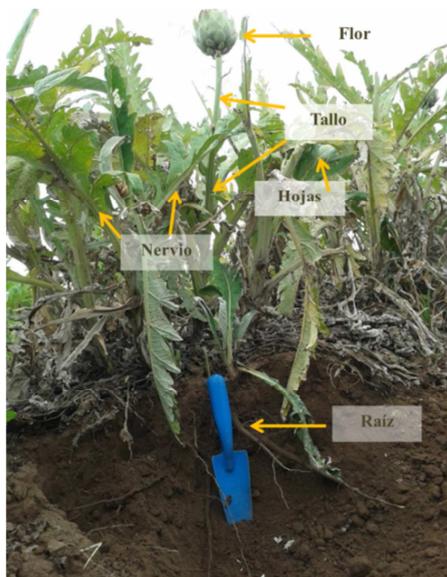


Figura 5.33. Partes de la planta *Cynara scolymus* muestreadas para su análisis.

Las muestras se lavaron con abundante agua y seguidamente con agua destilada, se congelaron en ultracongelador a -80°C , se liofilizaron y molturaron en molino de ágata y se conservaron en desecador hasta su análisis.

Se determinaron por EDXRF las concentraciones de elementos mayoritarios y algunos minoritarios (Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Br, Sr, Rb) y por ICPMS algunos elementos minoritarios, traza y ultratrazas (Ag, Sn, Sb, Ba, Hg, Ti, Pb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd). Para los análisis por ICPMS, cada muestra vegetal se digirió por triplicado y se procedió al análisis de cada extracto.

Los detalles del proceso de preparación de muestras, digestión y análisis por cada técnica se explicaron en el capítulo 3 de metodologías analíticas.

5.4.2.7. Tratamiento estadístico de los datos

Estadística descriptiva y análisis de la varianza

Los análisis de estadística descriptiva (mínimo, máximo, media, desviación estándar y mediana) y análisis de la varianza se realizaron con el programa estadístico IBM SPSS (2013). El análisis de la varianza se llevó a cabo a partir de pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis y U de Mann-Whitney a un nivel de confianza del 95% ($p=0.05$).

Análisis de componentes principales (PCA)

Parte del análisis exploratorio de datos se realizó a partir de análisis de componentes principales (PCA) para el conjunto de datos de concentraciones de elementos traza y ultratrazas de las muestras de suelo, por un lado, y de las muestras de todas las partes de *Cynara scolymus*, por otro lado, con el fin de visualizar agrupaciones entre las muestras dentro de cada compartimento ambiental. Los análisis se llevaron a cabo a partir de los datos previamente normalizados a Log_{10} y escalados mediante el programa estadístico UNSCRAMBLER 9.2 chemometric software (Camo Software AS, Oslo, Norway).

5.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.3.1. Caracterización física del terreno

Resultados de tomografía de resistividad eléctrica

Los resultados de las tomografías de resistividad eléctrica (TRE) se representan mediante secciones geoelectricas de los valores de resistividad eléctrica (ρ) (Figura 5.34), obtenidas a partir del proceso de inversión de los datos de resistividad aparente (ρ_a) adquiridos en campo, según se explicó en el capítulo 3 referente a metodologías analíticas.

Los resultados de los modelos de inversión indican que los valores de ρ calculados en este estudio presentan errores de interpolación (RMS) muy bajos (inferiores al 4%) por lo que los resultados se pueden dar por satisfactorios. Ambas secciones muestran ligeras variaciones de los valores de ρ (entre 3 y $80 \Omega \cdot \text{m}$), sobre todo en profundidad (Figura 5.34).

Verticalmente, las diferencias de ρ se observan mejor en el segundo perfil, en el cual se han marcado dos líneas con trama discontinua que dividen la sección en tres capas, según los valores de ρ . La capa más superficial, desde la superficie hasta unos 30 cm de profundidad, es la más resistiva; presenta valores de ρ que oscilan entre 30 y 80 $\Omega\cdot m$ (colores más cálidos en los perfiles) y se corresponde con la capa arable. En el primer perfil esta capa más superficial es más gruesa, ya que se debe considerar la diferencia de nivel entre hileras de montículos de plantación y surcos o caminos (unos 20 cm de altura). Por debajo de esta primera capa, hasta 1-1.5 m de profundidad (según el punto considerado) se aprecia una segunda con resistividades más bajas, entre 3 y 12 $\Omega\cdot m$. El nivel freático, determinado a partir del sondeo SGa1 realizado el mismo día que los perfiles de TRE, se sitúa en esta capa, a unos 65 cm de profundidad. Por último, los valores de ρ de la capa más profunda (desde la base de la segunda capa hasta la profundidad máxima investigación, que en este caso fue de 5m) oscilan entre 12 y 30 $\Omega\cdot m$, con valores intermedios entre las dos anteriores. De ahora en adelante, esta capa más profunda no se tendrá en cuenta en el presente trabajo, ya que el estudio se centra en la interacción agua-suelo-planta.

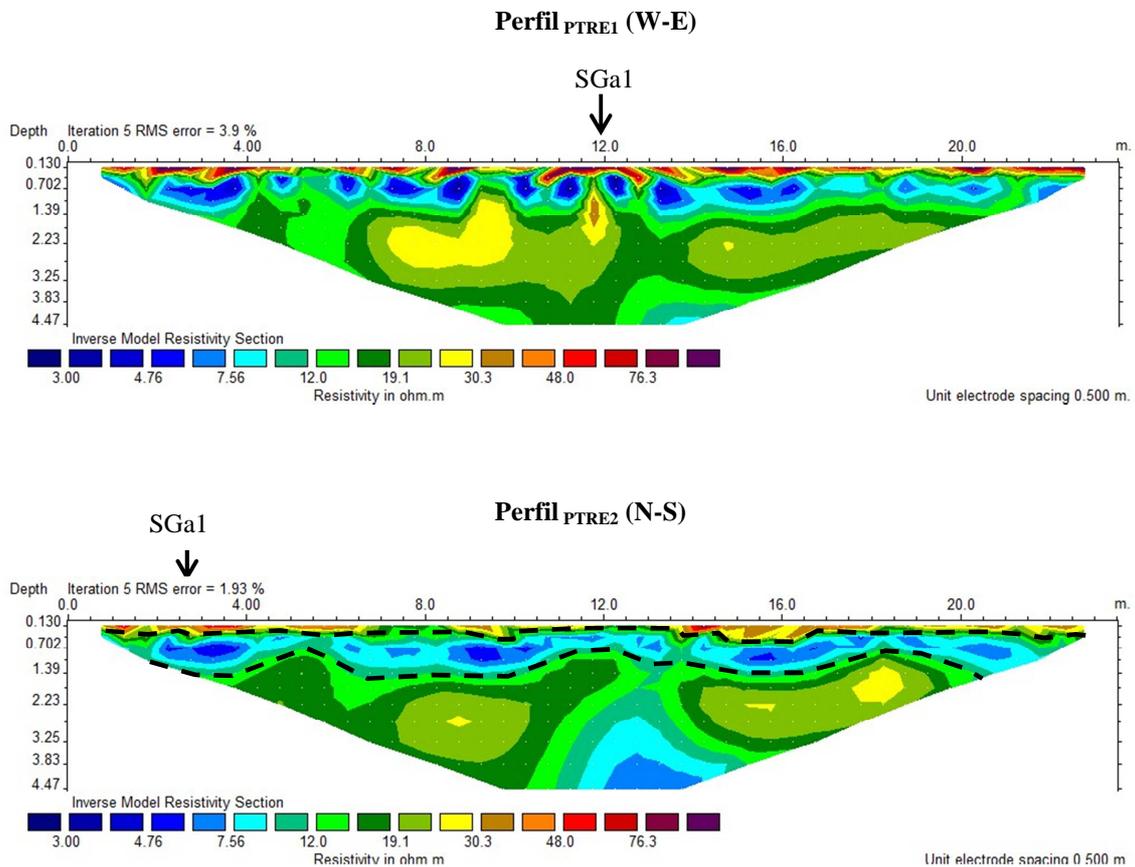


Figura 5.34. Secciones geoelectricas de los perfiles 1 y 2 de Tomografía de Resistividad Eléctrica (P_{TRE1} y P_{TRE2}) obtenidas con el programa RES2DINV por inversión mediante mínimos cuadrados. La flecha (SGa1) indica la posición del sondeo realizado.

Los valores de resistividad eléctrica varían en función de varios factores, principalmente la porosidad, el contenido en agua, la estructura, la forma de las partículas y orientación, la distribución de tamaño de las partículas, la capacidad de intercambio catiónico, la composición de cationes de la solución del suelo y la temperatura (Friedman, 2005).

Normalmente el factor textural tiene un peso importante. A grandes rasgos, se considera que a menor tamaño de partícula, menor ρ y, por lo tanto, las arcillas presentan valores de resistividad inferiores a los limos y éstos, a su vez, menores que las arenas. Las diferencias de ρ observadas entre la primera capa (30-80 $\Omega \cdot m$) y la segunda (3-12 $\Omega \cdot m$) podrían explicarse por este factor. Los resultados de las determinaciones texturales, granulométricas y otros parámetros determinados a partir de las muestras del sondeo SGa1 se presentan más adelante para contrastar esta hipótesis. Hay que tener en cuenta también la proximidad del nivel freático a la superficie, ya que un aumento en el contenido de agua o humedad del suelo provoca un descenso de los valores de ρ .

Lateralmente, las tres capas consideradas son continuas, aunque se aprecian ligeras variaciones en los valores de ρ en la parte superior (desde la superficie hasta un metro de profundidad, aproximadamente). En el primer perfil (PTRE1) se aprecia mayor variabilidad lateral que en el segundo (PTRE2), ya que su orientación es perpendicular a las hileras de plantación y surcos (Figura 5.34).

En la Figura 5.35 se detalla una parte del primer perfil (PTRE1). Se observan distribuciones concéntricas de valores más elevados de ρ (colores más cálidos: 48-80 $\Omega \cdot m$), desde la superficie hasta unos 50 cm de profundidad, cogiendo como nivel de referencia (0 m) la superficie de los montículos de la plantación. Los niveles elevados de ρ corresponden a zonas de asentamiento de las raíces de *Cynara scolymus*.

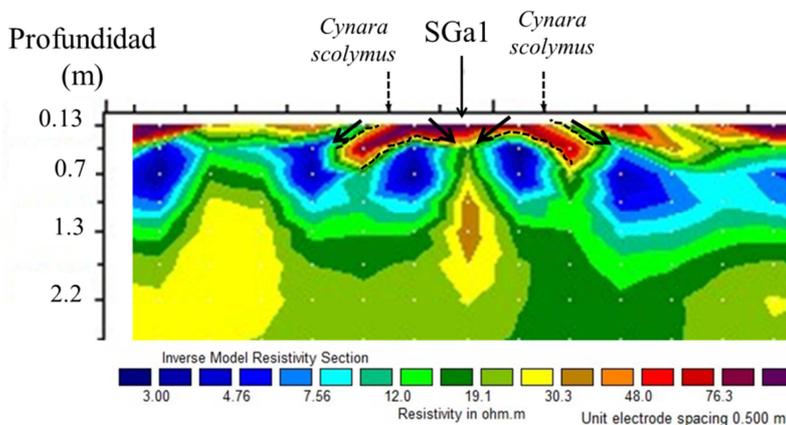


Figura 5.35. Detalle de la sección geoelectrica del perfil PTRE1. La flecha (SGa1) indica la posición del sondeo realizado y las flechas con trama discontinua la posición de las plantas de *Cynara scolymus*.

Varios autores que estudiaron la relación entre valores de ρ en zonas de mayor densidad de raíces obtuvieron resultados similares. Paglis (2013) estudió la relación entre densidad de masa de raíces de *Coffea arabica L.* y valores de ρ y Amato *et al.* (2008) realizaron un estudio similar con raíces de *Alnus glutinosa (L.)*. En ambos trabajos los autores concluyen que la capa que contiene la mayor densidad de raíces de se correlaciona con valores superiores de ρ (entre 0 y 30 cm de profundidad). Además, otros autores observaron que los valores de ρ registrados en las capas más superficiales, donde se sitúan las raíces y se produce mayor evapotranspiración, aumentaban de valor en situaciones de estrés hídrico, es decir, en momentos de mayor absorción de agua por las raíces de las plantas, reflejando variaciones de humedad espacio-temporal (Brillante *et al.*, 2015; Hagrey, 2007; Werban *et al.*, 2005; Werban *et al.*, 2008).

La sección geoelectrica de la Figura 5.35 muestra, además, valores inferiores de ρ (colores azulados: 3-12 $\Omega\cdot m$) por debajo de las raíces y a ambos lados de cada montículo. La disminución de los valores de ρ se puede asociar a un incremento en el contenido de agua o humedad del suelo. Esto coincide, por un lado, con las zonas de pendiente de los montículos, que favorecen el flujo del agua de riego o de lluvia, incrementando así el contenido de agua en el suelo. En la figura 5.35 se indica el sentido de flujo de agua preferente con flechas en trama continua. Por otro lado, también se observan distribuciones concéntricas de valores inferiores de ρ desde zonas superficiales, que posiblemente coincide con la posición de los goteros de riego y se interpreta como el avance del frente de humectación.

La interpretación propuesta estaría de acuerdo con las observaciones señaladas en el trabajo de Dafonte *et al.* (2013), en el que identifican en sus resultados los bulbos húmedos de los goteros como zonas con menor ρ , que corresponde con un mayor contenido de agua en el suelo.

Textura

Según la determinación textural de las muestras de suelo a lo largo del perfil, se diferencian tres capas en profundidad (Tabla 5.29). La primera capa incluye las muestras de los niveles más superficiales (entre 0 y 30 cm de profundidad); contienen un 80% de arena, 10% de limo y 10% de arcilla, que según el criterio de clasificación del *U.S. Department of Agriculture (USDA, 1975)* corresponde a una textura franco arenosa. Según Porta *et al.* (1986), un suelo de esta textura tiene una permeabilidad media. Las muestras de niveles subyacentes (entre los 30 y 70 cm de profundidad) se caracterizan por tener textura franco arcillo arenosa, con un 51% de arena, 15% de limo y 34% de arcilla. Por último, el nivel más profundo muestreado (que pertenece a nivel acuífero) tiene textura franco arenosa, con una proporción de arena, limo y arcilla igual que la capa superficial.

El límite entre la primera y la segunda capa coincide con los resultados de las TRE, ya que los materiales de fracción de partícula más gruesa tienen valores de ρ superiores a los materiales más finos.

Tabla 5.29. Resultados de la Textura de las muestras de suelo del sondeo SGa1

Muestra	Profundidad (cm)	Textura (Bouyocous)			Clasificación USDA (1975)
		arena (%)	limo (%)	arcilla (%)	
Ga_1	0-10	80	10	10	Franco arenosa
Ga_2	10-20	80	10	10	
Ga_3	20-30	78	10	12	
Ga_4	30-40	54	16	30	Franco Arcillo arenosa
Ga_5	40-50	50	18	32	
Ga_6	50-60	52	12	36	Franco arenosa
Ga_7	60-70	52	12	36	
Ga_8	70-80	80	8	12	Franco arenosa

Por sus propiedades texturales, la capa más superficial, que contiene mayor porcentaje de arena, facilitará el drenaje, la aireación y el calentamiento del suelo y disminuirá el almacenamiento de agua y nutrientes con respecto a la capa subyacente.

Granulometría

En referencia a la distribución del tamaño de partícula de la fracción arena, en todas las muestras predominan las arenas finas (tamaño de partícula inferior a 0.5 mm) y no se observan variaciones importantes a lo largo del perfil de suelo, tal y como muestran las curvas granulométricas representadas en la Figura 5.36. Entrando más en detalle, entre los 10 cm y 60 cm de profundidad, el tamaño de partícula es ligeramente más grueso que las arenas del nivel superficial (0-10 cm) y que los inferiores (60-80 cm).

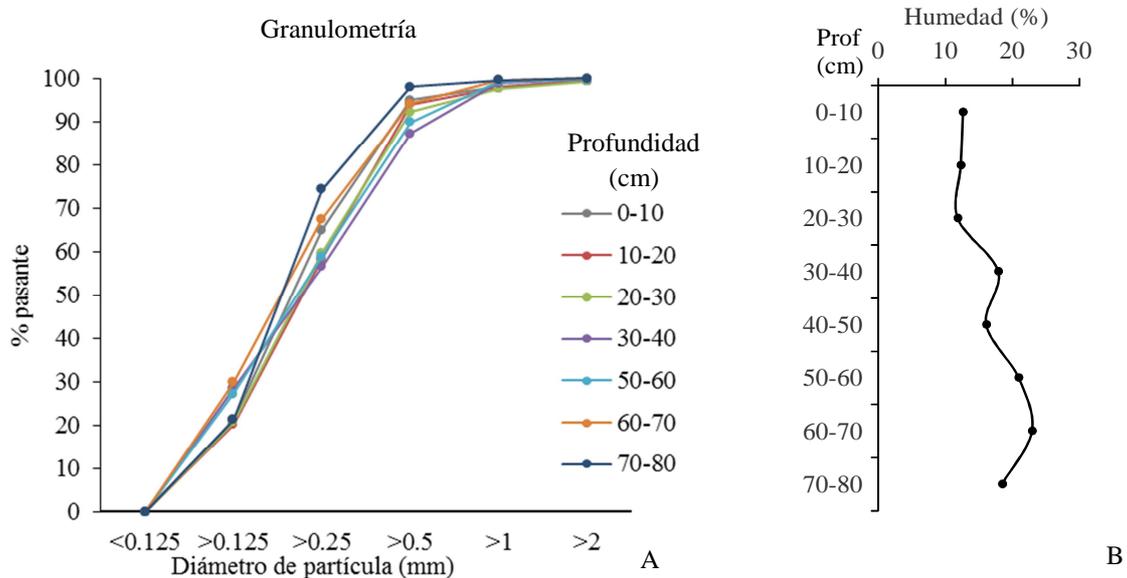


Figura 5.36. Granulometría y humedad del suelo en profundidad de las muestras del sondeo SGa1

Humedad del suelo

Según los resultados obtenidos, la humedad varía lo largo del perfil del sondeo SGa1, de acuerdo con la determinación textural e interpretación de los perfiles de TRE (Figura 5.36 B). A rasgos generales, la primera capa de suelo (entre 0 y 30 cm de profundidad), que es más arenosa y con mayor ρ , contiene menor porcentaje de humedad que la capa inferior (entre 30 y 70 cm de profundidad), que tiene una textura más fina y menor ρ .

5.4.3.2. Caracterización química y edafológica del suelo

En este apartado se reportan los resultados de los análisis químicos y edafológicos del suelo mediante muestras discretas cada 10 cm de profundidad, tratando de agrupar las variaciones en profundidad con el apoyo proporcionado por la información obtenida a partir de los resultados de los perfiles de TRE y textura.

Caracterización edafológica básica

Además de la textura y granulometría, se determinaron otros parámetros edafológicos básicos, relacionados con la calidad agronómica y fertilidad del suelo, como el pH, la conductividad eléctrica (CE), la capacidad de cambio catiónico (CIC), materia orgánica (MO), elementos como el carbono (expresado en forma de C orgánico fácilmente oxidable), nitrógeno (N-NTK) y disponibilidad de nutrientes esenciales para el crecimiento de la plantas, como sodio, potasio, calcio y magnesio (expresados como Na_2O , K_2O , CaO , MgO fácilmente extractables).

El pH medio del suelo es de 8 y el pH potencial de alrededor de 7.4 (Tabla 5.30) y se mantiene bastante constante a lo largo del perfil de suelo. Tal y como se vio en el capítulo 1, según el criterio del *U.S. Department of Agriculture* (USDA, 1975) un suelo con pH comprendido entre 7.8 y 8.5 se considera moderadamente básico. Según Saña *et al.* (1996) y otros autores, valores de pH superiores a 7.4 y puede comportar ligeros problemas en la absorción de nutrientes e inmovilización de algunos elementos.

Las muestras del suelo analizadas contienen un 2.3% de materia orgánica en los primeros 50 cm de suelo (Tabla 5.30). Según el criterio de Cros *et al.* (1983), el cual no tiene en cuenta otros factores edáficos, es un suelo con un contenido en materia orgánica normal. Según Fuentes (1999) para suelos con pH entre 5.8 y 8.3 y un contenido en arcilla entre 10 y 30%, valores de materia orgánica entre 1.75 y 2.5 % es normal y para suelos dentro del mismo rango de pH con un contenido en arcilla superior al 30%, valores en materia orgánica entre 2 y 2.5% se considera pobre (nivel D) y entre 2.5 y 3.5% normal (nivel E) (Tabla 5.30).

Tabla 5.30. Parámetros edafológicos de las muestras de suelo SGa1

Muestra	Profundidad (cm)	pH	pH potencial	CE _{1:5} (dS·m ⁻¹)	CIC (meq/100g)	C (%)	MO (%)
Ga_1A	0-10	8	7,3	0.17	7.1	0.78	2.2
Ga_1B	10-20	8	7,2	0.15	7.4	0.72	2.3
Ga_1C	20-30	8	7.2	0.19	7.9	0.70	1.8
Ga_1D	30-40	8.3	7.3	0.30	8.0	0.43	2.1
Ga_1E	40-50	8.1	7.3	0.37	nd	0.47	3.2
Ga_1F	50-60	8.1	7.2	0.48	nd	nd	nd
Ga_1G	60-70	7.9	7.6	0.63	nd	nd	nd
Ga_1H	70-80	7.7	7.6	0.48	nd	nd	nd
Promedio	0-80	8.0	7.4	0.35	7.6	0.62	2.3
SD	0-80	0.2	0.2	0.18	0.4	0.16	0.5

CE_{1:5} : conductividad eléctrica en el extracto suelo/agua destilada en la proporción 1:5

C: carbono orgánico fácilmente oxidable (determinado por el método de Walkley Black); MO: materia orgánica (determinada por calcinación a 560°C).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es baja y poco variable (Tabla 5.30) para el intervalo analizado (desde 7.4 meq/100 g en superficie hasta 8.0 meq/100 g a 40 cm de profundidad). No se pueden relacionar los valores de CIC con el porcentaje de arcilla ni tipo de arcilla por falta de datos.

La conductividad eléctrica aumenta en profundidad, desde un valor medio de 0.17 dS·m⁻¹ en los tres niveles superiores (de 0 a 30 cm de profundidad), 0.30 dS·m⁻¹ entre 30 y 40 cm de profundidad y valores crecientes entre 0.35 y 0.65 entre los 40 y 70 cm de profundidad (Tabla 5.30 y Figura 5.37). Según el criterio de Cros *et al.* (1983), visto en el capítulo 1, valores de CE entre 0.35 y 0.65 dS·m⁻¹ (en el extracto suelo/agua destilada en la proporción 1:5) se consideran suelos ligeramente salinos.

En la Figura 5.37 se representan las curvas de variación en profundidad de la concentración de nitrógeno (N-NTK), de carbono orgánico fácilmente oxidable (C), de la fracción fácilmente extractable de sodio, potasio, calcio y magnesio (expresados en forma de óxidos) y de la conductividad eléctrica (CE). Por un lado, el nitrógeno, carbono y potasio fácilmente extractable tienden a disminuir en profundidad, ya que, junto al fósforo (no determinado), son los nutrientes principales de las plantas. Por otro lado, la concentración de calcio y magnesio fácilmente extractables aumentan a partir de los 30 cm de profundidad. La primera capa (entre 0 y 30 cm de profundidad) tiene

menor concentración en los dos elementos con respecto a la capa subyacente. El calcio extractable aumenta sobre todo entre los 30 y 40 cm de profundidad y la concentración máxima de magnesio se encuentra entre los 60 y 70 cm de profundidad.

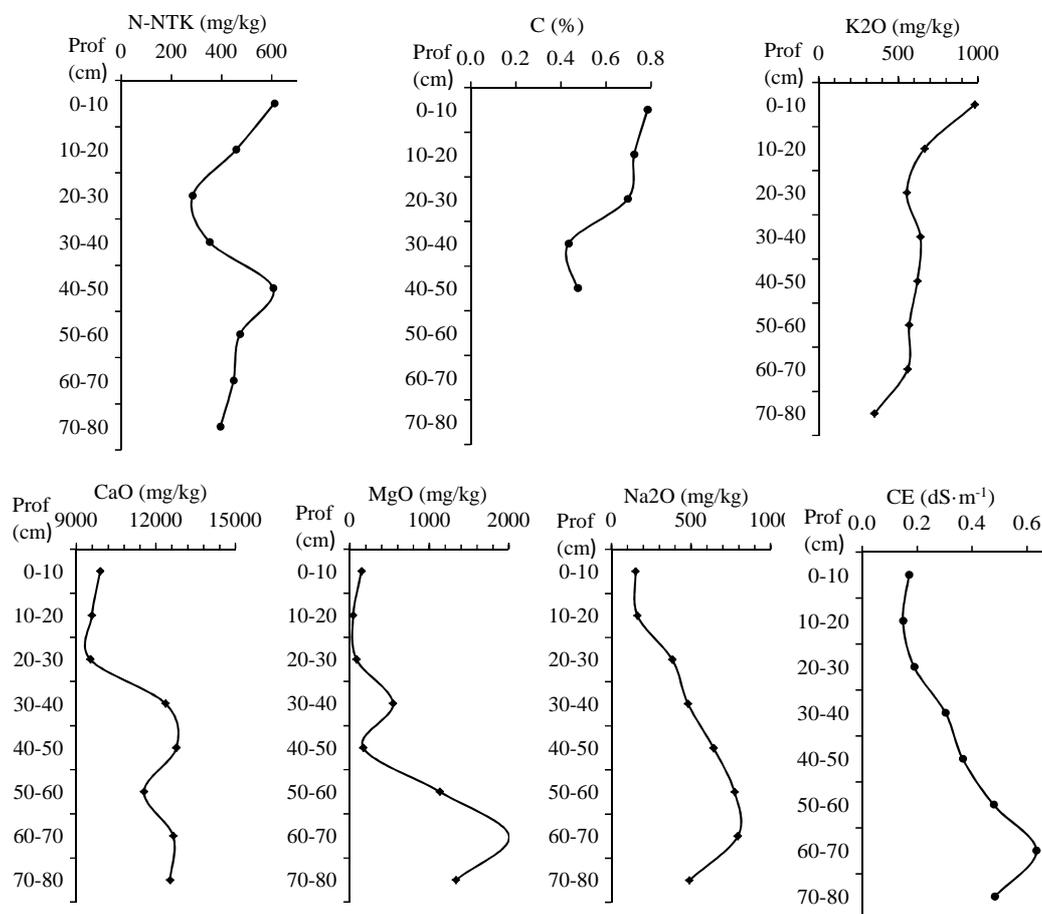


Figura 5.37. Distribución en profundidad del contenido de nitrógeno total Kjeldhal (N-NTK), carbono orgánico fácilmente oxidable (C) y cationes fácilmente extractables (K₂O, CaO, MgO, Na₂O), de las muestras del sondeo SGA1.

Por último, la concentración de sodio fácilmente extractable aumenta progresivamente a lo largo del perfil y disminuye en el último nivel (entre 70 y 80 cm de profundidad). Su distribución en profundidad se correlaciona muy bien con la conductividad eléctrica (CE) y con la concentración de cloro (Figura 5.39), parámetros relacionados con la salinidad.

Elementos mayoritarios y minoritarios en el perfil de suelo

Los elementos mayoritarios y minoritarios se determinaron por EDXRF en las muestras del sondeo SGA1 en muestra total (tamaño de partícula inferior a 2 mm de diámetro) y se representan a partir de curvas de variación de concentración en profundidad.

En la Figura 5.38 se muestran los elementos con mayor concentración en la primera capa (entre 0 y 30 cm de profundidad) con respecto a niveles subyacentes.

El silicio (Si) es el elemento mayoritario en el suelo. La concentración media en la primera capa del perfil (entre 0 y 30 cm de profundidad) es de 22% y desde los 30cm

hasta los 70cm disminuye a lo largo del perfil hasta un 17% (Figura 5.38). Es un elemento que marca las variaciones litológicas principales y se correlaciona con los resultados de la TRE y de la textura del suelo.

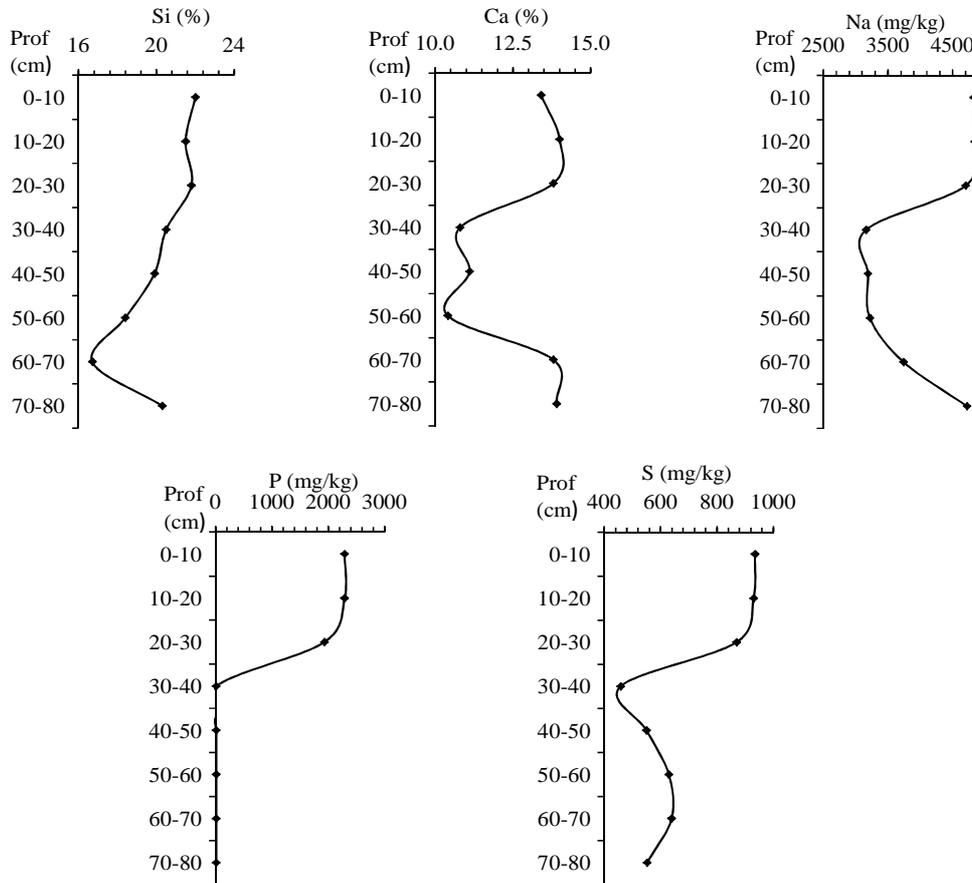


Figura 5.38. Distribución en profundidad del contenido de elementos mayoritarios y minoritarios en el perfil de suelo, cuyas concentraciones son superiores en niveles superficiales del suelo (0-30 cm de profundidad),

El calcio (Ca) es el segundo elemento mayoritario y la diferencia en la concentración de Ca total entre la primera capa y la subyacente es mucho más marcada que para el silicio. El sodio (Na), fósforo (P) y azufre (S) son también elementos mayoritarios del suelo pero en menor concentración que el silicio y el calcio. Los tres elementos muestran un patrón similar, con mayor concentración en la capa superior (entre 0 y 30 cm de profundidad). Se destaca que a partir de los 30 cm de profundidad hacia abajo, no se detectó P con la técnica utilizada ($< 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y que la concentración de sodio, si bien disminuye a los 30 cm de profundidad, aumenta de nuevo a partir de los 60-70 cm, coincidiendo con la profundidad del nivel freático.

En la Figura 5.39 se muestran aquellos elementos con menor concentración en la primera capa o con baja variación a lo largo del perfil. El hierro (Fe) y el potasio (K) son elementos mayoritarios en el suelo y la concentración máxima se sitúa entre los 40 y 50 cm de profundidad. La concentración de magnesio (Mg) es constante a lo largo del perfil.

La concentración media de cloro (Cl) es de $750\pm 50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ hasta los 50 cm de profundidad, nivel a partir del cual la concentración aumenta progresivamente hasta

alcanzar $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a los 70-80cm de profundidad. El perfil de concentración de Cl se correlaciona muy bien con la CE (Figura 5.39 y 5.37), indicador de la salinidad del suelo.

En cuanto a elementos minoritarios, la variación de rubidio (Rb) en profundidad sigue el mismo patrón que el hierro (Fe) y el potasio (K). La concentración de manganeso (Mn), estroncio (Sr) y bromo (Br) es bastante constante a lo largo del perfil, aunque la concentración máxima para el Sr y Br se da entre los 60 y 70 cm de profundidad.

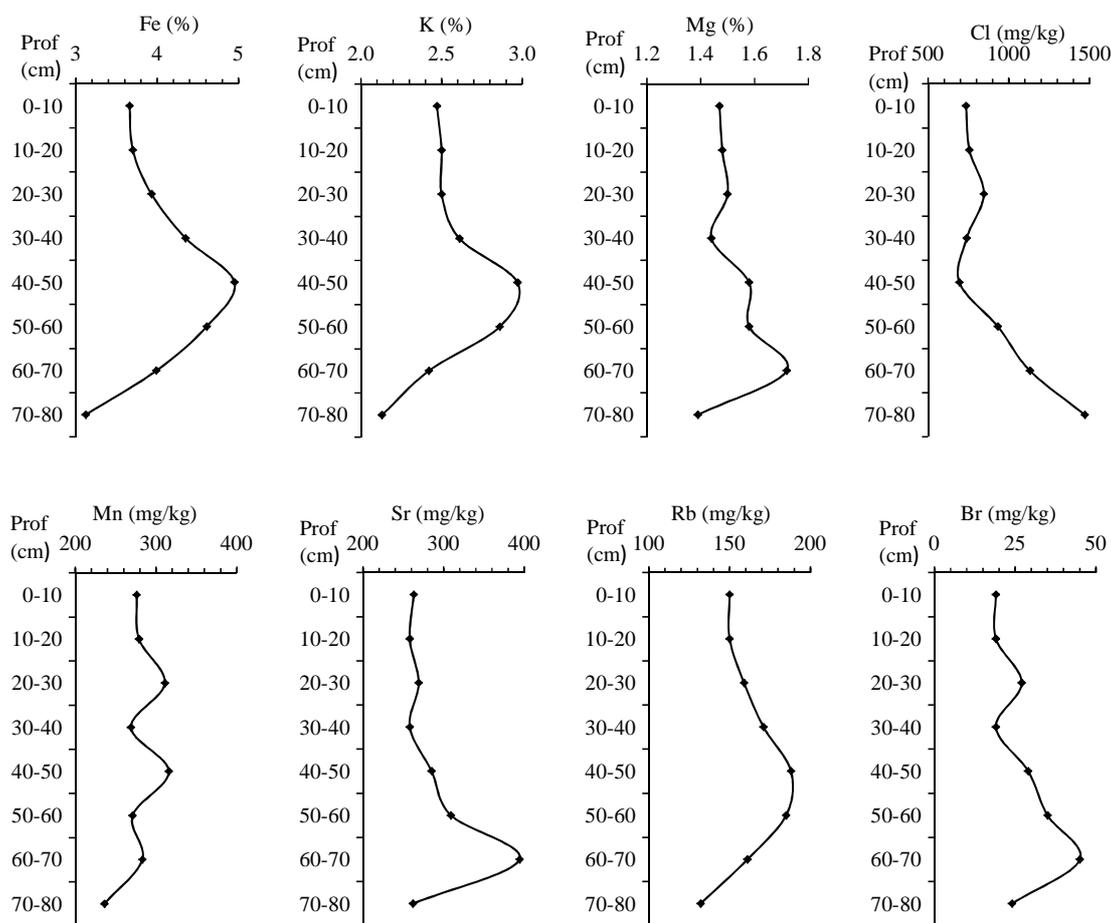


Figura 5.39. Distribución en profundidad del contenido de elementos mayoritarios y minoritarios en el perfil de suelo, cuyas concentraciones son superiores en la segunda capa (30-70 cm de profundidad).

Elementos traza y ultratrazo en el perfil de suelo

Los elementos traza y ultratrazo del suelo corresponden a metales y metaloides. Las concentraciones de estos elementos se representan mediante gráficos de distribución de la concentración en profundidad (Figuras 5.40-5.42). Las muestras de suelo de cada nivel se digirieron por triplicado y se determinó la concentración en cada extracto por ICPMS. Las barras en los gráficos indican el valor promedio de concentración ($n=3$) y las líneas de cada barra la desviación estándar (SD). Se observa una diferenciación en dos capas, que coincide con la interpretación de los perfiles de TRE y con los resultados de la textura y otros parámetros edafológicos vistos recientemente.

La primera capa (0-30 cm de profundidad) es más rica en los siguientes elementos (en orden decreciente de concentración): zinc (Zn), presente en concentraciones minoritarias; plomo (Pb), cobre (Cu) y estaño (Sn) en concentraciones traza (<100 mg kg⁻¹). En concentraciones del orden de las ultratrazas (<1 mg·kg⁻¹) se encuentra el mercurio (Hg) el cadmio (Cd) (Figura 5.40). La plata también forma parte de este grupo en concentraciones muy bajas (concentración máxima Ag <0.4 mg·kg⁻¹).

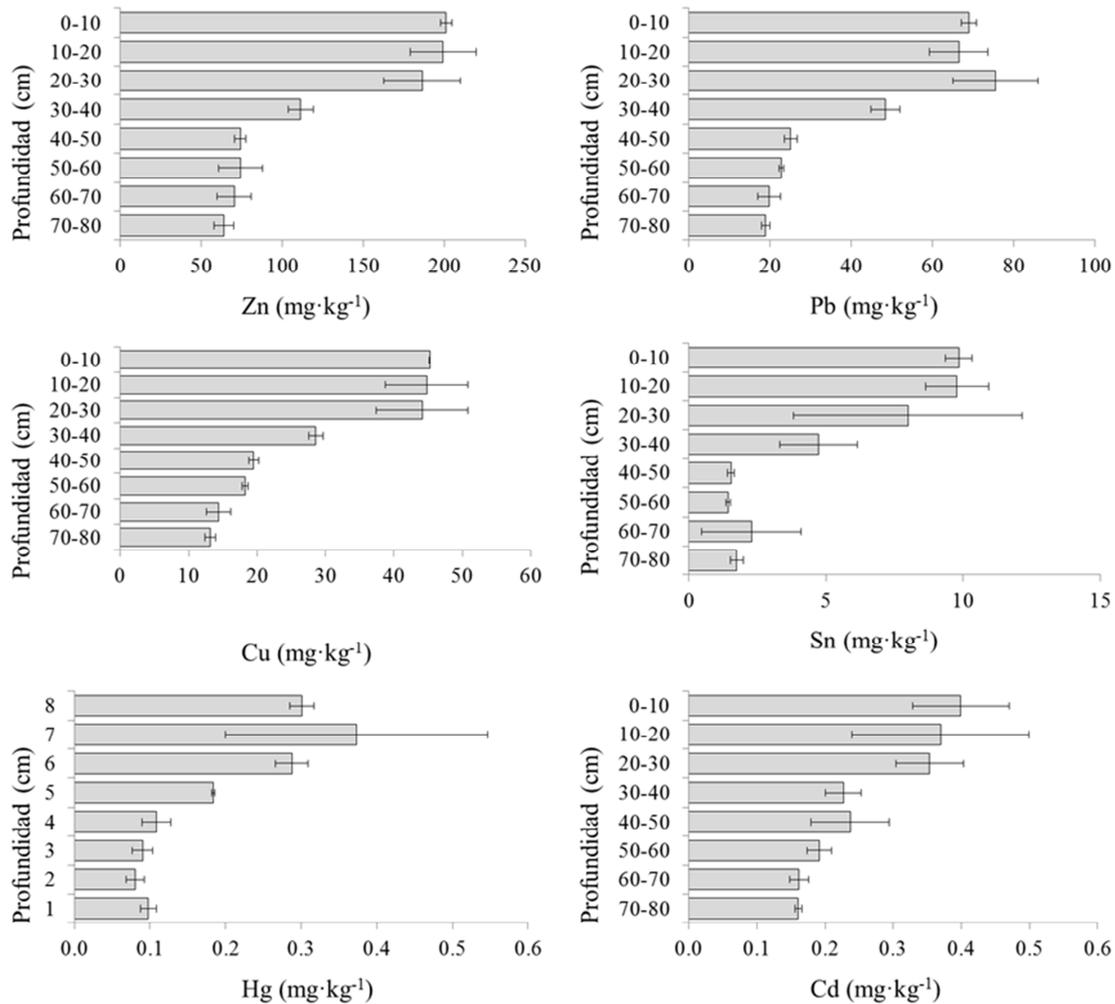


Figura 5.40. Distribución en profundidad del contenido de metales y metaloides en el perfil de suelo, cuyas concentraciones son superiores en niveles superficiales del suelo (0-30 cm de profundidad).

La segunda capa (entre 30 y 70 cm de profundidad), la cual contiene mayor concentración de arcillas, es más rica en: bario (Ba) (en concentraciones entre minoritario y traza); vanadio (V), arsénico (As) y cobalto (Co), en concentraciones de traza (<100 mg·kg⁻¹); molibdeno (Mo) y selenio (Se) del orden de las ultratrazas (<1 mg·kg⁻¹) (Figura 5.41).

Por último, la concentración de cromo (Cr) y níquel (Ni) disminuye en profundidad, pero la diferenciación entre las dos capas mencionadas no es muy marcada. Por otro lado, las concentraciones de titanio (Ti) y antimonio (Sb) se mantienen bastante constantes a lo largo del perfil de suelo (Figura 5.42).

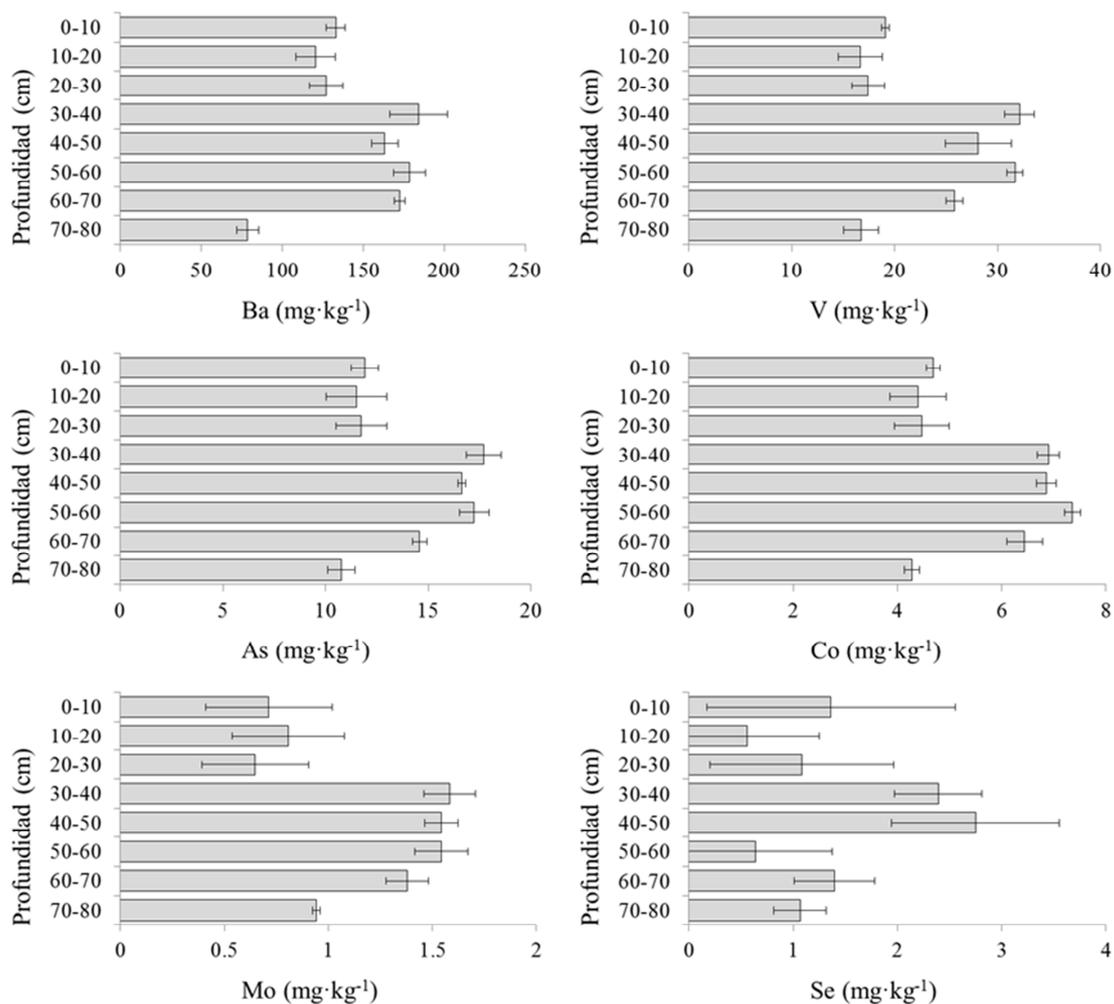


Figura 5.40. Distribución en profundidad del contenido de metales y metaloides en el perfil de suelo, cuyas concentraciones son superiores en la segunda capa (entre 30 y 70 cm de profundidad).

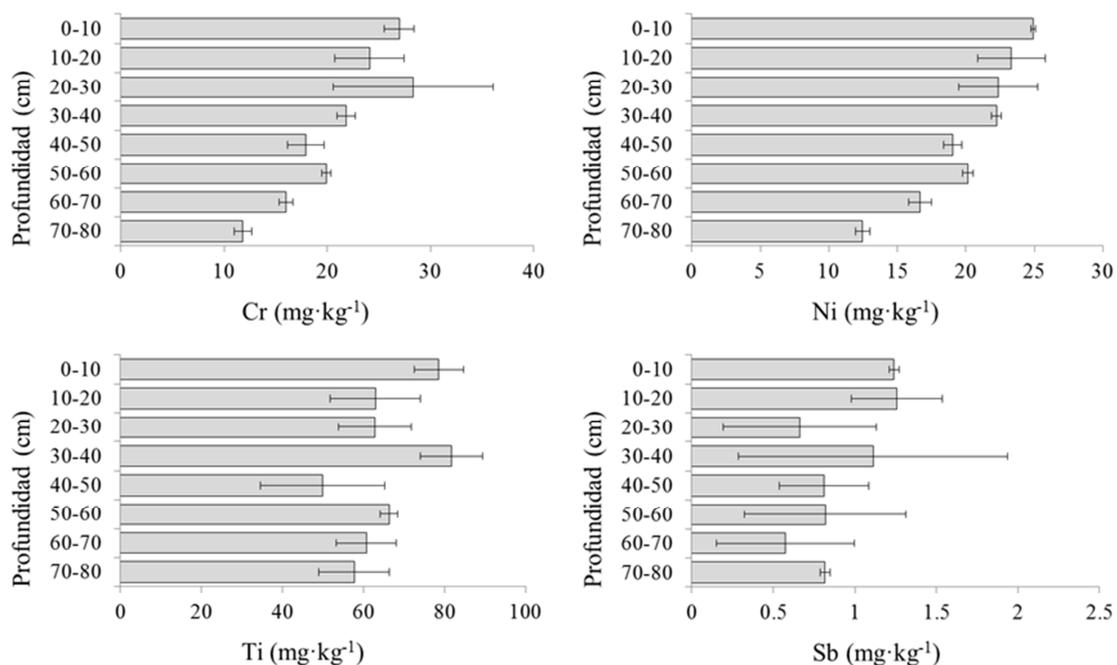


Figura 5.42. Distribución en profundidad del contenido de metales y metaloides en el perfil de suelo, mostrando aquellos elementos poco variables a lo largo del perfil.

Análisis de componentes principales de los suelos

Los elementos traza y ultratracea más significativos incluidos finalmente en el análisis de componentes principales (PCA) de las muestras de suelo fueron: Mo, Sn, Hg, Pb, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se y Cd.

Los resultados del análisis de PCA mostraron que la primera componente (PC1) recoge un 59% del total de la varianza y la segunda componente (PC2) un 24%. En la Figura 5.43 se representa el diagrama de dispersión en el espacio PC1-PC2 de las muestras analizadas (en azul) y las variables incluidas (en rojo).

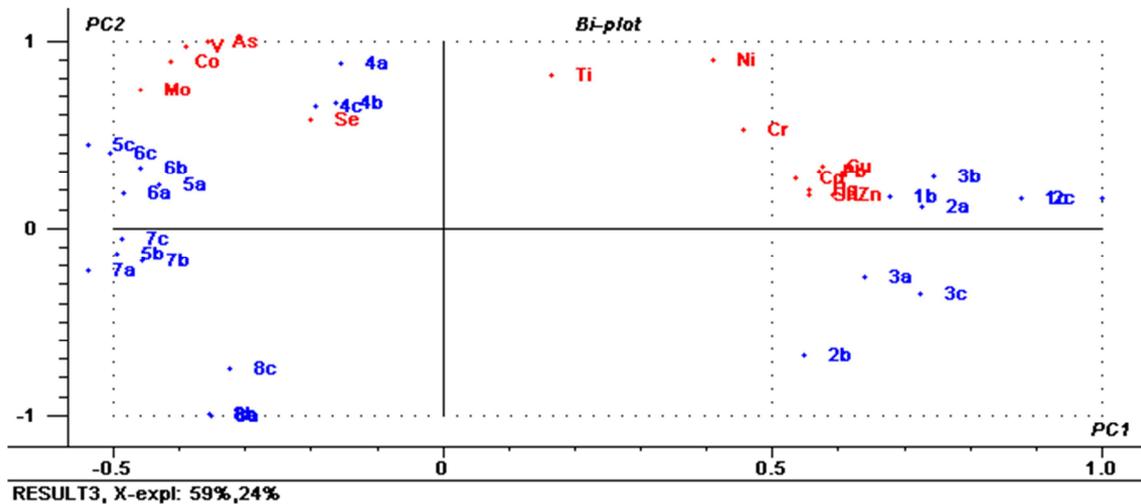


Figura 5.43. Representación de las muestras respecto a las dos primeras componentes, PC1 y PC2, que recogen un 59% y un 24% de la varianza, respectivamente. Los puntos del gráfico de dispersión PC1-PC2 en color azul representan las muestras de suelo y los puntos en color rojo las variables analizadas.

Como se observa en la Figura 5.43, se diferencian dos grupos de muestras respecto al eje de abscisas, el cual representa la componente de mayor varianza (PC1).

Por un lado, para $PC1 > 0$, se agrupan las muestras de los tres primeros niveles (1-3), que corresponden a la primera capa de suelo (0-30 cm de profundidad), junto a las siguientes variables: Sn, Hg, Pb, Cr, Cu, Zn y Cd. Los resultados concuerdan con las concentraciones de elementos en profundidad representadas en la Figura 5.40, confirmando que las muestras de suelo de esta capa son ricas en los elementos mencionados.

Por otro lado, para $PC1 < 0$, se agrupan las muestras de los niveles inferiores (4-8), que corresponden a la segunda capa del suelo (30-80 cm de profundidad), junto a las siguientes variables: Mo, V, Co, As, Se. Estos elementos se concentran en la región de $PC2 > 0$, igual que las muestras 4-7. En cambio, las muestras del nivel más profundo (8) se concentran en la región $PC2 < 0$. Los niveles de suelo más ricos en Mo, V, Co, As, son del 4 al 7 (entre 30 y 70 cm de profundidad). Los resultados concuerdan con los resultados representados en la Figura 5.41.

Por último, el Ti, Ni no se asocian con ninguno de los grupos del PCA, ya que las concentraciones de estos elementos se distribuyen de manera bastante uniforme en todas las profundidades de suelo.

Análisis de la varianza de los elementos químicos entre las capas del suelo

Para confirmar las diferencias observadas en las concentraciones de los elementos químicos entre la capa superficial de suelo (0-30 cm de profundidad) y la capa subyacente (30-70 cm), se realizaron pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis con un nivel de confianza al 95% ($p < 0.05$), entre la concentración de cada elemento en las muestras de la primera capa y de la segunda. Los resultados se muestran en la Tabla 5.31.

Comparativa de resultados con los Niveles Genéricos de Referencia (NGR)

Los resultados obtenidos de las concentraciones de metales y metaloides entre la superficie del suelo y los 50 cm de profundidad se pueden comparar con los niveles de fondo (NF) y los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) de Catalunya proporcionados por la Agència de Residus de Catalunya (ARC) (Tabla 5.32).

Tabla 5.31. Concentración media de los elementos químicos analizados en la capa superficial (0-30cm de profundidad) y subyacente (30-70 cm) del sondeo SGA1 mostrando las diferencias significativas de concentración de cada elemento entre ambas capas de la prueba ANOVA de Kruskal-Wallis ($p < 0.05$)

Profundidad Elemento	0-30 cm		30-70 cm	
	Media	SD	Media	SD
<i>Elementos analizados por EDXRF</i>				
Na*	4790	80	3300	300
Si*	217700	2500	189000	17000
P*	2200	200	<20	-
S*	910	40	570	80
Cl	780	60	900	200
K	24900	200	27200	2500
Ca*	137000	3000	115000	15000
Br	22	5	30	10
Rb*	153	5	180	10
Mg	14800	200	16000	1000
Mn	290	20	290	20
Fe*	32600	1500	40000	4000
Sr	263	6	310	60
<i>Elementos analizados por ICPMS</i>				
Ti	67	11	65	14
V*	18	2	29	3
Cr total	26	5	19	2
Co*	4.5	0.4	6.9	0.4
Ni	23	2	20	2
Cu*	45	5	20	6
Zn*	195	18	83	19
As*	12	1	17	1
Se*	1.0	0.8	1.8	1.0
Mo*	0.7	0.2	1.5	0.1
Ag*	0.36	0.04	0.12	0.05
Cd*	0.37	0.08	0.20	0.04
Sn*	9.1	2.5	2.5	1.7
Sb	1.0	0.4	0.8	0.5
Ba*	126	10	175	12
Hg*	0.32	0.10	0.12	0.04
Pb	70	8	29	12

*Elementos con diferencias significativas en los valores de concentración entre la capa superficial (0-30cm de profundidad) y la capa subyacente (30-70 cm)

Las concentraciones de Zn, Sn, Ba, Hg y Pb en los primeros 50 cm de suelo son superiores a los niveles de fondo para suelos naturales establecidos en Cataluña pero no superan los NGR. Se debe considerar que en el suelo del presente estudio se llevan a cabo actividades agrícolas y que durante el siglo pasado en algunas zonas del Parc Agrari del Baix Llobregat se introdujeron tierras alóctonas y residuos industriales y es normal que las concentraciones sean superiores a los niveles de fondo reportados en la Tabla 5.32.

Solamente la concentración media de selenio (Se), además de ser superior al nivel de fondo, supera el NGR, pero se trata de un valor orientativo y se requieren más datos para extraer conclusiones consistentes.

Tabla 5.32. Concentración media de metales y metaloides del suelo de Gavà niveles de fondo para suelos naturales y Niveles Genéricos de Referencia (NGR) en suelos de Catalunya para uso agropecuario y forestal

Elemento	Media	SD	NF	NGR
V*	23	7	75	135
Cr	24 (Cr total)	5 (Cr total)	25 (total)	1 (Cr III) 400 (Cr VI)
Co*	6	1	15	25
Ni	22	2	25	45
Cu*	36	12	20	90
Zn*	151	56	60	170
As*	14	3	15	30
Se*	1.6	1.1	0.5	0.7
Cd*	0.3	0.1	0.3	2.5
Sn*	6.5	3.8	3	50
Sb	1.0	0.5	1.5	6
Ba*	147	28	45	500
Hg*	0.2	0.1	0.1	2
Pb	56	20	25	60

NF: Nivel de Fondo en suelos naturales (Agència de Residus de Catalunya, 2009a)

NGR: nivel genérico de referencia para una muestra representativa superficial del suelo homogénea de los primeros 50cm de profundidad (Agència de Residus de Catalunya, 2009b)

Valores de concentraciones de la media y SD entre 0-50 cm de profundidad.

5.4.3.3. Características climatológicas durante la temporada de alcachofa

El régimen termopluviométrico anual de la zona es característico de regiones templadas de costa mediterránea, con precipitaciones mínimas y temperaturas máximas en verano (junio-agosto). En la Figura 5.44 se representa el climograma del año hidrológico del presente estudio, que comienza en septiembre y termina en agosto, construido a partir de los datos de la estación meteorológica UG Viladecans (METEOCAT). Los meses a considerar son entre septiembre de 2012 (mes de inicio de crecimiento de *Cynara scolymus*) y mayo de 2013 (final de temporada).

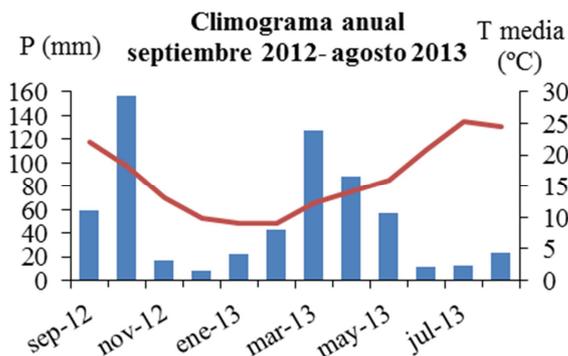


Figura 5.44. Climograma de la estación meteorológica de Viladecans (METEOCAT) próxima a la zona de estudio representando la precipitación mensual acumulada y las curvas de temperatura mínima, máxima y media mensual desde 1 de septiembre de 2012 hasta 31 de agosto de 2013. Datos proporcionados por METEOCAT.

La precipitación total anual fue de 625 mm. Comparando este valor con la media anual de precipitación en el Baix Llobregat (entre 600 y 650 mm según el ICC-CECBL, 1995) se considera un año pluviométricamente normal.

Según el método de Gaussen, se considera un mes ecológicamente seco cuando la precipitación total mensual (P en mm) es igual o inferior a dos veces el valor de la temperatura media mensual (T en °C), es decir $P \leq 2T$. Bajo este criterio, los meses de noviembre y diciembre de 2012 y entre mayo y agosto de 2013 fueron ecológicamente secos. Además, en septiembre, entre noviembre y febrero y en mayo, la precipitación mensual acumulada fue inferior que el promedio mensual registrado para 30 años, según los datos consultados en la guía resumida del clima en España 1981-2010 de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMet, 2012). Por el contrario, en los meses de octubre, marzo y abril la precipitación mensual acumulada fue superior a la media.

El régimen de temperaturas y precipitaciones condiciona las dosis de riego y, en consecuencia, las concentraciones de los elementos químicos en la solución del suelo, su disponibilidad para la planta y la composición de los lixiviados, que finalmente atravesaran el nivel freático. En la Figura A5.5 de anexos se representan los gráficos de precipitación diaria acumulada para cada día del mes durante el periodo de estudio.

5.4.3.4. Resultados de los análisis de las muestras de agua de riego y lixiviados

Resultados físico- químicos

En este apartado, se pretende comparar las concentraciones de las variables de estudio entre el agua de riego (corredora) y los lixiviados recogidos en los lisímetros. Previamente se reportan y comentan brevemente los resultados de los parámetros de calidad generales de las aguas de riego de la corredora (Tabla 5.33), cationes y aniones mayoritarios (Tabla 5.33) y elementos traza y ultratrazo (Tabla 5.34) durante el periodo de cosecha de *Cynara scolymus* 2012/2013.

El pH del agua de la corredora (C) oscila entre 7.1 y 8.1; según recomendaciones de la USEPA (2012) un pH entre 6 y 9 es adecuado para el riego de este tipo de cultivos. La conductividad eléctrica (CE) es elevada, más del 50% de las muestras supera el nivel máximo recomendado de $3 \text{ dS} \cdot \text{m}^{-1}$ (Ayers y Westcot, 1994; ISO16075, 2015). La concentración de nitrógeno no supone un exceso, según los valores de la ISO (2015) y los fosfatos están por debajo del límite de cuantificación ($<5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (Tabla 5.33).

Tabla 5.33. Resultados de los parámetros de calidad de las aguas de riego de la corredora y lixiviados entre noviembre de 2012 y mayo de 2013

Tipo		pH	CE dS·m ⁻¹	SS mg·L ⁻¹	DQO mg·L ⁻¹	N-NTK mg·L ⁻¹	N-NH ₄ ⁺ mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ <5	PO ₄ ³⁻ mg·L ⁻¹
C	Mínimo	7.1	2.15	<3	16	<3	<3	<2	<5
	Máximo	8.1	3.69	55	103	10	8	198	<5
	Media	7.7	3.31	20	45	5	2	48	<5
	Mediana	7.9	3.45	13	40	4	<3	7	<5
	SD	0.4	0.46	19	24	2	2	67	-
L1	Mínimo	7.2	0.83	nd	nd	nd	nd	<2	<5
	Máximo	8.2	3.63	nd	nd	nd	nd	182	<5
	Media	7.7	2.43	nd	nd	nd	nd	71	<5
	Mediana	7.7	2.70	nd	nd	nd	nd	32	<5
	SD	0.4	1.19	nd	nd	nd	nd	82	-
L2	Mínimo	7.1	0.74	nd	nd	nd	nd	<2	<5
	Máximo	8.1	3.95	nd	nd	nd	nd	256	73
	Media	7.7	2.30	nd	nd	nd	nd	64	9
	Mediana	7.9	1.98	nd	nd	nd	nd	4	22
	SD	0.4	1.29	nd	nd	nd	nd	98	<5

Valores calculados a partir de n=10 para cada grupo (n=número de muestras). C: agua de riego de la corredora, L1 y L2: lixiviados de los lisímetros L1 y L2, respectivamente.

Tabla 5.34. Resultados de las concentraciones de cationes y aniones mayoritarios en aguas de riego de la corredora y lixiviados entre noviembre de 2012 y mayo de 2013

Tipo		Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	*Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
C	Mínimo	62	18	27	129	260	257
	Máximo	193	47	71	458	717	62005
	Media	104	37	58	366*	539	6832
	Mediana	92	38	59	378	594	512
	SD	38	8	12	89	157	19399
L1	Mínimo	40	19	10	107	71	141
	Máximo	188	54	67	403	680	65280
	Media	128	39	42	259*	415	15902
	Mediana	162	42	49	271	544	448
	SD	69	13	25	114	266	28864
L2	Mínimo	30	25	6	92	119	166
	Máximo	231	83	64	375	1060	65806
	Media	137	49	36	236*	439	13189
	Mediana	117	46	29	203	305	35200
	SD	77	22	21	106	307	26982

Valores calculados a partir de n = 10 para cada grupo (n = número de muestras) expresados en mg·L⁻¹.

C: agua de riego de la corredora, L1 y L2: lixiviados de los lisímetros L1 y L2, respectivamente.

*Diferencias significativas entre C y L1 y C y L2 (p<0.05) según ANOVA de Kruskal-Wallis.

La concentración media de sodio (Na⁺) en agua de riego de la corredora durante el año de campaña del presente estudio fue de 366 ± 89 mg·L⁻¹ (15.9 meq·L⁻¹) y la de cloruros de 539±157 mg·L⁻¹ (15.2 meq·L⁻¹) (Tabla 5.34). Según los varemos estipulados por Ayers y Westcot (1987) sobre peligro por toxicidad de Na y Cl en cultivos en agua de riego, concentraciones de Na⁺ >9 meq·L⁻¹ y de Cl⁻ >10 meq·L⁻¹ suponen de una restricción severa, que consistiría en períodos de riego en exceso para inducir el lavado de sales y reducir la salinidad para mejorar la calidad del suelo y evitar problemas más graves de salinización.

Como la relación Ca/Mg es superior a la unidad (Tabla 5.34) se minimizan los efectos potenciales por sodicidad (Ayers y Westcot, 1987). Además, la textura del suelo, con

bajo contenido en arcilla, sobre todo en los niveles superiores, favorece el drenaje y los efectos potenciales disminuyen.

Los valores de concentración de metales y metaloides en las aguas de riego de la corredora durante el periodo de estudio (Tabla 5.35) son inferiores a los límites establecidos en el RD1620/2007 y normativas de otros países y guías de buenas prácticas, vistos en el capítulo 1. Incluso, las concentraciones de algunos elementos como la plata (Ag), el cadmio (Cd), el mercurio (Hg) y el plomo (Pb) en la mayoría de los muestreos están por debajo del límite de cuantificación ($<0.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tabla 5.35. Resultados de las concentraciones de elementos traza y ultratrazas en agua de riego de la corredora y lixiviados entre noviembre de 2012 y mayo de 2013

Tipo	*Cr	Mn	*Fe	Co	Ni	*Cu	*Zn	*As	*Se	*Ag	Cd	*Sb	Hg	*Pb	
C	Mínimo	0.3	58	0.4	1.7	11	1	0.4	3	0.2	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	<0.1
	Máximo	0.7	489	71	3.0	35	9	5.9	26	0.9	0.6	0.1	6.9	0.15	1.0
	Media	0.5	220	16	2.1	23	4	2.0	9	0.5	0.1	<0.1	1.9	<0.1	0.2
	Mediana	0.4	198	5	2.0	23	4	0.7	7	0.4	<0.1	<0.1	1.0	<0.1	<0.1
	SD	0.1	149	24	0.4	6	3	2.1	7	0.2	0.2	-	1.9	0.03	0.3
L1	Mínimo	2.1	4	4	0.4	13	23	0.4	11	0.6	<0.1	<0.1	2.11	<0.1	<0.1
	Máximo	11.6	452	1095	7.4	40	81	18.5	33	1.8	4.3	0.2	9.03	0.12	11.1
	Media	6.2	110	256	2.6	26	45	6.0	20	1.1	0.8	0.1	5.00	<0.1	3.3
	Mediana	6.0	27	26	1.8	22	33	4.0	17	1.0	0.3	<0.1	4.01	<0.1	1.5
	SD	3.1	159	441	2.5	11	24	6.1	8	0.4	1.4	0.1	2.47	0.03	4.1
L2	Mínimo	1.5	4	3	0.9	18	23	0.4	14	0.6	<0.1	<0.1	1.8	<0.1	<0.1
	Máximo	6.4	371	1021	7.9	53	111	15.4	49	3.8	3.7	0.2	10.0	0.18	7.1
	Media	3.2	141	173	3.0	34	54	6.0	26	1.4	0.9	0.1	4.7	<0.1	1.8
	Mediana	3.0	137	79	2.4	36	42	5.1	24	1.2	0.1	<0.1	4.1	<0.1	1.4
	SD	1.6	127	309	2.1	11	31	4.6	12	1.0	1.5	0.1	2.8	0.05	2.1

Valores calculados a partir de $n=10$ para cada grupo (n = número de muestras) expresados en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

C: agua de riego de la corredora, L1 y L2: lixiviados de los lisímetros L1 y L2, respectivamente.

*Diferencias significativas entre C y L1 y C y L2 ($p<0.05$) según ANOVA de Kruskal-Wallis.

El único elemento cuya concentración media está en el límite establecido por el RD1620/2007 es el manganeso (Mn), cuyo límite es de $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (referido al valor promedio). La concentración media de Mn en agua de la corredora fue de $220\pm 149\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y la mediana de $198\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Es decir, el 50% de las muestras supera el límite establecido.

Las concentraciones de sodio (Na^+), cromo, hierro, cobre, zinc, arsénico, selenio, plata antimonio y plomo en los lixiviados (L1 y L2) fueron significativamente superiores que en el agua de riego de la corredora, según los análisis estadísticos realizados a partir de pruebas ANOVA de Kruskal-Wallis ($p<0.05$). Por otro lado, no se observaron diferencias significativas entre las concentraciones de las variables analizadas en los lixiviados L1 y L2.

Evolución de la composición química del agua de riego y lixiviados

Una vez reportados los valores estadísticos descriptivos de las variables analizadas en las aguas de riego y lixiviados, es interesante estudiar las variaciones de las concentraciones de los elementos químicos en el tiempo para establecer posibles tendencias. En las Figuras 5.45- 5.47 se representan las concentraciones detectadas en cada muestreo a lo largo de la campaña de estudio.

En general, las concentraciones de las variables estudiadas entre ambos lixiviados (L1 y L2) son muy similares, ya que los lisímetros se instalaron a dos profundidades muy próximas entre sí.

Los niveles de CE y concentraciones de iones asociados a niveles de salinidad, como cloruros (Cl^{-1}) y sodio (Na^{+}) muestran un comportamiento similar. Los valores de CE fueron muy parecidos entre las muestras de agua de la corredora (C) y de los lixiviados (L1 y L2) a lo largo de los meses de invierno, ya que fue un período poco lluvioso y se realizaron varios riegos con este tipo de agua, de manera que el sistema agua de riego-lixiviado se equilibra (Figura 5.45 (A)). Durante el inicio de primavera se registraron valores de CE inferiores en los lixiviados L1 y L2, debido al incremento en el régimen de precipitaciones que dieron lugar a dilución de sales. El mismo comportamiento se observa para los cloruros y el sodio (Figura 5.45 (B) y (C), respectivamente).

No se aprecia un aporte neto de nutrientes derivado del riego con agua regenerada, ya que la concentración de potasio (K^{+}), nitratos (NO_3^{-}) y fosfatos (PO_4^{2-}) tiende a ser superior en los lixiviados con respecto al agua de riego de la corredora, hecho que se asocia a posibles aportes externos de nutrientes sobre el suelo (Figura 5.45 D, G, H).

En cuanto al calcio y magnesio, son elementos mayoritarios en el suelo, sobre todo el calcio, y se registran valores elevados en los lixiviados por la interacción con el agua y el propio material litológico.

Existe una tendencia general ligeramente creciente en la concentración de metales y metaloides en el período comprendido entre diciembre de 2012 y junio de 2013. A partir del mes de abril las concentraciones de muchos elementos aumentaron, especialmente en los lixiviados. Esto podría deberse al periodo de lluvias de primavera. Las aguas pluviales dan lugar a un lavado de los elementos del propio suelo que hace aumentar la variación de concentración relativa entre los lixiviados y las aguas de riego de la corredora. Se observan distintos patrones de variación de concentración de los metales y metaloides entre las aguas de riego de la corredora y los lixiviados.

La concentración de manganeso (Mn) en el agua de la corredora es muy variable a lo largo del año (además de exceder la mitad de las muestras el valor límite permitido). Durante el periodo de invierno del año considerado, la concentración de Mn fue superior en las aguas de la corredora que en los lixiviados (Figura 5.46 (A)). Durante ese periodo, el aporte de Mn por el riego con agua de la corredora dio lugar a un aporte adicional de Mn al suelo. El manganeso es un micronutriente utilizado por las plantas durante su crecimiento y al quedar retenido en el suelo pudo ser disponible para el crecimiento de *Cynara scolymus*. A partir del mes de abril la productividad de este cultivo comienza decrecer y asimila menos cantidad de nutrientes. La concentración de manganeso durante ese periodo aumenta en los lixiviados, dando lugar a una lixiviación hacia el medio acuífero. Por otra parte, también puede ser debido al aumento de precipitaciones durante la primavera.

Las concentraciones de elementos como el cromo, antimonio, cobre, arsénico, selenio, hierro, plomo (Figura 5.46 B-H), zinc y cadmio (Figura 5.47 C y D) fueron superiores en los lixiviados que en el agua de la corredora utilizada para el riego. Las concentraciones presentes en los lixiviados se asocian, por lo tanto, a lixiviación de estos elementos de los niveles de suelo y no a un aporte por el agua de riego. El cadmio,

el mercurio y la plata no se detectaron prácticamente en ninguna muestra, ni de la corredora ni de los lixiviados.

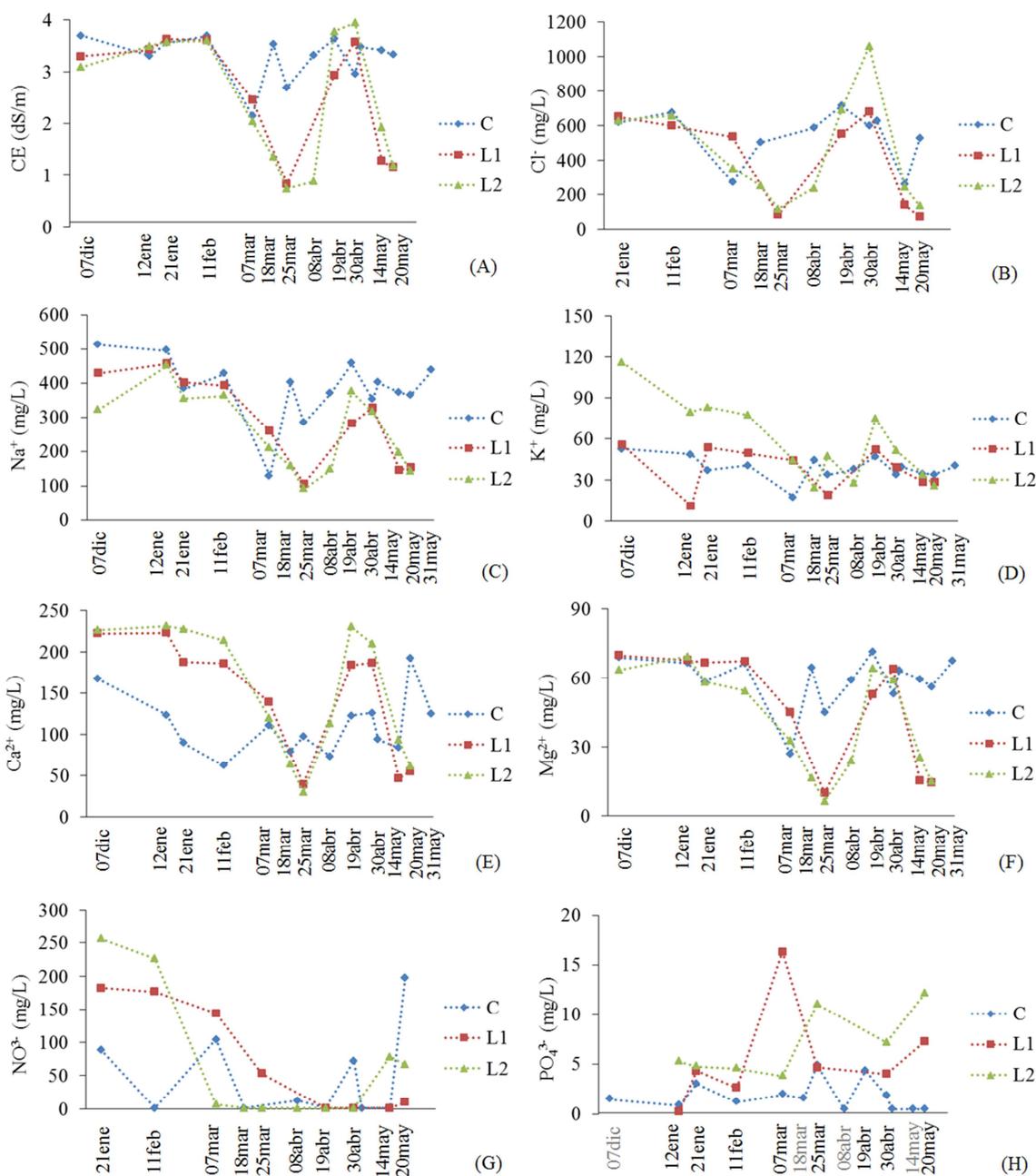


Figura 5.45. Evolución de la CE y de las concentraciones de iones mayoritarios de la corredora y de los lixiviados durante la temporada de *Cynara scolymus* 2012/2013 en el campo de Gavà. C: agua de riego de la corredora. L1: lixiviado L1 (30 cm de profundidad). L2: lixiviado L2 (20 cm de profundidad).

La concentración de cromo (Figura 5.46 B) y antimonio (Figura 5.46 C) es más elevada en el lisímetro más profundo (L1); el cobre (Figura 5.46 D) y el arsénico (Figura 5.46 E) tienen concentraciones ligeramente superiores en el lisímetro más superficial (L2) y el resto de elementos no muestran una tendencia clara.

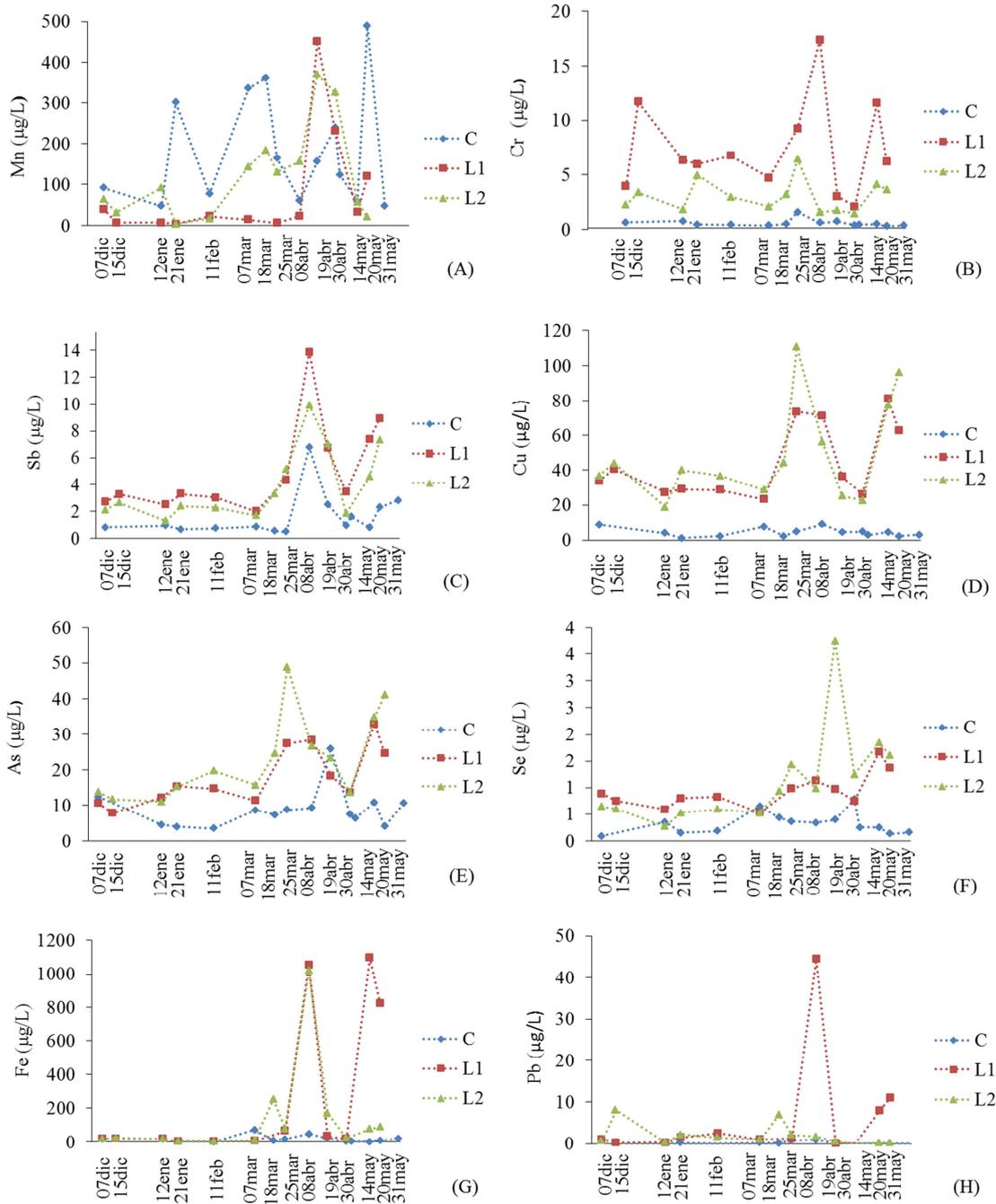


Figura 5.46. Evolución de las concentraciones de elementos traza y ultratrazas de la corredora y de los lixiviados durante la temporada de *Cynara scolymus* 2012/2013 en el campo de Gavà. C: agua de riego de la corredora. L1: lixiviado L1 (30 cm de profundidad). L2: lixiviado L2 (20 cm de profundidad).

En cuanto al cobalto y níquel se observa un cambio de tendencia a lo largo del período de muestreo (Figura 5.47 A y B). Durante el invierno, se registraron valores de concentración de cobalto y níquel superiores en las aguas de riego de la corredora, lo que supone una retención de estos elementos en el suelo. Contrariamente, en los meses

de primavera se registraron concentraciones superiores de estos elementos en los lixiviados, es decir, puede haber un aumento hacia las aguas subterráneas.

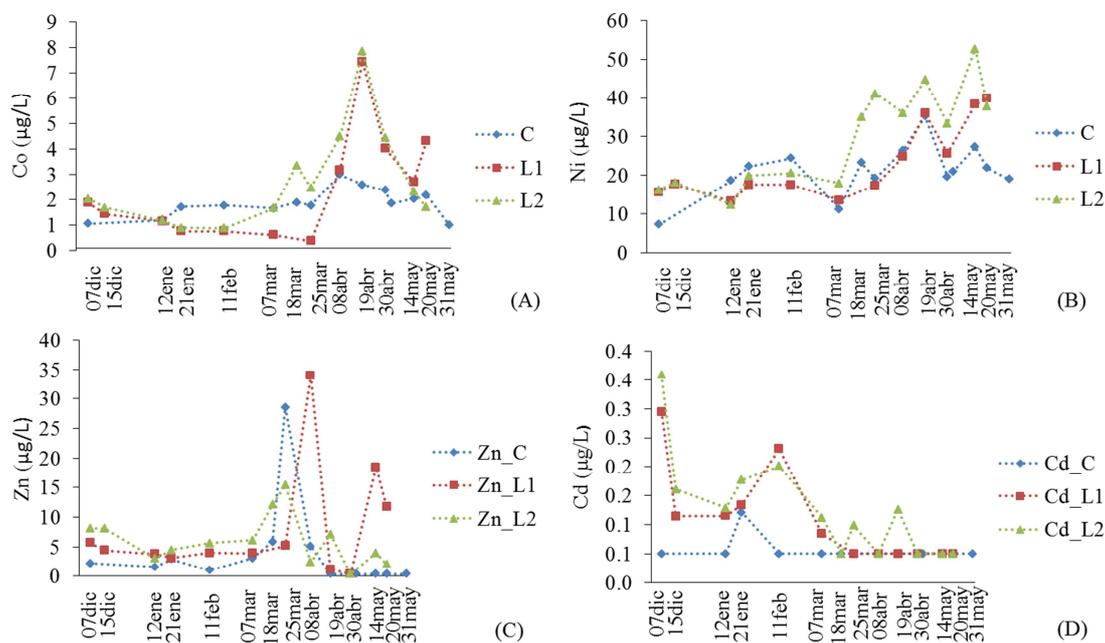


Figura 5.47. Evolución de las concentraciones de elementos traza y ultratrazo de la corredora y de los lixiviados durante la temporada de *Cynara scolymus* 2012/2013 en el campo de Gavà. C: agua de riego de la corredora. L1: lixiviado L1 (30 cm de profundidad). L2: lixiviado L2 (20 cm de profundidad).

5.4.3.5. Distribución de los elementos químicos en distintas partes de *Cynara scolymus*

En este apartado se reportan los resultados de las concentraciones de los elementos químicos de los diferentes partes de *Cynara scolymus*: flor (F), hoja (H), nervio (N), tallo (T), parte interna de la raíz (R_In) y parte externa de la raíz o corteza (R_Ex). Los valores se pueden consultar en las Tablas A5.16 y A5.17 de anexos, en las cuales se incorporan resultados de concentración de algunos elementos en *Cynara scolymus* determinados por otros autores en otros trabajos de referencia, como el de Humet (1986), en alcachofas del Baix Llobregat de la década de 1980 y el de Rodríguez-Iruretagoiena *et al.* (2015) en alcachofas del País Vasco determinadas por ICPMS con la misma metodología y en el mismo laboratorio.

En la Figura 5.47 y 5.48 (A) se representa el valor promedio de los elementos mayoritarios (Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca) y minoritarios (Mn, Fe, Br, Sr, Rb) analizados por EDXF y, en la Figura 5.48 (B-D), los resultados de los elementos traza y ultratrazo analizados por ICPMS (Ti, Pb, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg).

Para confirmar las diferencias observadas en las concentraciones de los elementos químicos entre las partes vegetales estudiadas, se realizaron pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis y U de Mann-Whitney con un nivel de confianza al 95% ($p < 0.05$) y los resultados más significativos se comentan a continuación.

En el caso de estudio anterior se comentaron los aspectos de movilidad de los macronutrientes y micronutrientes entre la flor, hoja y nervio de *Cynara scolymus*. En este estudio se incorpora el tallo y la raíz, además del análisis de elementos traza y ultratrazas. El aspecto a destacar es que los macronutrientes analizados (P, S, K, Mg, Ca), algunos micronutrientes (Mn, Zn, Cl) y el sodio (Na), como elemento beneficioso, tienen concentraciones más elevadas en las partes aéreas de la planta que en la raíz. El bromo (Br) también muestra la misma distribución. Excepto para el fósforo, las concentraciones de los elementos mencionados mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre la raíz y las partes aéreas (conjunto: flor, hoja y nervio) de *Cynara scolymus*.

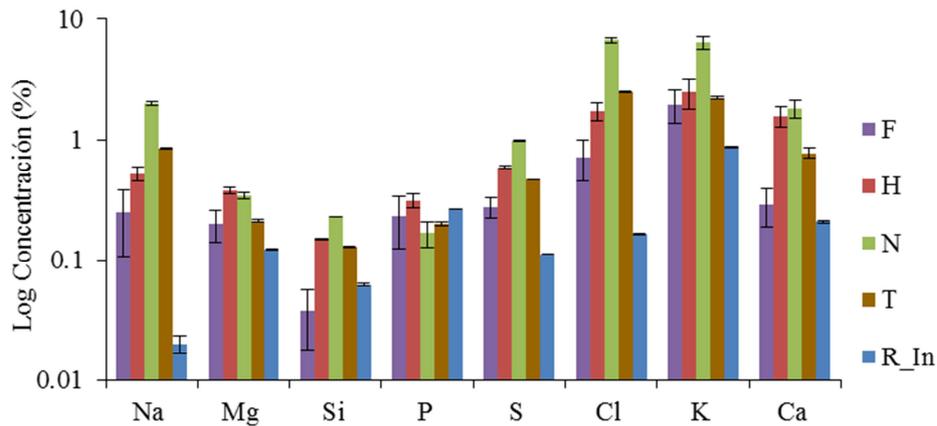


Figura 5.47. Concentración de elementos mayoritarios en distintas partes de *Cynara scolymus*. F: flor, H: hoja, N: nervio, T: tallo, R_In: raíz (parte interna). Las barras representan el valor de concentración promedio y las líneas verticales la desviación estándar para $n = 2$ (n : número de muestras)

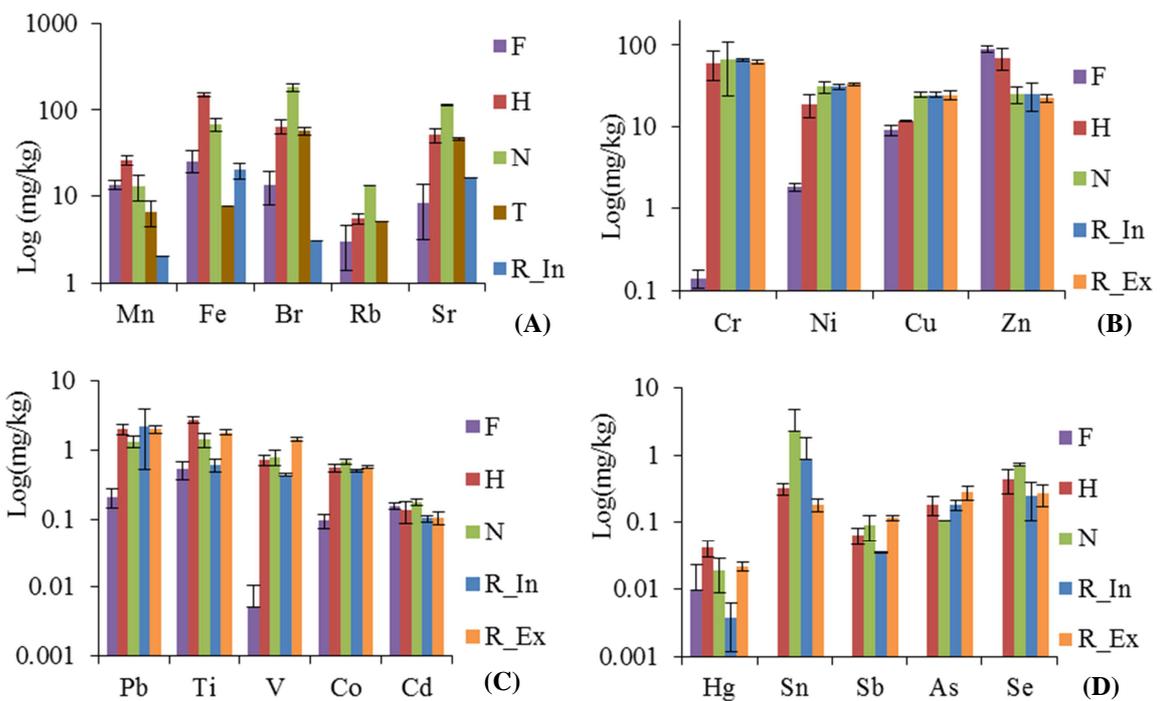


Figura 5.48. Concentración de elementos minoritarios, traza y ultratrazas en diferentes partes de *Cynara scolymus*. F: flor, H: hoja, N: nervio, T: tallo, R_In: raíz (parte interna), R_Ex: raíz (parte externa). Las barras representan el valor de concentración promedio y las líneas verticales la desviación estándar para $n = 3$ (n : número de muestras).

Según los resultados obtenidos, los elementos de mayor movilidad son el fósforo (P), el potasio (K) y el zinc (Zn), ya que no se observaron diferencias significativas ($p < 0.05$) para las concentraciones de estos elementos entre la flor y la hoja de *Cynara scolymus*, mientras que en el resto de elementos mencionados anteriormente, las concentraciones en la flor fueron significativamente más bajas ($p < 0.05$).

La concentración de hierro (Fe), un elemento poco móvil, es similar en la raíz y en la flor, mientras que en las hojas y nervio la concentración es más elevada (Figura 5.48 A).

La mayoría de elementos traza y ultratrazas se acumulan principalmente en raíces, seguido de nervio y hoja. Las concentraciones de estos elementos en la flor son bajas, con diferencias significativas ($p < 0.05$) con respecto a las otras partes de la planta (Figura 5.48). Muchos elementos, como estaño (Sn), antimonio (Sb), arsénico (As) y selenio (Se), no se detectaron en la flor de *Cynara scolymus* (Figura 5.48 D). Se detectaron concentraciones similares de cadmio (Cd) en todas las partes estudiadas de *Cynara scolymus* (Figura 5.48 C). No obstante es difícil asegurar la procedencia de este elemento de las aguas de riego, ya que en el estudio realizado el cadmio no fue detectado en ninguna de las aguas de la corredora.

Análisis de componentes principales para elementos traza y ultratrazas

Se realizó un análisis de componentes principales (PCA) a partir de los valores de concentraciones en las diferentes partes de *Cynara scolymus* de los siguientes elementos traza y ultratrazas: Pb, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, normalizados previamente a partir de una transformación a Log_{10} . Se excluyeron del modelo aquellos elementos no detectados en alguna de las partes de la planta de *Cynara scolymus* (Mo, Sn, Sb, Hg, As, Se). Los resultados del PCA y proyección de las muestras en un espacio de dimensiones reducidas se muestran en la Figura 5.49. La primera componente (PC1) recoge el 65% de la varianza de los datos y la segunda componente (PC2) el 16%.

En la Figura 5.49 se observa como las muestras de las partes comestibles ($\text{PC1} < 0$) se agrupan entre sí y se separan de las muestras correspondientes a partes no comestibles de *Cynara scolymus* ($\text{PC2} > 0$). La mayoría de elementos se asocian a las partes no comestibles (Ti, Cr, Co, V, Ni, Pb, Cu). En cambio, asociados a las partes comestibles se encuentran el Zn, en mayor concentración en hojas y flor con respecto a nervio y raíz, y el Cd, el cual se distribuye homogéneamente por todas las partes estudiadas de *Cynara scolymus*. Como vemos, el PCA recoge buena parte de la varianza de los datos, resumiendo la información más relevante del estudio de los metales y metaloides en *Cynara scolymus*.

5.4.3.6. Elementos potencialmente contaminantes (PTEs) a considerar

Según los datos obtenidos, se estudian algunos elementos de especial interés para el presente caso de estudio.

Elementos de especial atención en seguridad alimentaria

Como hemos visto, el cadmio (Cd) es un PTE que se acumula en todas las partes de *Cynara scolymus* (Figura 5.48 C).

La concentración media de cadmio en la flor de *Cynara scolymus* de Gavà detectada fue de $0.12 \pm 0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tabla A5.17 de anexos). La concentración máxima recomendada según la FAO/WHO (Codex Alimentarius Commission, 2012) en las partes comestibles de vegetales de fruto es de $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (en peso fresco). Considerando un 85% el contenido de humedad en la flor de *Cynara scolymus*, el valor correspondiente a peso seco sería de $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Por lo tanto, la concentración de cadmio para las muestras obtenidas no supera el valor recomendado y son totalmente aptas para consumo humano. En cambio, en el trabajo de Humet (1986) la concentración media en alcachofas de la Vall Baixa y Delta de Llobregat de la década de 1980 fue de $1.57 \pm 0.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en la flor y de $2.19 \pm 1.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en las hojas y en el trabajo de Rodríguez-Irretagoiena *et al.* (2015) en alcachofas del País Vasco usando el mismo método de análisis y mismo laboratorio fue de $0.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tabla A5.17 de anexos).

El plomo también es un PTE de interés cuya concentración máxima recomendada según la FAO/WHO (Codex Alimentarius Commission, 2012) en las partes comestibles de vegetales de fruto es de $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (en peso fresco). Considerando un 85% el contenido de humedad en la flor de *Cynara scolymus*, el valor correspondiente a peso seco sería de $0.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. La concentración media de plomo en las muestras de las partes comestibles (flor) de *Cynara scolymus* de Gavà fue de $0.21 \pm 0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tabla A5.17 de anexos). Por lo tanto, la concentración de plomo para las muestras obtenidas tampoco supera el valor recomendado y son totalmente aptas para consumo humano. Con respecto a las concentraciones de Pb detectadas en el trabajo de Humet (1986) en alcachofas de la Vall Baixa y Delta de Llobregat de la década de 1980 ($8.1 \pm 5.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en la flor y de $20.8 \pm 14.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en las hojas) ha disminuido considerablemente su concentración (Tabla A5.17 de anexos).

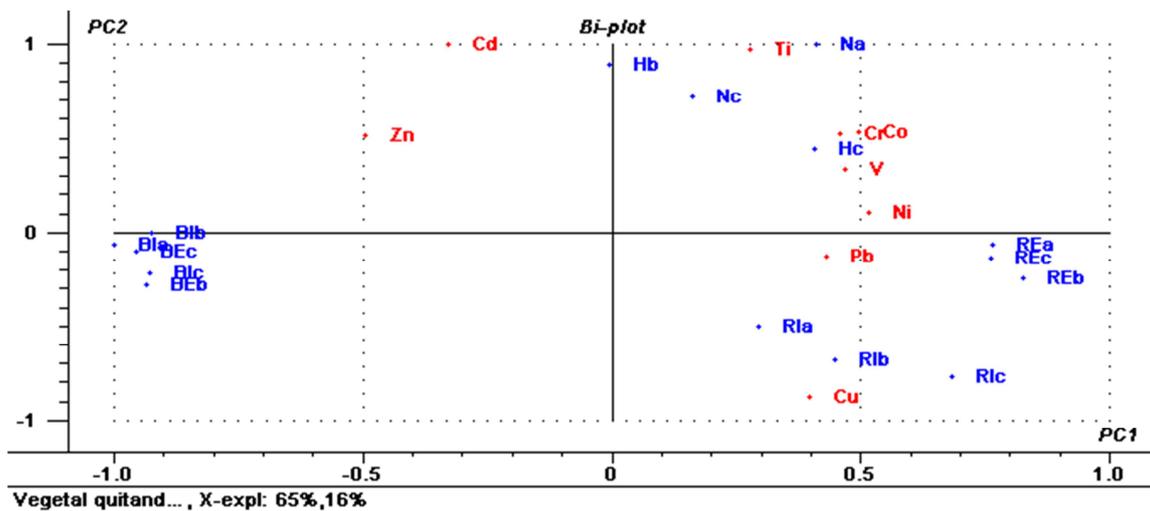


Figura 5.49. Representación de las muestras de *Cynara scolymus* respecto a las dos primeras componentes principales. PC1 y PC2 recogen un 65% y un 16% de la varianza, respectivamente. Los puntos del gráfico de dispersión PC1-PC2 en color azul representan las muestras de *Cynara scolymus* y los puntos en color rojo las variables analizadas. BE: brácteas externas, BI: brácteas internas, H: hoja, N: nervio, RE: raíz externa, RI: raíz interna.

Elementos de especial atención por superar el NGR en suelos de Catalunya

Otro elemento a considerar es el selenio, ya que la concentración media en los primeros 50 cm de suelo del campo de Gavà superó el NGR de Catalunya. La concentración de este elemento en la raíz (tanto la parte externa como la parte interna) fue ligeramente inferior a las concentraciones detectadas en el nervio y sin diferencias marcadas entre la concentración en raíces y hoja. Sin embargo, en ninguna muestra vegetal se detectó selenio en la parte comestible asociada a la flor de *Cynara scolymus*.

De todas formas, el selenio es un elemento esencial para los animales y en la dieta se obtiene sobre todo de las plantas y también a partir de productos animales. En algunas regiones las concentraciones de selenio en humanos son deficitarias, mientras que concentraciones elevadas resultan tóxicas. En las plantas superiores, el selenio no parece ser un micronutriente esencial y su concentración está regulada por la absorción a través de las raíces según la concentración de selenio en el suelo, la especiación y la biodisponibilidad (Winkel *et al.*, 2015).

Elementos de especial atención por superar la concentración máxima permitida en aguas de riego

El manganeso superó el valor máximo permitido en aguas regeneradas para uso de riego agrícola según el RD1620/2007, aunque los valores están alrededor del límite establecido. En los lixiviados se detectaron niveles de manganeso inferiores al agua de riego. La concentración de manganeso en la flor de *Cynara scolymus* de Gavà fue de $14 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (determinada por EDXRF), similar a las del trabajo de Humet (1986) que reporta una concentración de $11.6 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (determinada por ICPMS).

5.4.4 CONCLUSIONES

El uso de la tomografía de resistividad eléctrica (TRE) es una técnica útil para el estudio de la Zona Crítica, ya que permite caracterizar el suelo y el subsuelo de una manera rápida y no destructiva e identificar variaciones en profundidad y lateralmente. Estas variaciones pueden ir asociadas a diferencias litológicas. En el presente caso de estudio se demuestra que, gracias a la realización de perfiles de TRE previa al muestreo de suelos, fue posible la identificación de dos capas diferenciadas en profundidad que corresponde a dos litologías diferenciadas. Por lo tanto, para la caracterización química y edafológica de los suelos, podría ser suficiente obtener dos muestras de suelo en lugar de ocho, por lo que se reduce el tiempo de análisis de manera considerable. Además, permitió identificar la profundidad de las raíces de *Cynara scolymus*.

Los resultados derivados del estudio de los suelos del campo de Gavà, regados con agua regenerada desde hace más de 30 años, mostraron un claro enriquecimiento en nutrientes esenciales como el N, C y K en la capa superficial (hasta los 30 cm) pero también la acumulación de algunos elementos traza y ultratrazas como el Zn, Pb, Cr, Cu, Cd, Hg y Sn. Aunque estos elementos están presentes en concentraciones inferiores a los niveles genéricos de referencia (NGR) de Catalunya para uso agropecuario y forestal según la “Agència de Residus de Catalunya”, sería indicado su control a largo plazo ya que esta primera capa de suelo (correspondiente a la zona arable) es la que presenta una mayor densidad de raíces como se ha demostrado en este estudio.

Respecto a la calidad de las aguas de riego de la corredora durante el periodo de estudio, es interesante destacar que la CE superaba el nivel máximo recomendado de 3 dS/m (Ayers y Westcot, 1994; ISO16075, 2015) en más del 50 % de las muestras analizadas. Según las guías de referencia, en estos casos, es recomendable restringir el uso de esta agua o realizar períodos de riego en exceso para inducir el lavado de sales y reducir la salinidad para mejorar la calidad del suelo y evitar problemas de salinización. Sin embargo, la textura del suelo, con bajo contenido en arcilla, sobre todo en los niveles superiores, favorece el drenaje y los efectos potenciales disminuyen, por lo que no son necesarias tantas restricciones. Por otro lado, a partir de los resultados de los análisis de las aguas de lixiviados, se observó que en períodos de mayor registro pluviométrico se produjo una disminución de los valores de CE, Na⁺ y Cl⁻, es decir, una dilución de sales en el medio. Los valores de concentración de metales y metaloides en las aguas de riego de la corredora durante el periodo de estudio fueron inferiores a los límites recomendados en las guías de buenas prácticas de referencia y a los establecidos en el RD1620/2007, a excepción del Mn, cuya concentración media (220±149 µg·L⁻¹) está en el límite establecido por el RD1620/2007 (200 µg·L⁻¹).

En cuanto a la distribución de elementos químicos en distintas partes analizadas en *Cynara scolymus*, el aspecto a destacar es que en las partes aéreas se acumulan principalmente macronutrientes (P, S, K, Mg, Ca), micronutrientes (Mn, Zn, Cl) y otros elementos móviles (Na y Br). Estos elementos tienden a concentrarse, por orden decreciente en el nervio central, en las hojas, en el tallo y en la flor. Los metales y metaloides se acumulan principalmente en la raíz de *Cynara scolymus* y las concentraciones en la parte comestible (flor) son muy bajas y en ningún caso las concentraciones determinadas superaron la concentración máxima recomendada según la FAO/WHO.

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEMET, 2012. *Guía resumida del clima en España 1981-2010*, Madrid. Disponible en: http://www.aemet.es/es/conocermas/recursos_en_linea/publicaciones_y_estudios/publicaciones/detalles/guia_resumida_2010 (última consulta: mayo de 2017).
- Agència de Residus de Catalunya (2009a) *Determinació dels nivells de fons i de referència d'elements traça als sòls de Catalunya.Memòria*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Disponible en: http://residus.gencat.cat/ca/lagencia/publicacions/sols_contaminats/ (última consulta: mayo de 2017).
- Agència de Residus de Catalunya (2009b) *Nivells genèrics de referència dels elements traça en els sòls a Catalunya per a la protecció de la salut humana*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Disponible en: http://www.arc.cat/ca/publicacions/pdf/agencia/sols_nivellprotsalut.pdf (última consulta: mayo de 2017).
- Ajuntament El Prat de Llobregat (2017) *La Carxofa. La flor dels nostres camp*. Ajuntament El Prat de Llobregat- Temes-Turisme i territori- Agricultura, gastronomia i producte local- La Carxofa Prat. [Recurso en línea] Disponible en: http://www.elprat.cat/sites/default/files/documentos_descargables/expo_carxofa.pdf (última consulta: mayo de 2017).

- Alcalá-García, F. J., Miró, J., Rodríguez, P. Rojas-Martín, I., Martín-Martín, M. (2003) *Geo-Temas*, 5:23-26.
- Almera, J. (1981) Mapa geológico-topográfico de la provincia de Barcelona. Región I o de contornos de la capital, con la explicación somera en la misma hoja. Escala 1:40000, 2ª ed. Barcelona, 1900.
- Amato, M., Basso, B., Celano, G., Bitella, G., Morelli, G., Rossi, R. (2008) In situ detection of tree root distribution and biomass by multi-electrode resistivity imaging. *Tree Physiology*, 28 (10): 1441-1448.
- AMB (2017) *Instalaciones y equipamientos*. Disponible en: <http://www.amb.cat/es/web/medi-ambient/aigua/instalacions-i-equipaments> (última consulta: mayo de 2017).
- Ayers, R.S., Westcot, D.W. (1994) Water quality for agriculture. *Irrigation and Drainage paper*, 29. Roma: FAO. ISBN 9251022631.
- Ayers, R.S., Westcot, D. W. (1987) *La calidad del agua en la agricultura*. Roma: Estudio FAO: Riego y Drenaje, 29 (Revisión 1), 174 p. ISBN 9253022639.
- Bayó, A., Batista, E., Custodio, E. (1976) II Asamblea de Geodesia y Geofísica. Barcelona: Instituto Geográfico y Catastral Madrid. 2103-2129.
- Bayó, A., Batista, E., Custodio, E. (1977) General Assembly IAH. Birmingham. Vol. XIII.1, F.1-14.
- Bhattachary Ya, H. (1981) Theory and methods of factor analysis and principal components. En: Capen D. (ed) *The Use of Multivariate Statistics in Studies on Wildlife Habitat*. Fort Collins: U.S Department of Agriculture, p. 72- 79.
- Bonilla, I. (2008) Introducción a la nutrición mineral de las plantas. En: Azcón, J., Talón, M. (ed) *Fundamentos de Fisiología Vegetal*. 2a ed. Madrid: Mc Graw Hill. ISBN: 9788448151683.
- BOPB (2007) Butlletí Oficial de la Província de Barcelona. Estatuts del Consorci del Parc Agrari del Baix Llobregat. Num. 264, p. 76.
- Bouyocous, G.J. (1951) A recalibration of the hydrometer: Method of making mechanical analysis of soils. *Agronomy Journal*, 43: 434-438.
- Brillante, L., Mathieu, O., Bois, B., van Leeuwen, C., Lévêque (2015) The use of soil electrical resistivity to monitor plant and soil water relationships in vineyards. *SOIL*, 1: 273-286.
- Candela, L. (1980) *Estudio de las afecciones hidrológicas producidas por la contaminación de boro en el acuífero aluvial del sector de "El Rourell" (Gavà-Barcelona)* [Memoria de licenciatura]. Directores: Dr. E. Custodio, E. y R. Fernández. Granada: Universidad de Granada. Facultad de Ciencias.
- Candela, L., Fabregat, S., Josa, A., Suriol, J., Vigués, N., Mas, J. (2007). Assessment of soil and groundwater impacts by treated urban wastewater reuse. A case study: application in a golf course (Girona, Spain). *Science of the Total Environment*, 374: 26-35.
- Carbonell, G., Miralles de Imperial, R., Torrijos, M., Delgado, M., Rodríguez, J.A. (2011) Effects of municipal solid waste compost and mineral fertilizer amendments on soil properties and heavy metals distribution in maize plants (*Zea mays L.*) *Chemosphere*, 85: 1614-1623.

- Carbonell, G., Torrijos, M., Rodríguez, J.A., Porcel, A. (2016) Uptake and Metal Transfer from Biosolid-Amended Soil to Tomato (*Solanum Lycopersicum Mill L.*) Plants. *J Plant Chem and Ecophysiol*, 1(1):1002.
- Carrera, J., Vázquez-Suñé, E., Abarca, E., Capino, B., Gàmez, D., Simó, A., Niñerola, J. M., Queralt, E. (2004) Les aigües subterrànies del Baix Llobregat. En: Prats, N. (ed) *El Baix Llobregat: història i actualitat ambiental d'un riu*. Barcelona: Centre d'Estudis Comarcals del Baix Llobregat. ISBN: 84-934002-0-3.
- Casañas, F., Bosch, Ll., Montserrat, J., Pla, X., Roca, O (2012) La millora de la carxofa (*Cynara scolymus L.*) al Baix Llobregat. *Quaderns Agraris*, 33: 15-36. Disponible en: <http://revistes.iec.cat/index.php/QA/issue/view/4927> (última consulta: mayo de 2017).
- Cattell, R.B. (1966) The scree test for the number of factors. *Multivariate Behavioral Research*, 1. 245-76.
- Codex Alimentarius Commission (2012) *Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF*, Roma.
- Codex Alimentarius Commission (1984) *Contaminants, Joint FAO/WHO Food Standards Program*, Codex Alimentarius, Vol. XVII (1ª ed).
- Codina, J (1971). *El delta del Llobregat i Barcelona: Gèneres i formes de vida dels segles XVI al XX*. [Tesis doctoral] Directores: Joan Reglà y Joan Vilà. Barcelona: Universitat de Barcelona.
- Codina J., Moran, J., Renom, M. (1992) *El Baix Llobregat el 1789 Respostes al qüestionari de Francisco de Zamora 1970*. Barcelona: Curial Edicions Catalanes i Publicacions de l'Abadia de Montserrat. 332 p.
- Curadi, M., Picciarelli, P., Lorenzi, R., Grainferberg, A., Ceccarelli, N. (2005) Antioxidant activity and phenolic compounds in the edible parts of early and late Italian artichoke (*Cynara scolymus L.*) varieties. *Italian Journal Food Science*, 17: 33- 44.
- Custodio, E. (1987) Sea-water intrusion in the Llobregat delta, near Barcelona (Catalonia, Spain), Groundwater Problems in Coastals Areas, UNESCO. *Studies and Reports in Hydrology*, 45: 436-463.
- Custodio, E., Cacho, F., Peláez, M. D., García, J. L (1976) Problemática de la intrusión marina en los acuíferos del delta del Llobregat. II Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica. Sección de Ciencias Hidrológicas. Barcelona, diciembre de 1976. Instituto Geográfico y Catastral. Madrid: 2069-2101.
- Custodio, E., Manzano, M., Jones, B. (1989) saline water in Llobregat delta aquifer, Barcelona, Spain. 28 International Geological Congress. Washington D. C. Abstracts, 3288- 3289.
- Cros, S.A. (1983) *Manual de suelos, vegetales y aguas de riego*. Servicio agronómico.
- Dafonte, J., Raposo, R., Valcárcel, M., Fandiño, M., Martínez, E. M., Rey, B. J. Cancela, J. J. (2013) Utilización de la tomografía eléctrica resistiva para estimar el contenido de agua en el suelo en viña bajo diferentes sistemas de riego. En: Dafonte, J. et al. (ed) *Estudios en la Zona no Saturada del Suelo*, Vol. XI-ZNS, p. 57-62.

- DM 185/2003. Decreto Ministeriale, 185/2003, 2003. Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n.152. (GU Serie Generale, núm. 169, 23-07-2003). Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Italia.
- ICC-CECBLL (1995) *Atles comarcal de Catalunya. Baix Llobregat*. Barcelona: Institut Cartogràfic de Catalunya. 219 p. ISBN: 9439333439.
- Iribar, V. (1992) *Evolución hidroquímica e isotópica de los acuíferos del Baix Llobregat*. [Tesis Doctoral] Director: Emilio Custodio. Barcelona: Universitat de Barcelona. Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica.
- Iribar, V., Carrera, J., Custodio, E., Medina, A. (1977) Inverse modeling on seawater intrusion in the Llobregat delta deep aquifer. *Journal of Hydrology*, 198 (1-4): 226- 247.
- FAO (2010) The wealth of waste: The economics of wastewater use in agricultura. *FAO water Report 35*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- FCC - Federació de Cooperatives de Catalunya (2010). *Estudi de les cooperatives: Agrària de Santa Coloma de Cervelló SCCL, Agrària Santboiana SCCL i Agrícola del Prat de Llobregat SCCL*. Estudio inédito encargado por el Consorci del Parc Agrari del Baix Llobregat.
- Ferret, J. (2004) Una aproximació històrica dels aprofitaments d'aigua subterrània al Baix Llobregat. En: Prats, N. (ed) *El Baix Llobregat: història i actualitat ambiental d'un riu*. Barcelona: Centre d'Estudis Comarcals del Baix Llobregat. 286 p. ISBN: 8493400203.
- Fish, L.J. (1988) Why multivariate methods are usually vital. *Measurement and Evaluation in Counseling and Development*, 21: 130- 137.
- Fitter, A. (1996) Characteristics and functions of root system. En: Waisel, Y., Eschel, A., Kafkai, U. (ed.) *Plant roots: The Hidden Half*. 2ª ed., New York: Marcel Dekker, p. 1002.
- Flury, M., Papritz, A. (1993). Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. *Journal of Environmental Quality*, 22: 747-758.
- Fuentes, J.L. (1999) *El suelo y los fertilizantes*. 5ª ed. Madrid: MAPA, Ed. Mundi-Prensa Libros. 350 p. ISBN: 9788471148438.
- Friedman, S. (2005) Soil properties influencing apparent electrical conductivity: A review. *Computational Electronics Agriculture*, 46: 45-70.
- Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J.C., Guerra, M., Carvalho, M.L., Marguí, E. (2016) Possibilities of low-power X-ray fluorescence spectrometry methods for rapid multielemental analysis and imaging of vegetal foodstuffs. *Journal of Food Composition and Analysis*, 50: 1-9.
- Grundy, M. *Cynara scolymus* [Ilustración] [Reproducción de acuarela original], (2013). Extraída de la Société Française d'Illustration Botanique. Site Officiel en: <http://www.sfib.fr/> (última consulta: mayo de 2017).
- Hagrey, S. (2007) Geophysical imaging of root-zone, trunk, and moisture heterogeneity. *Journal of Experimental Botany*. Vol. 58 (4): 839-854.

- Hair, J.F. Jr., Anderson, R. E, Tatham, R. L. (1987) *Multivariate data Analysis*, 2nd ed. New York: Macmillan. ISBN 9780023489808
- Haslett, B.S., Reid, R. J., Rengel, Z. (2001) Zinc mobility in wheat: uptake and distribution of zinc applied to leaves and roots. *Annals of Botany*, 87: 379-386.
- Hernández, M., Camprovín, P., Bernat, X. (2015) *Description of the ASR system in the Llobregat Area and Water Quality Evaluation based on historical data (Draft 22.4a)*, Barcelona. Disponible en: <https://dessin-project.eu/?wpdmpro=draft-d22-4-a-evaluation-of-pre-potablewater-for-injection-using-asr> (última consulta: mayo de 2017).
- Humet, R.M. (1986) *Bioacumulación de metales pesados en vegetales cultivados en zona agro-industrial mediante el estudio de las matrices ambientales*. [Tesis doctoral] Directores: José Cardús Aguilar y Enrique Aulí Mellado. Barcelona: Universitat de Barcelona. Facultat de Farmàcia, 773p.
- ICC-CECBL (1995) *Atles comarcal de Catalunya. Baix Llobregat*. Barcelona: Institut Cartogràfic de Catalunya. 219 p. ISBN: 9439333439.
- ISO (16075) Guidelines for treated wastewater use for irrigation projects, ISO 16075-1:2015 (E).
- Jiménez, B. (2006) Irrigation in Developing Countries Using Wastewater. *International Review for Environmental Strategies*, 6 (2): 229-250.
- Kabata-Pendias, A. (2011) *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed. USA: CRC Press, 413 p. ISBN: 978-1-4200-9368-1
- Karley, A.J., White, P.J. (2009) Moving cationic minerals to edible tissues: potassium, magnesium, calcium. *Current Opinion in Plant Biology*, 12: 291-298.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., Anderson, H. (2000) Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental Health Perspectives*, 108: 675-678.
- Llamas, M.R., Molist, J. (1967) Hidrología de los deltas de los ríos Besós y Llobregat. *Documentos de Investigación Hidrológica*, 2. Barcelona: Centro de Estudios, Aplicaciones e Investigaciones del Agua.
- Llopis, N. (1942) Tectomorfológia del Macizo del Tibidabo y valle inferior del Llobregat. *Estudios geográficos*, III (7): 321-383.
- Llopis, N. (1946) Los movimientos verticales intracuaternarios del NE de España. *Estudios Geográficos*, II: 181-236.
- Lloret, R. (2015) El declivi del Canal de la Infanta. La seva contribució a l'abastament d'aigua potable a la Regió Metropolitana de Barcelona. En: *El Canal de la Infanta. La recuperació d'un riu. L'Avenç de Cornellà de Llobregat*. Barcelona: Centre d'Estudis Comarcals del Baix Llobregat. ISBN: 9788460692508.
- López, G., Ros, G., Rincón, F., Periago, M.J., Martínez, M.C., Ortuño, J. (1997) Mineral composition of isolated fibre fractions from artichoke and the effect of phosphate buffer on its structure and mineral content. *Food Chemistry*, 60 (49): 541- 547.
- Magny, J., Baur, J. (1962) Pour comprendre les analyses de terre. *Purpan* 41/42: 145-222.

- Manzano, M. (1986) *Estudio sedimentológico del prodelta holoceno del Llobregat* [Tesis de licenciatura]. Barcelona: Universidad de Barcelona, 82. Inédita.
- Manzano, M. (1991) Síntesis histórica y estado actual de los trabajos sobre la hidrogeología del río Llobregat. En: Anguita *et al.* (ed). *Curso Internacional de Hidrología Subterránea: Hidrogeología, Estado Actual y Prospectiva*. Barcelona: Centro Internacional de Métodos numéricos en Ingeniería.
- Marqués, M.A. (1984) *Las formaciones cuaternarias del delta del Llobregat* [Tesis Doctoral] Director: D. Luís Solé. Barcelona: Universitat de Barcelona. Facultat de Ciències Geològiques, 280 p.
- McGarigal, K. Cushman, S., Stafford, S. (2000) *Multivariate Statistics for Wildlife and Ecology Research*. New York: Springer, 283 p. ISBN 0387988912
- Miller, N.J., Miller, J. C. (2002) *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4ª ed. Madrid: Pearson Educación. S. A., 296 p. ISBN: 8420535141.
- Mir-Marqués, A., Elvira-Saez, C., Cervera, M. L., Garrigues, S., de la Guardia, M. (2016) Authentication of protected designation of origin artichokes by spectroscopy methods. *Food Control*, (59): 74-81.
- Montasell, J. (2012) La Carxofa Prat, protagonista de l'*Holeriturisme*. *Quaderns Agraris*, 33: 97-115.
- MOP (1966) Estudio de los recursos hidráulicos totales de las cuencas de los ríos Besós y Bajo Llobregat. CAPO-SGOP. 4 vol., Barcelona: Comisaría de las Aguas del Pirineo Oriental y Servicio Geológico de Obras Públicas.
- NOR: AFSP1410752A, 2014. Arrêté du 25 juin 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts (JORF, núm. 0153, 04-07-2014, pág.11059).
- Olson, C.L. (1976) On choosing a test statistic in multivariate analysis of variance. *Psychological Bulletin*, 83 (4): 579- 586.
- Ortuño, F, Molinero, J., Garrido, T., Custodio, E. (2012) Seawater injection barrier recharge with advanced reclaimed water at Llobregat delta aquifer (Spain). *Water Science & Technology*, 66: 2083-2089.
- Ortuño, F., Niñerola, J. M., Armenter, J. L., Molinero, J. (2009) La barrera hidráulica contra la intrusión marina y la recarga artificial en el acuífero del Llobregat (Barcelona, España). *Boletín Geológico y Minero*, 120 (82): 235-250.
- Paglis, C.M. (2013) Application of Electrical Resistivity Tomography for Detecting Root biomass in Coffee Trees. *International Journal of Geophysics*, Hindawi Publishing Corporation. 6p. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/383261> (última consulta: mayo de 2017).
- Pandino, G., Lombardo, S., Mauromicale, G. (2011a) Mineral profile in globe artichoke as affected by genotype, head part and environment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91: 302-308.
- Pandino, G., Lombardo, S., Mauromicale, G. (2011b) Chemical and Morphological Characteristics of New Clones and Commercial Varieties of Globe Artichoke. *Plant Foods for Human Nutrition*, 66: 291-297.

- PE (2004) Pla especial de protecció i millora del Parc Agrari del Baix Llobregat, als termes municipals de Castelldefels, Cornellà de Llobregat, Gavà, Molins de Rei, Pallejà, el Papiol, el Prat de Llobregat, Sant Boi de Llobregat, Sant Feliu de Llobregat, Sant Joan Despí, Santa Coloma de Cervelló, Sant Vicenç dels Horts i Viladecans. DOGC., num 416, 10-09-2004, pág. 16582- 16592.
- PE (2015) Memòria de la Revisió del pla especial de protecció i millora del Parc Agrari del Baix Llobregat. Documentació escrita. Direcció General d'Ordenació del Territori i Urbanisme. Generalitat de Catalunya. Disponible en: <http://parcs.diba.cat/documents/170508/6908999/Documentaci%C3%B3Mem%C3%B2riaDescriptiva.pdf/4bfe618e-c30f-491f-9812-984375588f23> (última consulta: mayo de 2017).
- Pfeiffer, W.H., McClafferty, B. (2007) HarvestPlus: breeding crops for better nutrition. *Crop Science*, 47: S88-S105.
- Pillai, K.C.S. (1995) Come New test criteria in multivariate analysis. *Annals of Mathematical Statistics*, 26 (1): 117- 21.
- Pomés, J. (2001) *L'agricultura en la transformació de la comarca*. Barcelona: Consell Comarcal del Baix Llobregat. Ediciones La Terra, 39 p.
- Porta, J., Alcañiz, J.M., Castells, E., Cruañas, R., Danés, R., Felipo, M.T., Sánchez, J. Teixidor, N. (1987) *Introducció al coneixement del sòl: Sòls dels països catalans*. Barcelona: Associació d'Eng. Agrò. de Catalunya, 160 p. ISBN: 8439886586.
- Porta, J., López- Acevedo M., Rodríguez, R. (1986) *Técnicas y experimentos en edafología*. Capellades: Col·legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya, 283 p.
- Prat, N. et al. (2004) *El Baix Llobregat: història i actualitat ambiental d'un riu*. Barcelona: Centre d'Estudis Comarcals del Baix Llobregat. 286 p. ISBN: 8493400203.
- Queralt, E. (2004) *Situació actual de la gestió de les aigües a l'àrea hidrogeològica del baix Llobregat. La visió dels usuaris*. El Prat de Llobregat: Comunitat d'Usuaris d'Aigües de la Vall Baixa i Delta del Llobregat.
- Queralt, E., Isla, E. (2016) *L'aigua al Delta* [documento sin publicar].
- RD 1620/2007. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. (BOE-A, núm. 294, 08-12-2007, pág.50639-50661).
- Rincón, L., Pérez, A., Pellicer, C., Abadía, A., Sáez, J. (2006) Nutrient uptake by Artichoke. En: Fernandez J. A., Aragón, R. (ed) *Proceedings of the 6th International Symposium on Artichoke, Cardoon, and their Relatives*. Lorca: Acta Hortica, 630: 287-292.
- Rodríguez-Iruretagoiena, A., Trebolazabala, J., Martínez-Arkarazo, I., de Diego, A. (2015) Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: Concentrations and accumulation trends. *Food Chemistry*, 173: 1083-1089.
- Saña, V., Moré, J.C., Cohí, A. (1996) *La gestión de la fertilidad de los suelos: Fundamentos para la interpretación de los análisis de suelos y la recomendación de abonado*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación, 277 p. ISBN: 84-491-0157-3.

- Sempere, J. (2004) La pagesia i la gestió dels sistemes de reg al delta del *Llobregat*. En: Prats, N. (ed) *El Baix Llobregat. Història i actualitat ambiental d'un riu*. Barcelona: Centre d'Estudis Comarcals del Baix Llobregat. ISBN: 8493400203.
- Sempere, J. (2007) La pagesia, gestora o subordinada en el periurbà: semblances i diferències entre la Regió Metropolitana de Barcelona i l'Àrea Urbana de Toulouse. *Materials del Baix Llobregat*, 13: 79-84.
- Singh, R.P., Agrawal, M. (2007) Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemosphere*, 67: 2229- 2240.
- Solé- Sabarís, L., Virgili, C., Zamarreno, I. (1957) *Livret guide d'excursions: Environs de Barcelona et Montserrat*. Barcelona : V Congrès. Inter. INQUA, 38 p.
- Solé- Sabarís (1963) Ensayo de interpretación del Cuaternario Barcelonés. *Miscelania Barcelonensia*, II: 7-54.
- Stevens, J.P. (2002) *Applied multivariate statistics for the social sciences*. 4th ed. Mahwah: Lawrence Erlbaum Associates, Publishers, 338 p. ISBN: 0805837760.
- Stirzaker, R. (2005) Managing irrigation with a Wetting Front Detector. *UK Irrigation*. Num. 33. Disponible en: www.fullstop.com.au [última consulta: mayo de 2017].
- Stirzaker, R., Etherington, R., Lu, P., Thomson, T., Wilkie, J. (2005) *Improving Irrigation with Wetting Front Detectors*. Australian Government. Rural Industries Research and Development Corporation, n° 04/176. ISBN 1741510856.
- Tomeo, N., Vega, V. (2006) *Estudi del medi físic del Parc Agrari del Baix Llobregat. Característiques del sòl* [Trabajo/ Proyecto final de carrera]. Director: Agnès Hereter. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Superior d'Agricultura.
- Tribó, G. (1989) *Evolució de l'estructura agrària del Baix Llobregat (1980-1931)* [Tesis Doctoral]. Director: Emili Giralt. Barcelona: Universitat de Barcelona. Departament d'Història Contemporània.
- USDA (1975) *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. U. S. Department of Agriculture Handbook n° 436. U. S. Government Printing Office, Washington, DC, p. 754-1036.
- USEPA (2012) *Guidelines for Water Reuse*. EPA/600/R-12/618. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC, USA.
- Villar, J. M. (1987) *Terme municipal: Sant Boi de Llobregat. Catàleg de sòls de la circumscripció de Barcelona*. Barcelona: Diputació de Barcelona. Servei d'Agricultura i Ramaderia. 217 p. ISBN: 8450561779.
- Walkley, A., Black, I.A. (1934) An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Science*, 37: 29-37.
- Welch, R.M. (1995) Micronutrient nutrition of plants. *Critical Reviews in Plant Science*, 14: 49-82.

- Werban, U., al Hagrey, S. (2005) Hydrogeophysical observation of soil moisture variations in the root zone. Extended abstracts. Meeting Near Surface Geophysics, European Association of Geoscientists & Engineers, Palermo (Italia).
- Werban, U., al Hagrey, S., Rabbel, W. (2008) Monitoring of root-zone water content in the laboratory by 2D geoelectrical tomography. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171: 927–935. DOI: 10.1002/jpln.200700145 927 (última consulta: mayo de 2017).
- White, P.J., Broadley, M.R. (2003) Calcium in plants. *Ann. Bot.*, 92: 487-511.
- White, P.J., Broadley, M.R. (2009) Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets- iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytologist*, 182:49-84.
- White, P.J., Bradshaw, J.E, Dale, M.F. B, Ramsay, G, Hammond, J.P., Broadley, M.R. (2009) Relationships between yield and mineral concentrations in potato tubers. *HortScience*, 44: 6-11.
- WHO (2006) *Guidelines for safe use of wastewater, excreta and greywater*, Vol. 2: Wastewater Use in Agriculture, World Health Organization, Geneva, CH., 222 p. ISBN 9241546832
- Wilkinson, S.R., Welch, R.M., Mayland, H.F., Grunes, D.L. (1990) Magnesium in plants: Uptake, distribution, function and utilization by man and animals. *Metal ions in biological Systems*, 26: 33-56.
- Winkel, L.H.E., Vriens, B., Jones, G.D., Schneider, L.S., Pilon-Smits, E., Bañuelos, G.S. (2015) Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review. *Nutrients*, 7: 4199-4239. Doi: 10.3390/nu7064199 (Open Access). (última consulta: Mayo de 2017).
- Wu, R.S.S. (1999) Eutrophication, Water Borne Pathogens and Xenobiotic Compounds: Environmental Risks and Challenges. *Marine Pollution Bulletin*, 39:11-22.

CARTOGRAFÍA

- Diputació de Barcelona (2017) Mapa del Parc Agrari del Baix Llobregat. Parcs de Catalunya. Xarxa de Parcs Naturals. Parc Agrari del Baix Llobregat [Documento cartogràfic]. Disponible en: <http://parcs.diba.cat/web/baixllobregat/geografia-fisica> (última consulta: mayo de 2017).
- ICGC (2003): Mapa Geològic de Catalunya [Documento cartogràfic]. Escala 1:250.000. Barcelona: Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya. Disponible en: www.icgc.cat (última consulta: mayo de 2017).
- ICGC (2005): Mapa Geològic de Catalunya. Baix Llobregat [Documento cartogràfic]. Escala 1:50000. Barcelona: Institut Cartogràfic de Catalunya, mayo de 2005.
- ICGC (2006a): Mapa de grups litològics de Catalunya [Documento cartogràfic]. Escala 1:250000. Barcelona: Institut Cartogràfic de Catalunya, octubre de 2006.
- ICGC (2006b): Mapa hidrogeològic del tram Baix del Llobregat i el seu delta [Documento cartogràfic]. Escala 1:3000. Barcelona: Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, febrero de 2006.

BASES DE DATOS

ESYRCE (2015) Encuesta sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos. Encuesta de Marco de Áreas de España. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. Estadísticas Agrarias. Disponible en: <http://www.mapama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/esyrce/> (última consulta: mayo de 2017).

FAOSTAT (2013) Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database. Statistical Division of the Food and Agricultural Organization of the United Nations. Disponible en: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> (última consulta: mayo de 2017).

GENCAT (2015) Estadístiques definitives Comarcals. Superfícies, rendiments i produccions dels Conreus. Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca i Alimentació (Generalitat de Catalunya). Disponible en: http://agricultura.gencat.cat/ca/departament/dar_estadistiques_observatoris/dar_e_structura_produccio/dar_estadistiques_agricoles/dar_estadistiques_definitives (última consulta: mayo de 2017).

PROGRAMAS ESTADÍSTICOS

IBM Corp. Released (2013) *IBM SPSS Statistics for Windows*. Version 23.0. Armonk: IBM, Corp.

R Core Team (2015) *R: A language and environment for statistical computing*. Versión 3.2.2. Vienna: R Foundation for Statistical Computing.

UNSCRAMBLER 9.2 chemometric software (Camo Software AS, Oslo, Norway. Disponible en: <http://www.camo.com/rt/Products/Unscrambler/unscrambler.html> (última consulta: Mayo de 2017).

CAPÍTULO 6

INFLUENCIA DEL RIEGO CON AGUAS DEPURADAS Y REGENERADAS SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CULTIVOS: EXPERIMENTOS EN INVERNADERO

6.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha visto a lo largo de la tesis, el uso principal de agua a nivel mundial es la agricultura. Debido a la escasez de recursos hídricos naturales en muchas regiones, el ser humano se ha visto forzado a obtener estos recursos de fuentes no convencionales, como son las aguas residuales urbanas. Aunque son bien conocidas las ventajas de usar aguas residuales urbanas para riego de cultivos, como el valor fertilizante adicional por ser una fuente rica en nutrientes (Al-Hamaiedeh y Bino, 2010; Jawad *et al.*, 2010; Pedrero *et al.*, 2010), se deben tener en cuenta los criterios de calidad, des del punto de vista del medio ambiente y de la salud, aun usando agua regenerada.

En muchos países existen regulaciones estrictas para el uso agrícola de aguas residuales, en cuanto a calidad y, sobretudo, seguridad alimentaria. Aunque en España solamente se pueden usar aguas regeneradas que cumplan los criterios de calidad recogidos en el RD1620/2007, existen países con menos recursos económicos que no disponen de normativas tan estrictas y riegan con aguas depuradas pero no regeneradas.

En el presente capítulo se llevó a cabo un experimento en invernadero para evaluar y comparar la influencia del agua depurada y del agua regenerada sobre la composición química de elementos minerales en dos especies de hortalizas (*Daucus carota* y *Raphanus sativus*).

En capítulos anteriores vimos como el estudio multidisciplinar de la Zona Crítica es esencial para establecer relaciones entre los diferentes compartimentos ambientales (agua-suelo-planta). La composición química de los vegetales depende del medio donde crecen, del tipo de suelo, del agua de riego, de las condiciones climáticas y también del tipo de vegetal y de su estado fenológico. Hasta ahora hemos estudiado la composición química de elementos minerales sobre muestra total, en diferentes partes vegetales, a partir del análisis multielemental, tanto por EDXRF como por ICPMS. Además de la determinación multielemental en muestra vegetal total, a veces resulta interesante estudiar la distribución de los elementos químicos dentro de los tejidos vegetales (Choi *et al.*, 2014; Romarís-Horta *et al.*, 2014), con el fin de identificar posibles patologías o zonas con déficit o exceso en algún elemento de interés.

Las técnicas más utilizadas para la obtención de imágenes de alta resolución son la ablación láser por ICP-MS (LA-ICP-MS) o la microfluorescencia de rayos X (μ -XRF). En los últimos años ha incrementado el número de trabajos publicados donde se utiliza la μ -XRF para muestras biológicas, como se destaca en la publicación anual de la *Royal Society of Chemistry* “Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages” (Taylor *et al.*, 2015). Sin embargo, en la mayoría de estos estudios se utiliza la μ -XRF combinada con la radiación sincrotrón (Gherase *et al.*, 2013, Meng *et al.*, 2014). En el presente capítulo se presenta un caso de estudio con *Daucus carota* y *Raphanus sativus* a partir del cual se explora la capacidad de obtención de este tipo de información mediante un equipo de μ -XRF de laboratorio, además de realizar análisis de EDXRF en muestra total.

6.2. OBJETIVOS

Los objetivos principales de este estudio son:

- Evaluar y comparar la calidad de las aguas de riego.
- Determinar si existen diferencias significativas en la composición química multielemental de *Daucus carota* dependiendo del tipo de agua de riego.
- Determinar si existen diferencias significativas en la composición química multielemental de *Raphanus sativus* dependiendo del tipo de agua de riego.
- Determinar si existen variaciones relativas en la distribución de concentraciones de determinados elementos químicos en secciones de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*.

6.3. MATERIALES Y MÉTODOS

6.3.1. Diseño experimental

El presente estudio se llevó a cabo en el invernadero situado en la Facultat de Farmàcia i Ciències de l'Alimentació de la Universitat de Barcelona entre enero y mayo de 2014.

Se estudiaron dos especies de hortalizas, *Daucus carota* (zanahoria) y *Raphanus sativus* (rábano) regadas con tres tipos de aguas procedentes de distintos tratamientos: depurada, regenerada y de red.

La primera fase consistió en el montaje del dispositivo experimental para el cultivo de las especies vegetales, basado en unidades individuales o microcosmos (Figura 6.1), y en el acondicionamiento del suelo. Para cada tipo de agua se realizaron triplicados y se dispusieron en serie alternando los distintos tipos de agua, como se muestra en la Figura 6.2. Finalmente se trabajó con aquellos microcosmos cuya masa final de vegetal en peso seco fue suficiente para poder ser analizada por EDXRF con la metodología empleada (mínimo 5g).



Figura 6.1. Vista general de las 18 unidades experimentales del invernadero: microcosmos de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* regados con tres tipos de agua diferentes (por triplicado).



Figura 6.2. Esquema del diseño experimental para los microcosmos de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* mostrando la disposición de cada tipo de agua y sus replicados: A: agua de red; T: agua regenerada; S: agua depurada.

6.3.2. Condiciones experimentales

La experimentación en invernadero se llevó a cabo en condiciones semicontroladas. A diferencia de los estudios de campo, se tuvo un control total del aporte y tipo de agua, además de no haber aporte por precipitaciones. Las demás condiciones ambientales y parámetros meteorológicos, como la temperatura, la humedad o la iluminación, no se regularon a un valor constante, sino que fueron las propias del invernadero (Tabla 6.1) y variaron en función del calendario y de la hora solar.

Tabla 6.1. Características experimentales y condiciones ambientales del estudio en invernadero

	<i>Daucus carota</i>	<i>Raphanus sativus</i>
Dimensiones de la maceta		
R _i máximo (cm)	17	17
h efectiva (cm)	30	30
Cantidad de suelo		
kg suelo/unidad	18 ± 0.1	18 ± 0.1
Nº semillas/unidad		
	40	40
Nº replicados		
Agua de red (A)	3	3
Salida terciario (T)	3	2
Salida secundario (S)	3	2
Aporte de agua		
Nº de riegos	56	41
V total (l/unidad)	21	16
Condiciones ambientales*		
T min (°C)	6	6
T max (°C)	26	25
T media (°C)	15	14
Humedad min (%)	26	26
Humedad max (%)	100	100
Humedad media (%)	68	68
Fechas experimentales		
Inicio	20/01/2013	20/01/2013
Fin	15/05/2013	14/04/2014

R_i: radio interno de la unidad experimental; h efectiva: altura de tierra

* Datos aproximados del registro de la estación meteorológica de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona, proporcionados por INFOMET del Departamento de Astronomía y Meteorología de la misma Universidad.

Aporte de agua

El aporte de agua se realizó con probeta aportando exactamente el mismo volumen de agua para todos los microcosmos o unidades experimentales. La cantidad y frecuencia de los riegos dependió de las necesidades de las plantas. Como promedio, el volumen de agua fue de unos 200 mL por riego, desde finales de enero hasta mediados de marzo, y

de unos 350 mL a partir de la segunda quincena de marzo. El primer riego requirió una cantidad de agua mayor para saturar el medio y así facilitar la germinación de las semillas. Inicialmente se aplicaron 4 L de agua por unidad experimental, hasta observar lixiviación de las aguas excedentes. El aporte de agua de cada día de riego puede consultarse en la Tabla A6.1 de anexos.

6.3.3. Muestreo y procedencia de las muestras

Procedencia y muestreo de los suelos

El suelo de relleno de los microcosmos procede de una parcela del Parc Agrari del Baix Llobregat situada en la zona deltaica y perteneciente al municipio de Gavà.

Para el muestreo de los suelos del estudio experimental en invernadero se seleccionaron tres zonas de la parcela mencionada, no cultivadas en el momento del muestreo, de 15 m² cada una. En cada zona (o subparcela) se recogieron aleatoriamente entre 100 y 150 kg de suelo con una pala de campo. Se seleccionaron las capas de tierra más fértiles (hasta un máximo de 20 cm de profundidad), retirando previamente la capa más superficial de suelo para evitar restos de cultivos anteriores. Los suelos se transportaron hasta el laboratorio en bolsas y bidones de plástico y se procedió al montaje de los microcosmos. Además, se extrajo una alícuota representativa del suelo muestreado en cada subparcela para realizar los análisis químicos y edafológicos.

Procedencia y muestreo de las aguas de riego

En este estudio se emplearon tres aguas de distinta naturaleza para regar las unidades experimentales de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*, que corresponden a los tres tratamientos: agua de red, que actúa como blanco (A), agua depurada procedentes del efluente de salida del tratamiento secundario (S) y agua regenerada procedente del tratamiento terciario (T) de una misma Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR).

La instalación de la EDAR en cuestión trata aguas residuales domésticas e industriales pretratadas, del orden de 30000 m³/día. La depuradora también elimina nutrientes (nitrógeno y fósforo) con el objetivo de proteger la calidad de las aguas de los espacios naturales y utilizarla para riego de campos agrícolas. La Figura 6.3 muestra las líneas y procesos de tratamiento de la EDAR.

Se realizaron cinco muestreos de las aguas de la EDAR, cada tres semanas aproximadamente, entre el 20 de enero y principios de mayo de 2014. Las aguas se transportaron en bidones de plástico desde la planta depuradora hasta el laboratorio y se almacenaron en cámara frigorífica a 4°C de temperatura. Antes de cada riego se retiró del frigorífico el agua necesaria y se dejó atemperar a temperatura ambiente. Para los blancos experimentales se utilizó agua de red del invernadero en el mismo momento de efectuar el riego.

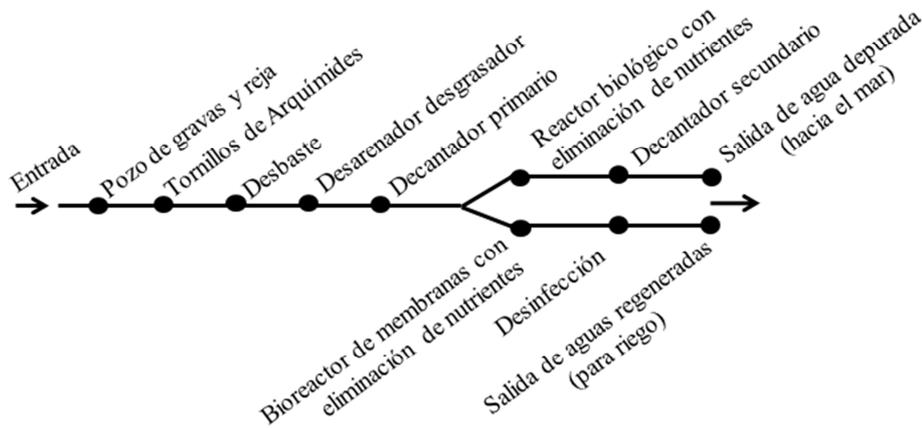


Figura 6.3. Esquema de las líneas y procesos de tratamiento de aguas residuales de la EDAR

Procedencia y tipo de semillas

Las semillas de *Daucus carota* utilizadas fueron de zanahoria Montesa 2 selección URGELBA, de la marca BATTLE®. Las semillas de *Raphanus sativus* corresponden a una variedad autóctona, sin marca comercial registrada.

6.3.4. Preparación y análisis de muestras

Las metodologías de preparación de muestras para los análisis de suelos, aguas y vegetales, así como las técnicas, protocolos empleados y las condiciones analíticas óptimas para los respectivos análisis se explicaron en el capítulo 3, referente a metodologías analíticas.

Análisis de las muestras de suelo

Los análisis de suelos se realizaron previamente al desarrollo del experimento.

Los parámetros edafológicos analizados fueron: granulometría, textura, humedad, materia orgánica (MO), pH y pH potencial, CE, N-NTK, carbono orgánico fácilmente oxidable (C), iones fácilmente extractables determinados a partir de la solución extractante con acetato amónico y expresados en forma de óxidos (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Se determinaron por EDXRF las concentraciones de los siguientes elementos químicos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Sn y Pb.

Análisis de las muestras de agua

Se analizaron parámetros físico-químicos generales de calidad de las aguas de riego, como: pH, CE, SS, turbidez, DQO, N (N-NTK, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, P-PO₄²⁻ y se realizaron análisis microbiológicos (*Escherichia coli* y bacteriófagos somáticos). Se analizaron también aniones (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Br⁻), cationes mayoritarios (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺) y elementos traza y ultratrazo (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb).

Análisis de las muestras vegetales

De cada unidad experimental (microcosmos) se recolectaron tres tipos de muestra compuesta: raíz, tallo y hoja.

Las raíces de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* se cortaron en secciones tangenciales de 2 mm de grosor, se congelaron en ultracongelador a -80°C , se liofilizaron y se almacenaron en desecador hasta su análisis.

Se seleccionaron algunas secciones de las raíces de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* de cada uno de los microcosmos para realizar análisis de microfluorescencia de rayos-X (μ -XRF). El resto se molturó para el análisis de EDXRF en muestra total.

Una vez estuvieron secas y molturadas las muestras vegetales, observamos que la cantidad de muestra de hoja y de tallo de cada microcosmos era insuficiente para realizar los análisis deseados. Por lo tanto, seleccionamos solamente las raíces para su estudio, que en realidad es la parte más interesante, ya que es la parte comestible.

Se realizaron análisis cuantitativos por EDXRF en muestra total de las raíces de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*. Posteriormente, se llevaron a cabo análisis mediante μ -XRF de tipo: (i) cualitativo (estudio de la distribución de elementos químicos en secciones de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* mediante técnicas de imagen de mapeo o *mapping*) y (ii) semicuantitativo (análisis de concentraciones puntuales de elementos en distintos tejidos de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*).

Las condiciones analíticas para la determinación elemental mediante EDXRF y μ -XRF se explicaron en los apartados en el capítulo 3 referente a metodologías analíticas, también publicado en el trabajo de Gallardo *et al.* (2016 a).

Análisis cualitativo por μ -XRF

El tiempo total de adquisición de las imágenes de los mapeos se estimó previamente en función del tiempo total disponible para realizar el análisis y el tamaño de la muestra, pudiendo variar entre 3 y 5 horas. El tamaño del policapilar (step size) fue siempre de $25\mu\text{m}$. El tiempo de adquisición de las imágenes de los *mappings* fue de 0.76 ms/pixel y se realizaron 10 ciclos seguidos para cada mapeo.

Análisis semicuantitativo por μ -XRF

Con el fin de estimar niveles de concentración de los elementos en distintos tejidos de las muestras estudiadas, a nivel semicuantitativo, se realizaron una serie de medidas puntuales en secciones de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*. Se seleccionaron dos raíces por cada tratamiento (A, S, T), de unidades experimentales distintas, para tener duplicados de cada tipo de tratamiento. En cada muestra se adquirieron distintos espectros en puntos seleccionados a lo largo del radio de la sección, desde el centro hasta la periferia.

6.3.5. Análisis estadístico de los datos

En primer lugar, se realizó un análisis estadístico descriptivo de las variables para cada uno de los tipos de muestra (agua de riego, *Daucus carota* y *Raphanus sativus*): concentración mínima, máxima, mediana y media \pm SD (siendo SD la desviación estándar). Se realizaron los cálculos separados por grupos, según la procedencia de la muestra: agua de red (A), agua regenerada (T) y agua depurada (S).

En segundo lugar, con el fin de comparar las distribuciones entre grupos (A, T, S), se llevaron a cabo ensayos estadísticos mediante pruebas no paramétricas para muestras independientes, para cada tipo de muestra (agua de riego, *Daucus carota* y *Raphanus sativus*) y para cada variable por separado. En primer lugar, se emplearon pruebas no paramétricas o ANOVA de un factor de Kruskal-Wallis con un nivel de confianza del 95% ($p=0.05$) para cada una de las variables analizadas. Para aquellos tipos de muestras con menos replicados (caso de *Raphanus sativus*) se evaluaron las diferencias significativas con un nivel de confianza del 90% ($p=0.1$). Este análisis evalúa las diferencias significativas conjuntas entre los tres grupos (A, T y S). Posteriormente, con el fin de especificar entre qué grupos se dan las diferencias significativas para cada variable de estudio, se empleó la prueba U de Mann-Whitney con un $p=0.05$ ($p=0.1$ para *Raphanus sativus*). En esta prueba se definieron campos de agrupación entre pares de grupos (A-T, A-S y T-S).

Las variables cuyas pruebas estadísticas mostraron diferencias significativas entre parejas de grupos, se representaron gráficamente mediante diagramas de cajas para facilitar la visualización.

Para los análisis estadísticos descritos y gráficos realizados se empleó el paquete estadístico IBM SPSS.

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.4.1. Caracterización edafológica y físico-química de los suelos

La caracterización física de las muestras de suelo y los resultados de los análisis de parámetros edafológicos de los microcosmos de *Daucus Carota* y de *Raphanus sativus* para este experimento se muestran en las Tablas 6.2 y 6.3, respectivamente. A continuación, los valores de concentraciones de elementos químicos obtenidos mediante análisis por EDXRF se muestran en la Tabla 6.4.

Según los resultados obtenidos, el tipo de suelo es adecuado para el cultivo de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*. Cabe destacar que la textura franco arenosa permite un buen drenaje del agua y aireación del suelo, condiciones esenciales para el buen crecimiento de estas especies vegetales (Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Caracterización de parámetros físicos de las muestras de suelo

Parámetros físicos		Media	SD
<i>Textura</i>		<i>Franco arenosa*</i>	
Arena	%	70	± 1
Limo	%	5	± 1
Arcilla	%	25	± 1
<i>Fracción granulométrica</i>			
Φ (mm)			
>4	%	3	± 1
4-2	%	2	± 1
2-1	%	3	± 1
1- 0.5	%	3	± 1
0.5- 0.32	%	13	± 3
0.32- 0.25	%	27	± 1
0.25- 0.1	%	45	± 3
< 0.1	%	4	± 1

*Clasificación textural según el *U.S. Department of Agriculture* (USDA, 1975)

El pH de 7.5 se considera medianamente básico según el criterio del *U.S. Department of Agriculture* (USDA, 1975). Según Fuentes (1999), el intervalo de pH del suelo óptimo para el crecimiento de *Daucus carota* está entre 5.7 y 7 y para *Raphanus sativus* entre 6.1 y 7.4. No obstante, estos cultivos en condiciones de campo crecen perfectamente en el suelo de estudio.

Según los valores de CE determinados en el extracto suelo/agua destilada en la proporción 1:5 (0.38-0.46 dS·m⁻¹), y de acuerdo con el criterio de Cros *et al.* (1983), se considera un suelo ligeramente salino. Según Allison *et al.* (1973) *Daucus carota* se considera un cultivo medianamente tolerante a la salinidad y *Raphanus sativus* poco tolerante.

Es un suelo con baja capacidad de intercambio catiónico y un contenido en materia orgánica entre bajo y normal (Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Parámetros edafológicos de las muestras de suelo

Suelo del microcosmos:		<i>Daucus carota</i> (n=6)			<i>Raphanus sativus</i> (n=6)		
Parámetro edafológico		Media	SD	Media	SD		
Humedad 105°C	%	4	± 1	7	± 1		
MO	%	2.5	± 0.2	2.4	± 0.3		
LOI	%	18	± 2	19	± 2		
pH		7.5	± 0.2	7.5	± 0.2		
pH potencial		7.1	± 0.2	7.0	± 0.1		
CE _{1:5}	dS·m ⁻¹	0.38	± 0.04	0.46	± 0.07		
N-NTK	mg·kg ⁻¹	630	± 20	880	± 10		
C orgánico	%	0.27	± 0.01	0.19	± 0.02		
CIC	meq·100g ⁻¹	5.2	± 0.3	5.2	± 0.3		
Na ₂ O*	mg·kg ⁻¹	120	± 2	140	± 2		
K ₂ O*	mg·kg ⁻¹	160	± 1	170	± 3		
CaO*	mg·kg ⁻¹	6800	± 400	6500	± 60		
MgO*	mg·kg ⁻¹	200	± 100	240	± 50		

n: número de muestras, MO: materia orgánica por calcinación a 560°C, LOI: materia orgánica por ignición a 1050°C, CE_{1:5}: conductividad eléctrica en el extracto suelo/agua destilada en la proporción 1:5, C: carbono orgánico fácilmente oxidable, (*) Valores referidos al contenido de cationes disponibles para la planta.

Tabla 6.4. Composición química multielemental de los suelos de los microcosmos

Elemento	Media	±	SD
Na	6600	±	200
Mg	14000	±	1000
Al	41000	±	1000
Si	220000	±	5000
P	1600	±	90
S	600	±	100
Cl	600	±	100
K	15900	±	700
Ca	112000	±	3000
Ti	1860	±	70
Mn	360	±	10
Fe	17800	±	600
Cu	90	±	10
Zn	140	±	10
As	40	±	1
Br	18	±	4
Rb	76	±	4
Sr	194	±	2
Pb	72	±	4

SD: desviación estándar.

Los valores de concentraciones están expresados en mg kg^{-1} .

6.4.2. Resultados de los análisis de aguas

Resultados de los parámetros generales de calidad de las aguas de riego

Los resultados del análisis estadístico descriptivo de los parámetros físico-químicos generales de la calidad de las aguas de riego se muestran en la Tabla 6.5. Posteriormente se realizaron pruebas ANOVA no paramétrica (Kruskal-Wallis y U de Mann Whitney) a un 95% de confianza ($p=0.05$) y los parámetros que presentaron diferencias significativas entre dos o más grupos (CE, N-NTK y N-NH_4^+) se representan en los diagramas de cajas y bigotes (*boxplot*) de la Figura 6.4.

pH

Como se reporta en la Tabla 6.5, el valor del pH es igual para los tres tipos de agua (A, S, T), con un valor de 7.5 ± 0.2 , correspondiente a un pH ligeramente básico y apto para el riego de cultivos en fresco. Según recomendaciones de la USEPA (2012) un pH entre 6 y 9 sería adecuado para este uso.

Conductividad eléctrica (CE): calidad por salinidad

La conductividad eléctrica (CE) media del agua depurada (S) y del agua regenerada (T) es de $2700 \pm 700 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $2300 \pm 600 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Estos valores son entre tres y cuatro veces superior que la CE media del agua de red (A), con un valor de $700 \pm 500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para las muestras analizadas (Tabla 6.5).

Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los grupos T-A y S-A, pero no entre T y S.

Según las indicaciones de las guías de referencia sobre la calidad de las aguas para riego en agricultura, mencionadas a lo largo de la tesis (Ayers y Westcot, 1994) y de acuerdo con las revisiones más actualizadas (ISO16075, 2015), así como las normativas legales de algunos países, mostradas en el capítulo 1, el valor máximo recomendable de CE en agua de riego es de $3 \text{ dS}\cdot\text{m}^{-1}$ ($3000 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Por tanto, el agua de red presenta mejor calidad frente al agua procedente de depuradora. Las aguas depuradas superaron en algún muestreo el valor máximo recomendado de $3000 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, siendo el valor máximo registrado de $3400 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, más del 50% de las muestras presentó una CE inferior a $2600 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por otro lado, el agua regenerada, que es la que realmente se usa para el riego de los campos de cultivo, no superó en ningún muestreo los $3000 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y el 50% de las muestras presentó valores de CE inferior a $2200 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Tabla 6.5. Estadísticos descriptivos de los parámetros generales de calidad de las aguas de riego

Tipo	Estadístico	pH	CE	SS	Trb	DQO	N-NTK	N-NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
A	N	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Mínimo	7.5	300	<3	1.5	<10	<3	<3	<1	<2
	Máximo	7.6	1300	<3	3.6	70	<3	<3	<1	<2
	Media	7.5	700	<3	2.6	20	<3	<3	<1	<2
	Mediana	7.5	500	<3	2.7	5	<3	<3	<1	<2
	SD	0.1	500	-	0.87	30	-	-	-	-
S	N	5	5	5	5	5	5	5	6	6
	Mínimo	7.4	1600	<3	3.6	30	27	30	<1	<2
	Máximo	7.7	3400	90	12.5	240	70	60	<1	<2
	Media	7.5	2700	40	18	100	50	50	<1	<2
	Mediana	7.5	2600	30	19	100	50	50	<1	<2
	SD	0.1	700	30	12	90	20	10	-	-
T	N	5	5	5	5	5	5	5	6	6
	Mínimo	7.2	1400	<3	1.7	<10	<3	<3	<1	<2
	Máximo	7.8	2900	11	6.3	70	4	<3	<1	<2
	Media	7.4	2300	5	4.1	40	<3	<3	<1	<2
	Mediana	7.3	2200	4	4.3	50	3	<3	<1	<2
	SD	0.2	600	4	2.0	30	1	-	-	-

Tipo de agua de riego: red (Aq), depurada (S), regenerada (T).

Unidades para cada variable: CE en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. SS: Sólidos en suspensión ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Trb: Turbidez (UNT). DQO, N-NTK y N-NH₄⁺, NO₃⁻ y PO₄²⁻ en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

N: número de muestras. SD: desviación estándar.

Sólidos en suspensión (SS)

En cuanto a sólidos en suspensión (SS), no se detectaron en ninguna muestra analizada del agua de red ($<3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), por lo que es totalmente apta para riego. La concentración media de SS en las aguas depuradas (S) es de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, alcanzando un máximo de $90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las aguas regeneradas (T) tienen una concentración media de SS de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, alcanzando un máximo de $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 6.5).

Según la legislación española, marcada por el RD1620/2007, el valor máximo permitido de SS para aguas de riego en campos agrícolas es de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por lo que el agua regenerada utilizada (T) es perfectamente apta para este uso, mientras que el agua depurada (S) no lo sería. Estas diferencias entre las aguas depuradas y regeneradas muestran la necesidad de tener un tratamiento terciario y la efectividad en la etapa de regeneración de las aguas.

Demanda química de oxígeno (DQO)

Como se observa en la Tabla 6.5, la demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro muy variable, con valores inferiores para el agua de red ($<10-70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con una media de $20\pm 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), valores intermedios para las aguas regeneradas ($<10-70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con una media de $40\pm 30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y valores superiores en aguas depuradas ($30-40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con una media de $100\pm 90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

El RD 1620/2007 no regula el valor de DQO, ni tampoco se recoge en la nueva ISO 16075 (2015). Sin embargo, la normativa italiana (DM 185/2003), por ejemplo, estipula un valor máximo de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que la normativa francesa (NOR: AFSP1410752A, 2014) es más restrictiva y reporta un valor inferior a $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Según estos límites, y cogiendo como referencia los valores promedio para cada tipo de agua, el agua de red (A) y el agua regenerada (T) son aptas para riego en agricultura, mientras que el agua depurada (S) presenta un valor bastante superior a la concentración máxima permitida.

Nitrógeno

Tal y como indica la Tabla 6.5, el nitrógeno (N) en forma de nitrógeno total Kjeldhal (N-NTK), de nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+) y de nitratos (NO_3^-) no se detectó en ninguna muestra de agua de red (A), cumpliendo con la mejor calidad entre las tres aguas. Las muestras de agua depurada (S) presentan concentraciones de hasta $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de N-NTK y $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de N-NH_4^+ , con una media y mediana en torno a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos parámetros. Las muestras de agua regenerada (T) presentan valores bajos de N-NTK, desde no detectable ($<3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) hasta un máximo de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, siendo la media inferior al límite de detección ($<3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). No se detectó N-NH_4 en ninguna de las muestras de agua regenerada (T), hecho que demuestra también la reducción de carga de nutrientes gracias al tratamiento terciario, mejorando considerablemente la calidad del agua.

A pesar de no detectar nitratos en ninguna de las muestras analizadas por cromatografía iónica ($<1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), en algunos cromatogramas se intuían ciertos picos de esta especie química. Sin embargo, no pudieron ser cuantificados por la interferencia que generan las altas concentraciones de cloruros, la señal analítica de los cuales solapan las áreas de los nitratos.

Como ya se ha comentado anteriormente, el nitrógeno, junto con el fósforo, son nutrientes esenciales para las plantas. Las aguas residuales urbanas tratadas contienen mayor carga en nutrientes que el agua de red, hecho que puede aumentar la fertilidad del suelo y la productividad de los cultivos. Sin embargo, un aporte excesivo de estos nutrientes en las aguas de riego pueden dar lugar a un exceso de los mismos en el suelo y una lixiviación hacia las aguas subterráneas, provocando eutrofización e incluso toxicidad en algunos hábitats y disminución de la calidad de las cosechas (Candela *et al.*, 2007; Jiménez, 2006; Knobelock *et al.*, 2000; Wu, 1999).

El RD1620/2007 no establece un valor máximo admisible para estos dos parámetros (N y P). La ISO 16075 (2015), propone un valor límite para el N total de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y para el N amoniacal de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, según se estableció en la normativa israelí. Por otro lado, la normativa italiana DM 185/2003 marca solamente el valor del N-NTK y establece un

valor más restrictivo de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Según estas normativas, tanto el agua de red (A) como el agua regenerada (T) son perfectamente aptas para el riego de cultivos, mientras que el agua depurada (S) excede el valor máximo permitido para el N-NTK y para el N-NH₄. Una vez más, el tratamiento terciario muestra la mejoría en la calidad de las aguas y marca la diferencia entre un agua no apta y apta para el riego.

Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los grupos T-S y S-A, pero no entre T y A (Figura 6.4).

Fósforo

El fósforo, analizado como fosfato (PO_4^{3-}) por cromatografía iónica, no se detectó en ninguna de las muestras analizadas ($< 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

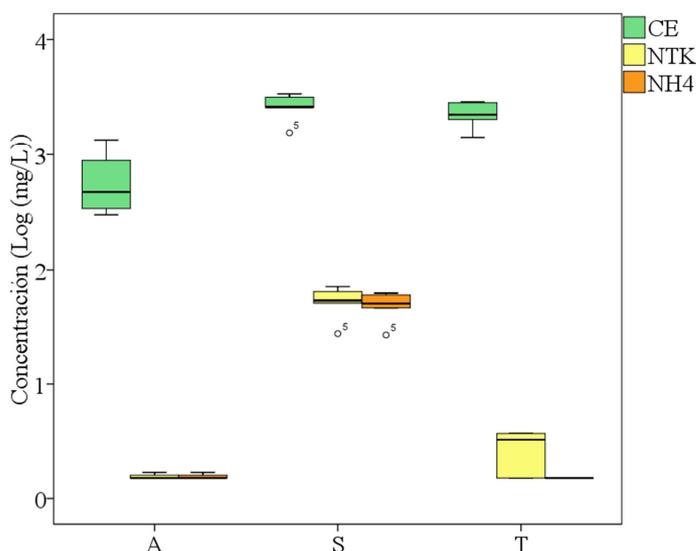


Figura 6.4. Diagramas de cajas para los parámetros generales de calidad de aguas de riego que presentan diferencias significativas entre grupos ($p < 0.05$). El eje de abscisas representa los tipos de agua de riego: red (A), depurada (S) y regenerada (T). Los círculos representan valores atípicos. El número junto a cada círculo indica el número de la muestra de la matriz de datos.

Resultados de los análisis de especies iónicas de las aguas de riego

En la Tabla 6.6 se muestran los resultados de los estadísticos descriptivos para algunas especies iónicas de las aguas de riego. Posteriormente se realizaron pruebas ANOVA no paramétrica (Kruskal-Wallis y U de Mann Whitney) a un 95% de confianza ($p < 0.05$) y los parámetros que presentaron diferencias significativas entre dos o más grupos se representan en los diagramas de cajas y bigotes (*boxplot*) de la Figura 6.5. Las variables que mostraron diferencias significativas fueron: K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, Br⁻. Como se observa en la Figura 6.5, las diferencias más marcadas de concentración de las especies iónicas son entre agua de red (A) y agua residual tratada (S y T) pero entre agua depurada (S) y regenerada (T) son bastante similares. Por otro lado, la concentración de calcio (Ca²⁺) y de sulfatos (SO₄⁻²) es muy similar en los tres tipos de agua y los análisis de la varianza no mostraron diferencias significativas entre grupos ($p < 0.05$).

Calcio/Magnesio

La concentración media de calcio (Ca²⁺) en los tres tipos de aguas analizadas es muy similar. En cambio, se aprecian diferencias significativas en la concentración de magnesio (Mg²⁺) entre las muestras de agua de red (A) y las muestras de aguas depurada y regenerada (S y T), éstas últimas con concentraciones superiores (Tabla

6.6). Por lo tanto, si las concentraciones de Ca^{2+} son similares y las concentraciones en Mg son superiores en aguas depuradas y regeneradas, la relación Ca/Mg será inferior para estas últimas.

Según Ayers y Westcot (1987), los efectos potenciales del sodio son ligeramente mayores cuando en el agua de riego, o en la solución del suelo, la relación Ca/Mg es menor que la unidad., Si bien para los tres tipos de aguas la relación Ca/Mg es superior a la unidad, esta relación es $A > T > S$, siendo en las aguas depuradas (S) próxima a la unidad. Por lo tanto, en caso de regar con aguas depuradas de tipo S, se debería prestar mayor atención a posibles problemas relacionados con el sodio.

Potasio (K^+)

El potasio (K) es un macronutriente para las plantas; se trata de un elemento esencial de elevada movilidad en el suelo como K^+ . Es conocido que la carga de nutrientes en aguas residuales (incluso tratadas) es superior que en aguas de riego convencionales, como las aguas de pozo. En la Tabla 6.6 se observa que la concentración media de potasio (K^+) obtenida para el agua de red (A) fue bastante variable ($10 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y significativamente diferente ($p < 0.05$) que para aguas de depuradora (T y S), mientras que entre agua depurada (S) y regenerada (T) no se observaron diferencias significativas ($p < 0.05$). Para muestras de agua del grupo S la concentración de K^+ fue de $40 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y para muestras del grupo T de $30 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabla 6.6. Estadísticos descriptivos de los iones mayoritarios de las aguas de riego

Agua	Estadístico	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-
A	N	4	4	4	4	4	4	1	3
	Mínimo	30	2	10	20	90	110	-	<0.1
	Máximo	50	25	30	130	250	170	-	<0.1
	Media	40	10	20	60	170	160	-	<0.1
	Mediana	50	7	10	50	170	170	80	<0.1
	SD	10	10	10	50	80	30	-	-
S	N	6	6	6	6	6	6	2	5
	Mínimo	40	30	30	200	300	140	190	0.4
	Máximo	50	60	50	400	500	210	250	2.2
	Media	40	40	40	300	400	180	220	1.1
	Mediana	40	50	40	300	400	190	-	0.9
	SD	4	10	10	100	100	30	50	0.7
T	N	6	6	6	6	6	6	1	4
	Mínimo	40	10	10	90	300	160	-	0.3
	Máximo	80	50	40	350	600	230	-	2.1
	Media	60	30	30	250	400	190	-	1.4
	Mediana	50	40	30	250	400	180	110	1.6
	SD	10	10	10	100	100	30	-	0.8

Los valores representan concentraciones expresadas en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tipos de agua: red (A), depurada (S), regenerada (T). N: número de muestras. SD: desviación estándar.

Sodio (Na^+)

Los resultados de la Tabla 6.6 reportan que la concentración media de sodio (Na^+) de las muestras de agua depurada (S) y regenerada (T), es entre cuatro y cinco veces superior que para las muestras de agua de red (A) y se demostró que existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre agua de red y aguas de depuradora (S y T) (Figura 6.5). El agua depurada es la de peor calidad pero tras el proceso de regeneración no se observa

una mejora substancial de la calidad con respecto al sodio, pasa de $300 \pm 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en aguas depuradas y no regeneradas (S) a $250 \pm 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ tras el tratamiento de regeneración (aguas de tipo T).

Según los varemos estipulados por Ayers y Westcot (1987) sobre peligro por toxicidad de sodio en cultivos, derivado del agua de riego, concentraciones de $\text{Na} < 3 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($< 69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no requieren de una restricción específica, mientras que concentraciones entre 3 y 9 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($69\text{-}207 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) supone una restricción entre leve y moderada y para valores superiores a 9 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($> 207 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) una restricción severa. Este tipo de restricciones consistiría en períodos de riego en exceso para inducir un lavado de las sales y así mejorar la calidad del suelo y evitar problemas de salinización. Por lo tanto, mientras que para el riego con agua de red (A) no se requiere restricción en su uso, el riego con aguas residuales tratadas implicaría un uso restringido. Sin embargo, la gravedad se reduce porque los suelos implicados son bastante arenosos y existe muy buen drenaje, disminuyendo así, los efectos potenciales de toxicidad por iones específicos como el sodio, mediante lavados del suelo.

Cloruro (Cl^-)

Los resultados de la Tabla 6.6 muestran que la concentración media de cloruros (Cl^-) en las aguas residuales urbanas tratadas (S y T) es de $400 \pm 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, más del doble que en las muestras de agua de red (A) ($170 \pm 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Las pruebas ANOVA no paramétrica mostraron diferencias significativas entre el agua de red y agua depurada y entre agua de red y agua regenerada ($p < 0.05$) (Figura 6.5).

Según los varemos estipulados por Ayers y Westcot (1987) sobre peligro por toxicidad de cloro en cultivos derivado del agua de riego, concentraciones de cloruro $\text{Cl}^- < 4 \text{ meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($< 90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) no requieren de una restricción específica, mientras que concentraciones de entre 4 y 10 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($90\text{-}355 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) supone una restricción entre leve y moderada y para valores superiores a 10 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ ($> 355 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) una restricción severa. Por lo tanto, el agua de red ya es de baja calidad pero el riego con aguas residuales tratadas implicaría un uso restringido, como se ha explicado en el caso del sodio. El RD1620/2007 no regula este parámetro, pero la legislación italiana (DM 185/2003) marca un valor máximo aceptable de Cl^- de $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y las recomendaciones de la WHO (2007) una concentración de $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Sin embargo, como se ha comentado, la gravedad se reduce porque los suelos implicados son bastante arenosos y existe muy buen drenaje, disminuyendo así, los efectos potenciales de toxicidad por iones específicos, mediante lavados del suelo.

Bromuro (Br^-)

El bromuro (Br^-) muestra diferencias significativas entre el agua de red (A) y el agua depurada y regenerada (S y T) para un $p < 0.05$ (Tabla 6.6 y Figura 6.5). No se detectó Br^- en muestras de agua de red (A) ($< 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), mientras que en aguas de tipo S y T se detectó en concentraciones de $1.1 \pm 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $1.4 \pm 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente.

Existe poca bibliografía sobre este elemento del grupo de los halógenos en aguas residuales y regeneradas; tampoco existen normativas al respecto que regulen los límites máximos permitidos, ni guías de buenas prácticas de referencia. Algunos autores indican que, para evitar efectos por toxicidad de bromo en organismos, en las aguas

subterráneas la concentración de Br^- no debe exceder $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Flury y Papritz, 1993). Si cogemos este valor de referencia como concentración máxima permitida, las aguas depuradas (S) y regeneradas (T) excederían dicho valor.

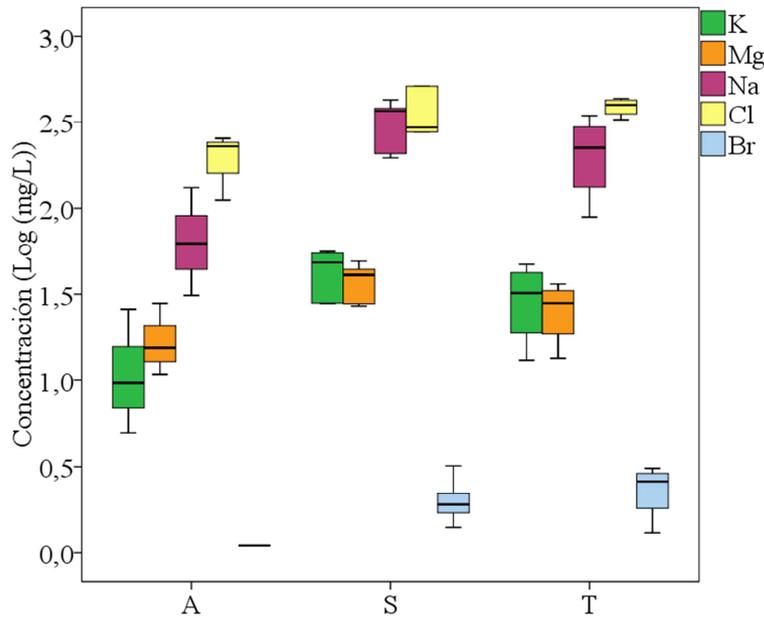


Figura 6.5. Diagramas de cajas para las especies iónicas en distintas aguas de riego que presentan diferencias significativas en las concentraciones. El eje de abscisas representa los tipos de agua de riego: red (A) y depurada (S) y regenerada (T).

Clasificación hidrogeoquímica de las aguas de riego

Los bicarbonatos se analizaron solamente en algunas muestras, para tener un valor aproximado y poder clasificar las aguas según el diagrama de Stiff, que muestra una visualización rápida del tipo de agua y el grado de mineralización (ancho de la gráfica). Como se puede observar en los diagramas de Stiff (Figura 6.6), el agua de red (A) es de tipo clorurada sulfatada cálcica, mientras que el agua depurada (S) es sódico sulfatada bicarbonatada y el agua regenerada (T) sódico sulfatada cálcica.

El resultado a destacar es que las aguas de red presentan menor carga iónica, hecho que se relaciona con los valores de menor CE.

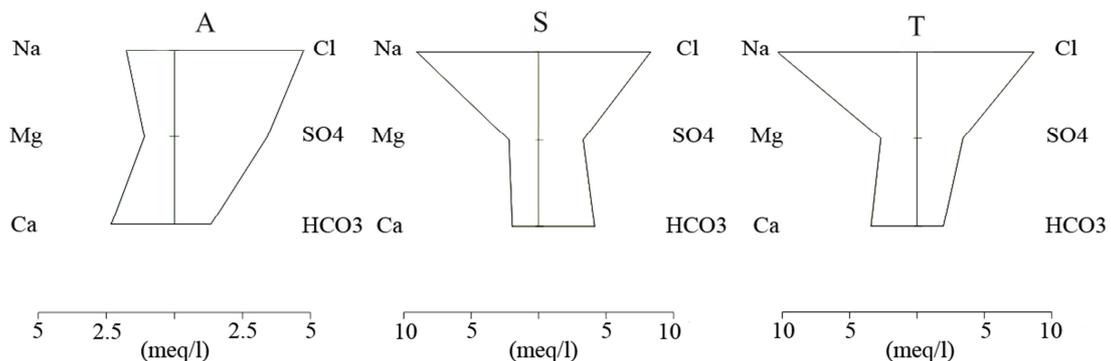


Figura 6.6. Diagramas de Stiff para los tres tipos de agua de riego: red (A), depurada (S), regenerada (T).

Clasificación de las aguas de riego según las normas Riverside

Relación de adsorción de sodio (RAS)

A partir de los valores de concentraciones medias de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} detectados en las aguas de riego (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), y transformados a $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$, fue posible calcular la relación de absorción de sodio (RAS), que es un indicador de la calidad de las aguas de riego (Ayers y Westcot, 1987 y 1994). En la Tabla 6.7 se muestran los valores de RAS obtenidos para cada tipo de agua, junto con las clases atribuidas según las normas Riverside.

Tabla 6.7. Relación de absorción de sodio (RAS) y clasificación de las aguas según las normas Riverside

Grupo	RAS ($\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$)	CE ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$)	Clase	Calidad y normas de uso
A	2	700	C2-S1	C2: Agua de salinidad media Se recomienda: grado moderado de lavado, plantas moderadamente tolerantes a las sales S1: Aguas con bajo contenido en sodio Riego limitado a suelos con textura gruesa o suelos orgánicos de buena permeabilidad
S	8	2700	C4-S2	C4: Agua de salinidad muy alta No apropiada para riego bajo condiciones ordinarias; puede usarse ocasionalmente en situaciones muy especiales. Se requiere suelos muy permeables, drenaje adecuado, lavado de sales y selección de cultivos altamente tolerantes a las sales.
T	7	2300	C4-S2	S2: agua con contenido medio en sodio. En suelos de textura fina el Na representa un peligro considerable. Puede usarse en suelos con textura gruesa o suelos orgánicos de buena permeabilidad.

Tipos de agua de riego: red (A), depurada (S), regenerada (T)

Resultados de los análisis de elementos traza y ultratrazas de las aguas de riego

En la Tabla 6.8 se muestran los resultados estadísticos descriptivos para los elementos traza y ultratrazas en las aguas de riego. Las unidades de las concentraciones de todos los elementos están expresadas en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. No se detectó plata ni cadmio en ninguna muestra ($<0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) y para el resto de elementos, las concentraciones están muy por debajo de los valores límite permitidos en cualquiera de las normativas europeas y estatales vigentes (Tabla A1.1 de anexos). Respecto a estos elementos, cualquiera de los tres tipos de agua (A, S, T) es apta para el riego de cultivos de cualquier tipo.

El test de ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para muestras independientes, con un $p=0.05$ muestra que existen diferencias significativas entre las concentraciones de Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn entre grupos de agua. En el diagrama de cajas de la Figura 6.7 se representan los elementos traza y ultratrazas con diferencias significativas ($p<0.05$) entre dos o más grupos. Se observa que las diferencias de concentración de las especies iónicas en muestra de agua de riego son más significativas entre agua de red (A) y agua residual tratada (independientemente que sea depurada (S) o regenerada (T)).

Tabla 6.8. Estadísticos descriptivos de los elementos traza de las aguas de riego

Tipo	Estadístico	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Sb	Hg	Pb
A	N	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Mínimo	<0.1	<0.8	<0.8	0.3	1.1	<0.8	64	<1	0.2	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	<0.1
	Máximo	3.9	1.1	<0.8	0.8	12.3	7.7	288	1.2	0.4	<0.1	<0.1	2.8	0.13	<0.1
	Media	1.6	<0.8	<0.8	0.5	5.4	2.9	154	1.0	0.3	<0.1	<0.1	1.2	0.10	<0.1
	Mediana	1.3	<0.8	<0.8	0.5	4.1	1.7	132	1.1	0.2	<0.1	<0.1	0.8	0.12	<0.1
	SD	1.8	-	-	0.2	5.0	3.3	106	0.2	0.1	-	-	1.0	0.04	-
S	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Mínimo	1.0	24	17	0.86	12	4	5	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.11	<0.1
	Máximo	1.8	39	144	2.01	22	10	22	3.5	0.22	<0.1	<0.1	0.9	0.46	0.57
	Media	1.3	32	64	1.34	18	6	13	2.1	0.10	<0.1	<0.1	0.3	0.20	0.28
	Mediana	1.2	32	52	0.97	20	6	11	2.8	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.12	0.30
	SD	0.3	5	47	0.57	5	2	7	1.5	0.07	-	-	0.4	0.15	0.23
T	N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Mínimo	0.4	52	9	1.1	14	1.2	17	<1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Máximo	1.5	186	51	3.4	80	4.3	44	3.3	0.24	<0.1	<0.1	2.5	<0.1	0.28
	Media	1.1	105	26	2.5	40	2.9	26	1.7	0.18	<0.1	<0.1	1.4	<0.1	0.18
	Mediana	1.1	97	17	3.0	34	3.7	22	1.7	0.20	<0.1	<0.1	1.6	<0.1	0.19
	SD	0.4	50	18	0.9	26	1.5	11	1.0	0.08	-	-	0.9	-	0.08

Los valores representan concentraciones expresadas en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tipos de agua: red (A), depurada (S), regenerada (T). N: número de muestras. SD: desviación estándar.

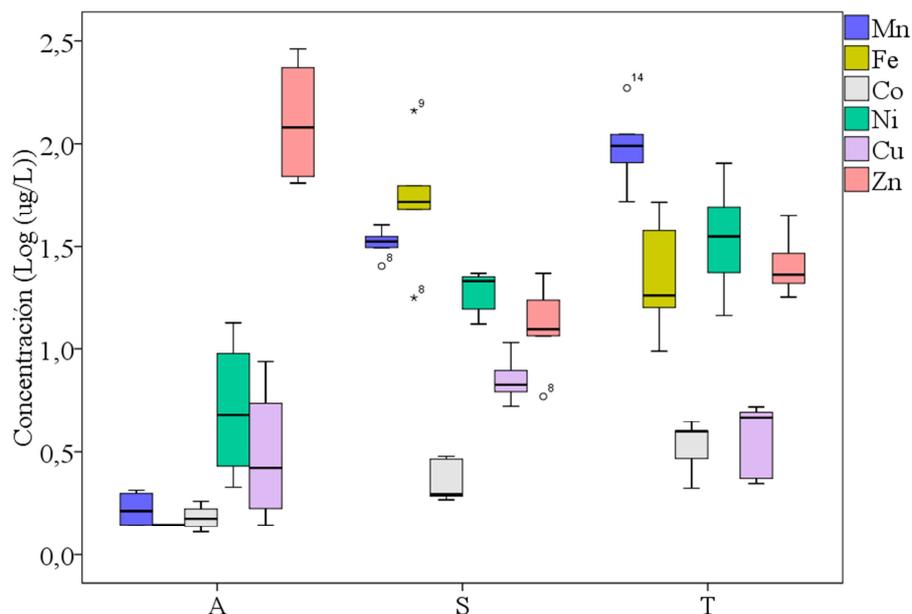


Figura 6.7. Diagramas de cajas para los elementos traza en distintas aguas de riego que presentan diferencias significativas en las concentraciones. El eje de abscisas representa los tipos de agua de riego: red (A), depurada (S) y regenerada (T). Los círculos representan valores atípicos y los asteriscos valores extremos. Los números junto a cada símbolo indican el número de la muestra de la matriz de datos.

La prueba de U de Mann-Whitney mostró que existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre agua de red (A) y agua depurada (S) para los siguientes elementos: Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Sb; entre agua de red (A) y agua regenerada (T) para: Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Hg, Pb; y entre S y T para: Mn, Co, Cu, Zn y Hg.

Resultados microbiológicos de las aguas de riego

En este apartado se muestran los resultados de dos parámetros microbiológicos de calidad de las aguas analizadas, el indicador bacteriano (*Escherichia coli* o *E. coli*) y el indicador viral bacteriófagos somáticos.

En la Tabla 6.9 se muestran los resultados estadísticos descriptivos para la concentración de *E. coli* y de bacteriófagos somáticos de las aguas analizadas. Los valores de *E. coli* se expresan en UFC/100 mL (ulog), siendo UFC unidades formadoras de colonias, mientras que los valores de bacteriófagos somáticos se expresan en Log UFP/100 mL (ulog), siendo UFP unidades formadoras de placas.

Tanto en las muestras analizadas de agua de red (A) como en las de agua regenerada (T) no se detectaron *E. coli* (< 0.1 ulog). Sin embargo, los valores de concentración este microorganismo en el agua depurada (S) son bastante elevados; oscilan entre 4 y 6.4 ulog con una media y desviación estándar de 5.7 ± 0.6 ulog.

Como ya hemos visto a lo largo de la tesis, según el RD 1620/2007, el valor máximo permitido de *E. coli* en el agua regenerada para riego en agricultura depende del tipo de cultivo a regar. En función del nivel de restricción, se le asigna un valor de calidad del 1 al 3, de más a menos restrictivo. Para el riego de cultivos con sistema de aplicación del agua regenerada con las partes comestibles para alimentación humana en fresco (calidad 1) el límite es de 100 UFC/100 mL o, lo que es lo mismo, de 2 ulog.

Tabla 6.9. Estadísticos descriptivos de la concentración de *Escherichia coli* y bacteriófagos somáticos de las aguas de riego analizadas

	N	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	SD
<i>Escherichia coli</i> (Log UFC/100 mL)						
A	9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-
S	11	4.0	6.4	5.7	5.9	0.6
T	20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-
<i>Bacteriófagos</i> (Log UFP/100mL)						
A	9	<1.3	<1.3	<1.3	<1.3	-
S	12	3.0	6.9	5.6	5.9	1.1
T	22	<1.3	2.2	1.5	1.6	0.7

Tipos de agua: red (A), depurada (S), regenerada (T). N: número de muestras. SD: desviación estándar

En cuanto al indicador viral (bacteriófagos somáticos) no se detectaron UFP en ninguna de las muestras analizadas de agua de red (A). Para las aguas regeneradas (T), a diferencia de la *E. coli*, se detectaron bacteriófagos somáticos en 13 de 19 muestras analizadas, siendo 2.2 ulog la concentración máxima y 1.5 ulog la concentración media. No se detectaron bacteriófagos somáticos en ninguno de los tres replicados de los dos muestreos de marzo y, tanto en los meses de febrero como en los de abril y mayo, las concentraciones de bacteriófagos somáticos en las aguas del efluente terciario (T) fueron similares. Para las aguas depuradas (S) se detectaron concentraciones de bacteriófagos de 3 ulog hasta 6.9 ulog, con una concentración media de 5.9 ulog.

Como ya se comentó, los bacteriófagos somáticos no se regulan en la normativa española RD1620/2007 ni en las guías de referencia a nivel internacional sobre aguas reutilizadas. Como criterio de referencia nos referiremos a la normativa francesa NOR: AFSP1410752A (2014). Dicha normativa establece que para riego de verduras, frutas y vegetales sin transformación o tratamiento industrial, debe haber una disminución igual o superior a 4 ulog entre el agua cruda (de entrada a la depuradora) y el agua regenerada.

En el experimento actual no se analizaron aguas a la entrada de la depuradora pero se puede coger como estimación el valor reportado en la tesis doctoral de Alcalde (2012) de 6.7 ulog en el agua cruda. Según este valor, el agua depurada (de la salida del secundario) no sería apta para este uso, mientras que con un tratamiento terciario se reduce la concentración media de bacteriófagos somáticos en 4 ulog, es decir, 10000 UFP/100 mL. Por lo tanto, mientras el agua depurada (S) contiene una población de bacteriófagos somáticos muy elevada y no apta para riego agrícola de ningún tipo, tras el tratamiento terciario se reduce considerablemente el número de bacteriófagos somáticos y el agua sería apta para riego agrícola de cualquier tipo de cultivo.

6.4.3. Composición química multielemental de los vegetales en muestra total mediante EDXRF

Resultados de la composición química multielemental total en *Daucus carota*

Los resultados del análisis estadístico descriptivo de las variables analizadas para cada uno de los grupos (A, S, T) de *Daucus carota* se muestran en la Tabla 6.10. Los grupos representan las muestras de raíces comestibles de *Daucus carota* que fueron regadas con cada uno de los tipos de agua: red (A), depurada (S) y regenerada (T).

Posteriormente se realizaron pruebas ANOVA no paramétrica (Kruskal-Wallis y U de Mann Whitney) a un 95% de confianza ($p=0.05$) y los parámetros que presentaron diferencias significativas entre dos o más grupos (Na, Mg, S, Cl, Ca, Zn, Br, Rb) se representan en los diagramas de cajas y bigotes (*boxplot*) de la Figura 6.8.

Se observa que las diferencias de concentración de los elementos químicos considerados son más significativas entre muestras de *Daucus carota* regadas con agua de red (A) y regadas con agua de depuradora, independientemente que sea depurada (S) o regenerada (T).

Sodio (Na)

La concentración media de sodio (Na) en *Daucus carota* regadas con agua de red (A) fue de $1157 \pm 215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y las muestras regadas con aguas residuales urbanas tratadas superaron los $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (siendo $2222 \pm 416 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para el grupo S y $2419 \pm 264 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para el grupo T). Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las muestras regadas con agua de red (A) y las muestras regadas con aguas de depuradora, ya sea depurada (S) o regenerada (T), pero no entre los grupos S y T (Tabla 6.10 y Figura 6.8). Estas diferencias en la concentración de Na en *Daucus carota* se asocian a las diferencias composicionales en las agua de riego comentadas en el apartado 6.4.2.

Algunos autores describen que *Daucus carota* es una especie considerada baja en sodio (Kjercová *et al.*, 2016). Sin embargo, como ya se ha comentado en otros apartados de la tesis, se clasifica como un cultivo semitolerante a este elemento (Ayers y Westcot, 1987) que puede alcanzar los $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 2000).

Los valores obtenidos son comparables a las concentraciones reportadas en los trabajos de Kjercová *et al.* (2016) ($57\text{-}1150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) o de Warman y Harvard (1997) ($1170\text{-}4640 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) para zanahorias no ecológicas (con adición de pesticidas, cal agrícola y fertilizantes NPK). Por otro lado, Panadino *et al.* (2011) obtuvieron una concentración media de sodio de $2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ en muestras de *Daucus carota* regadas con agua de pozo (Tabla A6.2 de anexos).

Magnesio (Mg)

La concentración media de magnesio (Mg) detectada en *Daucus carota* regadas con agua de red (A) fue de $1429 \pm 197 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y las muestras regadas con agua de tipo S y T de $1823 \pm 224 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $1918 \pm 50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Los resultados de las pruebas ANOVA no paramétrica mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) para la concentración de magnesio (Mg) entre las muestras regadas con agua de red (A) y las muestras regadas con aguas depuradas y regeneradas (S y T) pero no entre los grupos S y T (Tabla 6.10 y Figura 6.8). Estos resultados se pueden relacionar con las diferencias de composición de las aguas de riego comentadas en el apartado 6.4.2.

Los valores obtenidos más similares fueron los encontrados en el trabajo de Asad (2016) ($1700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) para *Daucus carota* regada con agua de pozo. Sin embargo, los valores proporcionados por las bases de datos nutricionales de varios países son bastante inferiores (Tabla A6.2 de anexos).

Fósforo (P)

El fósforo (P) es un macronutriente y por eso se encuentra en elevadas concentraciones, entre 2473 y 3118 mg·kg⁻¹ (Tabla 6.10). Aunque las concentraciones de P en muestras de *Daucus carota* regadas con agua de red son ligeramente inferiores. Los resultados no mostraron diferencias significativas para p<0.05 entre los tres grupos de muestras (A, S, T) (Figura 6.8). En cuanto a las concentraciones de la especie de P analizada en las aguas de riego (PO₄⁻²) tampoco se observaron diferencias significativas entre las tres aguas, ya que no se detectaron fosfatos en ninguna de ellas.

Los valores de concentraciones de fósforo son comparables a los resultados obtenidos por Warman y Harvard (1997) para zanahorias no ecológicas (2230-3280 mg·kg⁻¹).

Azufre (S)

El azufre es también un macronutriente de elevada movilidad. Los resultados analíticos (Tabla 6.10) muestran que los grupos S y T tienen mayor concentración en este elemento (2351±240 mg·kg⁻¹ y 2228±176 mg·kg⁻¹, respectivamente) que las muestras del grupo A (1623±157 mg·kg⁻¹). Es decir, se observan diferencias significativas para p<0.05 entre muestras regadas con agua de red (A) y muestras regadas con aguas procedentes de depuradora urbana tratada (S y T), mientras que no salieron diferencias significativas entre los grupos S y T (Figura 6.8). Los resultados más similares se registraron en las muestras analizadas en el trabajo de Warman y Harvard (1997) para zanahorias no ecológicas (2230-3280 mg·kg⁻¹).

Según los resultados obtenidos de los análisis de las aguas de riego, los sulfatos no serían responsables de tales diferencias, ya que no se observaron diferencias significativas entre los grupos de aguas A, S y T (apartado 6.4.2).

Cloro (Cl)

Las concentraciones de cloro (Cl) detectadas en *Daucus carota* son bastante elevadas para todos los grupos, aunque la concentración media en muestras regadas con aguas tratadas (S y T) es considerablemente superior que en las muestras regadas con agua de red (A), mostrando diferencias significativas para p<0.05 (Figura 6.8).

Podemos comparar los resultados de este estudio con los resultados obtenidos en el experimento de Sahin *et al.* (2012), en el cual analizan, también por XRF, muestras de suelos y de *Daucus carota* sometidas a varios tratamientos (distintas dosis de adición de KCl y KBrO₂). En su experimento, la concentración de Cl en las muestras de suelo es igual que para los suelos objeto de este estudio (580 mg·kg⁻¹).

Paralelamente, para el blanco de su experimento (sin adición de ningún compuesto) la concentración de Cl en la raíz de *Daucus carota* es de 3990 ± 320 mg·kg⁻¹. Este resultado es muy similar al obtenido en las muestras de *Daucus carota* del grupo A de nuestro estudio (4726±808 mg·kg⁻¹ Cl), las cuales representan el blanco del experimento, que corresponde a muestras regadas con agua de red (170±83 mg·L⁻¹ Cl).

Por otro lado, en el experimento de Sahin *et al.* (2012) una adición de Cl de 10 mmol·kg⁻¹ (3.5 mg·kg⁻¹) dio lugar a una concentración de Cl de 11040±290 mg·kg⁻¹ en

la raíz de *Daucus carota*, mientras que una adición de Cl de 20 mmol (710 mg·kg⁻¹) dio lugar a una concentración de Cl de 14750±1180 mg·kg⁻¹ en la raíz del vegetal. En nuestro caso, para las muestras de *Daucus carota* regadas con agua depurada (387±118 mg·L⁻¹Cl⁻ en agua) se obtuvo una concentración de Cl en *Daucus carota* de 7179±878 mg·kg⁻¹ y para el grupo de muestras regadas con agua regenerada (408±99 mg·L⁻¹ Cl⁻ en agua) una concentración de 7653±760 mg·kg⁻¹ en *Daucus carota*.

Por lo tanto, se observa claramente que un aporte adicional de Cl⁻ (en agua o en suelo) da lugar a un aumento significativo en la concentración de Cl en *Daucus carota*. De todas maneras, hay que tener en cuenta las interacciones con el ion Br⁻ y con otros elementos presentes en las aguas y en el suelo (ver comentarios para el Br).

Tabla 6.10. Concentraciones de elementos en *Daucus carota* de elementos

Agua de riego	Estadístico	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
A	Mínimo	965	1268	563	2473	1445	3794	15956	2493
	Máximo	1389	1650	618	2876	1742	5221	19193	2662
	Media	1157	1429	594	2704	1623	4726	17858	2554
	Mediana	1117	1369	603	2764	1681	5165	18426	2507
	SD	215	197	28	208	157	808	1691	93
S	Mínimo	1810	1580	533	2647	2098	6415	18400	2370
	Máximo	2642	2022	653	3118	2577	8139	21149	2484
	Media	2222	1823	589	2900	2351	7179	19679	2432
	Mediana	2216	1869	583	2935	2378	6984	19489	2443
	SD	416	224	60	237	240	878	1384	58
T	Mínimo	2117	1870	606	2684	2024	6779	15968	2259
	Máximo	2610	1971	695	2834	2332	8158	17830	2390
	Media	2419	1918	647	2760	2228	7653	17167	2338
	Mediana	2530	1913	640	2763	2328	8023	17704	2367
	SD	264	50	44	74	176	760	1040	69

Agua de riego	Estadístico	Fe	Mn	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
A	Mínimo	27	4	5	14	8	2	13	<2.5
	Máximo	45	7	6	16	18	2	15	<2.5
	Media	36	5	5	15	14	2	14	<2.5
	Mediana	36	4	5	15	17	2	15	<2.5
	SD	9	1	0	1	5	0	1	-
S	Mínimo	15	2	5	19	20	3	12	<2.5
	Máximo	29	5	7	23	40	4	15	<2.5
	Media	19	3	6	21	27	3	13	<2.5
	Mediana	15	4	6	21	23	3	13	<2.5
	SD	8	1	1	2	10	0	1	-
T	Mínimo	25	3	5	16	24	2	12	<2.5
	Máximo	59	10	6	18	57	5	13	<2.5
	Media	39	5	5	16	36	3	12	<2.5
	Mediana	34	4	6	16	29	4	12	<2.5
	SD	17	3	0	1	17	1	0	-

Las concentraciones de los elementos químicos están expresadas en mg·kg⁻¹ y los valores se obtuvieron para n=3 (donde n es el número de muestras). A, T, S indican grupos de *Daucus carota* que fueron regadas con distintos tipos de agua: red (A), depurada (S) y regenerada (T). SD: desviación estándar.

Potasio (K)

En la Tabla 6.10 se observa que el potasio (K) es el elemento mayoritario en raíces de *Daucus carota*, tal como apuntan otros autores, como por ejemplo Krejcová, *et al.* (2016). Como ya se comentó en capítulos anteriores, el potasio es un elemento móvil, fácilmente absorbido por las raíces de las plantas. La concentración máxima obtenida en

este experimento fue de $21149 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (en muestras del grupo S) y la concentración mínima de $15956 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (en muestras del grupo A). Los resultados de los análisis de la varianza de Kruskal- Wallis y U de Mann-Whitney señalan que los ejemplares de *Daucus carota* regados con agua depuradora (S) presentan concentraciones de potasio ligeramente superiores con respecto a aquellos regados con agua de red (A), pero sin mostrar diferencias significativas para $p < 0.05$. En cambio, entre grupos de muestras T y S sí se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) con mayor concentración en muestras regadas con agua de depuradora (S). En cambio, en las aguas de riego las diferencias en las concentraciones de K^+ se dieron entre aguas de red (menor concentración de K^+) frente a aguas de depuradora, tanto depurada como regenerada (apartado 6.4.2).

Calcio (Ca)

Los resultados experimentales mostraron que la variabilidad de los valores de calcio en *Daucus carota*, independientemente del tratamiento aplicado, es baja ($2493\text{-}2662 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el grupo A, $2370\text{-}2484 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el grupo S y $2259\text{-}2390 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para el grupo T) (Tabla 6.10). Si bien se notan ciertas diferencias entre los tres grupos de muestras, de los cuales el grupo A presentó concentraciones de Ca algo superiores, la concentración de calcio en los tres tipos de agua de riego fue muy similar y el resultado de ANOVA de Kruskal-Wallis ($p < 0.05$) no fue significativo.

Los resultados de concentración de calcio en *Daucus carota* fueron similares a los obtenidos en el trabajo de Pandino *et al.* (2011) para muestras regadas con agua de pozo (Tabla A6.2 de anexos).

Hierro (Fe)

El rango de concentración de hierro (Fe) obtenido en las muestras experimentales de *Daucus carota* fue de $15\text{-}59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Es el micronutriente de mayor concentración. Estas concentraciones son similares a las obtenidas por algunos autores aunque, en comparación con los datos proporcionados por las bases de datos alimentarias de diferentes países, las zanahorias estudiadas son ricas en hierro (Tabla A6.2 de anexos). Según los resultados obtenidos del análisis de Kruskal-Wallis no se aprecian diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las muestras de *Daucus carota* de los distintos grupos (A, S, T).

Manganeso (Mn)

El manganeso es también un micronutriente que se encuentra en menor concentración que el hierro ($2\text{-}10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), pero que presenta un comportamiento similar a éste. Tampoco se observaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los grupos A, S y T de *Daucus carota* pero sí se observaron diferencias en las aguas de riego, siendo superior en las aguas depuradas y regeneradas (S y T) con respecto al agua de red (A) (apartado 6.4.2).

Cobre (Cu)

Los resultados de concentración de cobre, otro micronutriente, tampoco mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los tres grupos de *Daucus carota*. El rango de

concentraciones obtenido fue de 5-7 mg·kg⁻¹, comparable con los reportados en trabajos de otros autores (Tabla A6.2 de anexos).

Zinc (Zn)

La concentración de zinc en muestras de *Daucus carota* regadas con agua depurada (S) fue superior con respecto a los grupos A y T, presentando diferencias significativas para $p < 0.05$ (Figura 6.8). Sin embargo, estos resultados no están en concordancia con los resultados obtenidos en los análisis de aguas, en los cuales las concentraciones superiores de Zn se detectaron en el agua de red (A) (apartado 6.4.2).

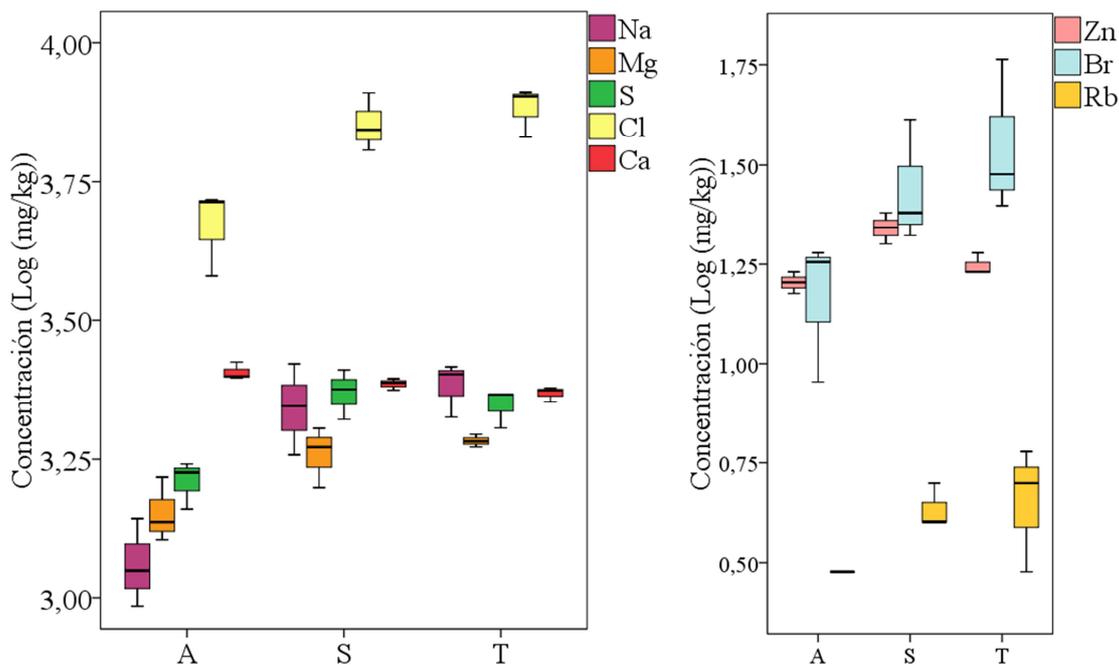


Figura 6.8. Diagramas de cajas para los elementos que presentan diferencias significativas ($p < 0.05$) entre grupos de *Daucus carota* según tipo de agua de riego recibida: red (A), depurada (S) y regenerada (T).

Bromo (Br)

Los resultados obtenidos de los tests estadísticos mostraron que la concentración media de bromo en raíces de *Daucus carota* regadas con aguas residuales urbanas tratadas (S o T) es significativamente superior ($p < 0.05$) que en las muestras regadas con agua de red (A) (Tabla 6.10 y Figura 6.8).

Los resultados del presente estudio muestran que las raíces de *Daucus carota* regadas con agua depurada (S) (1.1 ± 0.7 mg·L⁻¹ Br⁻ en agua) presentaron concentraciones de Br de 27 ± 10 mg·kg⁻¹ y las raíces regadas con agua regenerada (1.4 ± 0.8 mg·L⁻¹ Br⁻ en agua) presentaron concentraciones de Br de 36 ± 17 mg·kg⁻¹ en *Daucus carota*.

Según Sahin *et al.* (2012), la concentración de Br en la raíz de *Daucus carota*, para el blanco de su experimento, fue de $17 \pm 1,8$ mg·kg⁻¹, siendo la concentración de Br en el suelo de $4,20$ mg kg⁻¹. Este resultado es muy similar al obtenido en las muestras del grupo A de nuestro estudio (14 ± 5 mg·kg⁻¹ Br en *Daucus carota*), las cuales representan nuestro blanco, correspondiente a muestras regadas con agua de red (< 0.1 mg·L⁻¹ Br⁻), siendo la concentración en el suelo de 18 mg kg⁻¹.

Los resultados experimentales de Sahin *et al.* (2012) muestran que una adición de Br de $0.125 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ($\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dio lugar a una concentración de Br de $549\pm 55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en raíz de *Daucus carota*. Estos resultados muestran claramente la capacidad de absorción del Br por la raíz de *Daucus carota*. Sin embargo, el aporte adicional de Br en el experimento de Sahin *et al.* (2012) es muy superior a la concentración normal de Br en aguas regeneradas.

Sin embargo, para cosechas de larga duración podría aumentar considerablemente la concentración final de Br en el vegetal. Además, el riego prolongado en el tiempo con aguas regeneradas daría lugar a un aumento en la concentración de Br en el suelo, aumentando potencialmente la disponibilidad de este elemento para las plantas. Además, como se observó en estudios anteriores (Queralt *et al.*, 2012; Gallardo *et al.*, 2016) el Br es un elemento que tiende a retenerse en los niveles más superficiales del suelo, disminuyendo en profundidad, y presenta tiempos de resiliencia largos.

El trabajo de Sahin *et al.* (2012) describe por primera vez cómo la interacción entre Cl y Br juega un papel muy importante en los mecanismos de estrés oxidativo en las plantas y los efectos que conlleva. En su trabajo demuestra que un aporte excesivo de Cl rebaja las concentraciones de Br en las raíces y tallos de *Daucus carota*. A elevadas cantidades de Cl disminuye la concentración de clorofila y de carotenoides. Además, un exceso de Br causa estrés oxidativo y daño en las membranas y la reducción de este elemento en *Daucus carota* por aumento en el aporte de Cl no implica que este daño se reduzca.

Plomo (Pb)

El Pb es un elemento potencialmente tóxico (PTE) para las plantas y no se ha detectado, con la técnica empleada, en ninguna muestra de *Daucus carota* ($< 2.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Como ya vimos en el apartado 6.4.2 el aporte de Pb por el agua de riego es mínimo o insignificante: en agua de red no se detectó ($\text{Pb} < 0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), en las aguas depuradas y regeneradas fue de $0.28\pm 0.23 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $0.18\pm 0.08 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. Por tanto, era de esperar no encontrar diferencias en la concentración de Pb entre los tres grupos de muestras consideradas.

Otros elementos

Elementos como el silicio (Si) y estroncio (Sr) no mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las muestras de *Daucus carota* de los tres tratamientos (A, S, T).

Para el caso el rubidio (Rb), los resultados de los análisis estadísticos indican que existen diferencias significativas en la concentración de Rb entre grupos de muestras de *Daucus carota* para un $p < 0.05$ (Tabla 6.10 y Figura 6.8) aunque tales diferencias, desde el punto de vista analítico, no se considerarían significativas. Para las muestras del grupo A la concentración de Rb fue de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en los tres replicados, mientras que para los grupos S y T fue entre 3 y $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ y entre 2 y $5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente.

Resultados de la composición química multielemental total en *Raphanus sativus*

Los resultados del análisis estadístico descriptivo de las variables analizadas para cada uno de los grupos (A, S, T) de *Raphanus sativus* se muestran en la Tabla 6.11. Los

grupos representan las muestras de raíces comestibles de *Raphanus sativus* que fueron regadas con cada uno de los tipos de agua: red (A), depurada (S) y regenerada (T).

Tabla 6.11. Concentraciones de elementos en *Raphanus sativus*

Agua de riego	Estadístico	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca
A	Mínimo	2540	1750	1100	4962	6182	10920	32330	5773
	Máximo	3970	2090	1419	6072	7373	19520	41260	6974
	Media	3050	1950	1236	5693	6640	14943	35983	6492
	Mediana	2640	2010	1190	6045	6366	14390	34360	6729
	SD	798	177	165	633	641	4326	4681	634
S	Mínimo	6130	2590	1290	3011	6643	21980	24150	6367
	Máximo	8760	3150	1470	4600	8381	26640	36400	6576
	Media	7445	2870	1380	3805	7512	24310	30275	6471
	Mediana	7445	2870	1380	3805	7512	24310	30275	6471
	SD	1859	395	127	1123	1228	3295	8662	147
T	Mínimo	6899	3130	1360	4218	8623	27190	35590	6326
	Máximo	7510	3630	1500	4379	8845	28050	35930	6354
	Media	7205	3380	1430	4298	8734	27620	35760	6340
	Mediana	7205	3380	1430	4298	8734	27620	35760	6340
	SD	431	353	98	113	156	608	240	19

Agua de riego	Estadístico	Fe	Mn	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
A	Mínimo	121	10	4	40	28	4	48	<2.5
	Máximo	125	10	6	41	63	13	61	<2.5
	Media	123	10	4	40	40	7	54	<2.5
	Mediana	125	10	4	40	31	4	54	<2.5
	SD	2	0	1	0	19	5	6	-
S	Mínimo	103	10	4	29	103	5	36	<2.5
	Máximo	129	10	5	42	121	12	47	<2.5
	Media	116	10	4	35	112	8	41	<2.5
	Mediana	116	10	4	35	112	8	41	<2.5
	SD	18	0	0	9	12	4	7	-
T	Mínimo	82	10	5	41	102	11	45	<2.5
	Máximo	113	10	6	41	122	12	46	<2.5
	Media	97	10	5	41	112	11	45	<2.5
	Mediana	97	10	5	41	112	11	45	<2.5
	SD	21	0	0	0	13	0	0	-

Las concentraciones de los elementos químicos están expresadas en mg·kg⁻¹

A, T, S indican grupos de *Raphanus sativus* que fueron regados con distintos tipos de agua: red (A), depurada (S) y regenerada (T). SD: desviación estándar. Los valores del grupo A se obtuvieron para n=3 (n: número de muestras) y los del grupo S y T

Posteriormente se realizaron pruebas ANOVA no paramétrica de Kruskal-Wallis para p=0.05 entre las muestras de *Raphanus sativus* de los grupos A, S, T, pero no salieron diferencias significativas. Esto es debido al bajo número de observaciones por tratamiento, que da lugar a valores de varianza muy elevados y no permite determinar las diferencias con tal nivel de significación. Es por ello que debimos bajar el nivel de significación y reducir la confianza de los resultados al 90% (p=0.1). Los parámetros que presentaron diferencias significativas entre dos o más grupos (Na, Mg, P, S, Cl, Fe, Br) se representan en los diagramas de cajas y bigotes (*boxplot*) de la Figura 6.9.

La prueba U de Mann-Whitney mostró diferencias significativas (p<0.1) entre muestras regadas con agua de red (A) y depurada (S) para el Na, Mg, P, Cl, Br y Sr y entre muestras regadas con agua de red (A) y regenerada (S) para los mismos elementos, el S, y el Fe. Las diferencias no fueron significativas entre muestras de los grupos S y T.

Al igual que en las muestras de *Daucus carota*, las diferencias composicionales más significativas entre muestras de *Raphanus sativus* regadas con agua de red (A) y regadas con agua residual urbana tratada (S y T) fueron determinadas para el Na, Cl, Mg y Br. Estos resultados coinciden también con las diferencias en las concentraciones de estos elementos en las aguas de riego. En definitiva, las concentraciones de Na, Cl, Mg y Br en las muestras de *Raphanus sativus* regadas con agua de red (A) son inferiores a las muestras regadas con agua depurada (S) y agua regenerada (T) (Tabla 6.11. y Figura 6.9) y se podrían atribuir a las diferencias composicionales del agua de riego.

El potasio, al igual que para *Daucus carota*, es el elemento mayoritario en *Raphanus sativus*. La concentración de K en *Raphanus sativus* oscila entre 25000 y 36000 mg·kg⁻¹ aproximadamente, y es el doble que en *Daucus carota*. Los valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en el trabajo de Mohamed y Gomaa (2012) y un orden de magnitud inferior a los valores de las bases de datos alimenticios de varios países (Tabla A6.3 de anexos).

El cloro es el segundo elemento de mayor concentración en *Raphanus sativus*. La concentración media en las muestras de los grupos S y T es de 24000 ± 3300 mg·kg⁻¹ y 27600 ± 600 mg·kg⁻¹, respectivamente, mientras que la concentración media de las muestras del grupo A es la mitad (14900±4300 mg·kg⁻¹). Del mismo modo, la concentración de Na en las muestras de *Daucus carota* regadas con agua residual urbana tratada (S y T) es de 7500±1900 mg·kg⁻¹ y 7200±400 mg·kg⁻¹, respectivamente, más del doble que en las muestras regadas con agua de red (3100±800 mg·kg⁻¹).

Mohamed y Goma (2012) realizaron un experimento con *Raphanus sativus* bajo condiciones de estrés por NaCl, en el cual añadían diferentes concentraciones de NaCl al agua de riego de diferentes microcosmos del vegetal estudiado. Por un lado, se observa que las concentraciones de Cl en muestras de *Raphanus sativus* regadas con agua de red (A) de nuestro estudio (entre 14900 y 19500 mg·kg⁻¹) son comparables a las concentraciones obtenidas por Mohamed y Gomaa (2012) en muestras de *Raphanus sativus* que fueron regadas con adición de 150 mMol NaCl (17900 mg·kg⁻¹). Por otro lado se observa que la concentración de Cl en muestras de *Raphanus sativus* del trabajo de Mohamed y Gomaa (2012), regadas con agua de red sin adicionar NaCl (blanco experimental), fue muy inferior (5100 mg·kg⁻¹) (Tabla A6.3 de anexos). Paralelamente, las concentraciones de sodio de las muestras del blanco del presente estudio (3100±800 mg·kg⁻¹), es decir, regadas con agua de red (A), son similares a las concentraciones obtenidas por Mohamed y Gomaa (2012) en muestras de *Raphanus sativus* que fueron regadas con adición de 150 mMol NaCl (2500 mg·kg⁻¹). Sin embargo, el trabajo de Mohamed y Gomaa (2012) no reporta los valores de concentraciones de los elementos químicos en aguas de riego y suelo para evaluar mejor tales diferencias.

El bromo es también un elemento asociado a un aumento en la salinidad de las aguas residuales depuradas y regeneradas (S y T), con respecto al agua de red (A). Este aumento se ve reflejado en la concentración de Br en *Raphanus sativus*, que es entre el doble y el triple en muestras del grupo S y T (entre 100 y 120 mg·kg⁻¹) con respecto a muestras del grupo A (entre 30 y 60 mg·kg⁻¹).

Se observó, además, un aumento en la concentración de azufre en las muestras de *Raphanus sativus* de los grupos S y T con respecto a las muestras del grupo A (Tabla 6.11). Si bien no se obtuvieron diferencias significativas en las concentraciones de

sulfatos entre las distintas aguas, las muestras de *Raphanus sativus* regadas con aguas depuradas (S) y regeneradas (T) presentaron concentraciones ligeramente superiores ($7500 \pm 1200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ y $8700 \pm 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente) que las muestras regadas con agua de red ($6600 \pm 600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

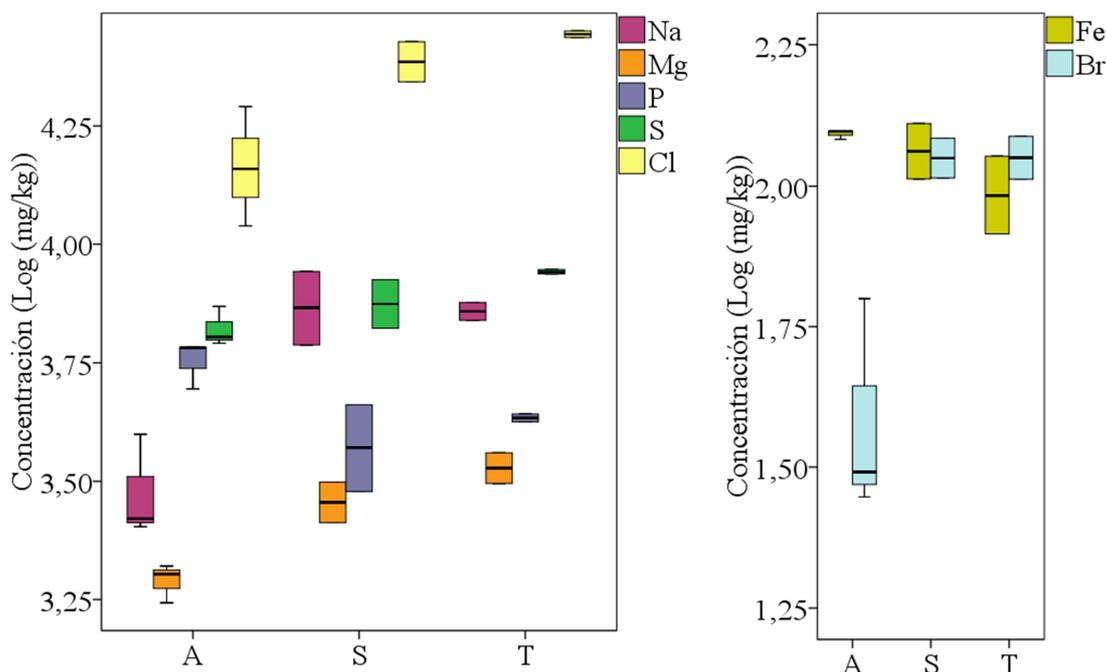


Figura 6.9. Diagramas de cajas para los elementos que presentan diferencias significativas ($p < 0.01$) entre grupos de *Raphanus sativus* según tipo de agua de riego recibida: red (A), depurada (S) y regenerada (T).

Por último, la concentración de P de las muestras de *Raphanus sativus* regadas con agua de red (A) fue de $5700 \pm 600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, superior que para las muestras regadas con aguas de depuradora ($3800 \pm 1100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para muestras del grupo S y $4300 \pm 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ para el grupo T). En el estudio de Mohamend y Gomaa (2012) mencionado anteriormente, también se observó esta tendencia; un aumento de salinidad (NaCl) dio lugar a una disminución en la concentración de P en las muestras de *Raphanus sativus*.

Los trabajos de Mohamed y Gomaa (2012) y Neel *et al.* (2002) apuntan que un exceso de iones específicos relacionados con la salinidad de las aguas de riego (Na^+ y Cl^-) pueden suponer un aumento considerable en la concentración de estos elementos en el vegetal y, a su vez, una disminución en la concentración de K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , provocando desequilibrios nutricionales. Estos desequilibrios son típicos de condiciones de estrés y pueden dar lugar a inhibición fotosintética (Koyro, 2006; Qiu *et al.*, 2003) y disminución del crecimiento (Munns *et al.*, 2006).

En el presente estudio, mayores niveles de salinidad de las aguas depuradas (S) y regeneradas (T), con respecto al agua de red (A), sí que se relaciona con un aumento en la concentración de Cl y Na en *Raphanus sativus*. Sin embargo, el aumento de salinidad de las aguas no muestra una disminución en la concentración de elementos como el K, Ca y Mg, tal y como apuntan los autores mencionados anteriormente. Es más, para el caso del Mg también se observó un aumento de este elemento en muestras de *Raphanus sativus* regadas con aguas de mayor salinidad (S y T). Esto puede ser debido a que no

solamente existe un aporte adicional de Na^+ y Cl^- en las aguas depuradas y regeneradas, sino que también contienen mayores concentraciones de Mg^{2+} y K^+ .

6.4.4. Resultados de la distribución de las concentraciones de elementos químicos en secciones de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* mediante μ -XRF

Estudio cualitativo mediante imágenes de mapeo (mapping)

En este apartado se muestran algunos de los *mappings*, a modo de ejemplo, obtenidos mediante μ -XRF, con el equipo M4 Tornado (Bruker, Alemania), en secciones de *Daucus carota*. Las imágenes de los *mappings* obtenidas en las secciones de *Raphanus sativus* analizadas no mostraron una distribución espacial de los elementos químicos en la que se observen diferencias zonales.

Las imágenes de distribución del Mg, Al, Si, Rb y Sr fueron muy poco resolutivas para el tiempo de análisis establecido, aunque pruebas anteriores a mayor tiempo de adquisición tampoco mostraron mejoría para estos elementos. Para el caso del Mg, Al y Si debe ser por el bajo número atómico, y en cuanto al Rb y Sr puede deberse a las bajas concentraciones de estos elementos.

Las mejores imágenes se obtuvieron para el P, S, Cl, K, Ca, Fe, Br. A modo de ejemplo, en la Figura 6.10 se muestran los *mappings* obtenidos en secciones de *Daucus carota* regadas con agua de red (A), y con agua regenerada (T).

La intensidad del brillo de la imagen del *mapping* corresponde a la intensidad de la señal analítica relativa del elemento en cuestión, de modo que a mayor luminosidad o brillo, mayor intensidad con respecto a otras zonas más oscuras de la imagen.

En los *mappings* de la Figura 6.10 se observa que de los elementos mayoritarios detectados, el P, S, K y Ca se concentran más en la parte central de *Daucus carota* (más brillo), que correspondería al tejido vascular de la raíz (Figura 6.11), constituido por el xilema y por el floema. Por otro lado, los *mappings* de Cl muestran una distribución bastante homogénea a lo largo de la sección. Según los resultados de los análisis por EDXRF en muestra total (apartado 6.4.3), el K es el elemento más abundante en *Daucus carota*, y en los *mappings* se observan imágenes para el K mucho más resolutivas. Por el contrario, el Fe y el Br, al estar en menor concentración, la calidad de la imagen es peor que para los elementos anteriores. En secciones tangenciales no se aprecia una distribución espacial diferenciada para el Fe y el Br. Sin embargo, en los *mappings* en sección longitudinal se puede observar que, a diferencia de los elementos mayoritarios mencionados, el Fe y el Br se concentran más en la zona periférica, que correspondería al tejido fundamental de la raíz (Figura 6.11). Es decir, en el tejido situado entre el tejido vascular y la rizodermis (o epidermis), que corresponde a la corteza de la raíz y está constituida básicamente por células parenquimáticas.

Por último, a partir de los *mappings* no se observan diferencias en la distribución de los elementos entre varios tratamientos; es decir, entre muestras regadas con agua de red (A) o regadas con agua regeneradas (T). Por tanto, según el estudio cualitativo mediante imágenes de distribución de elementos, parece ser que el tipo de agua de riego no influye en la distribución relativa de los elementos minerales dentro de los tejidos vegetales. Sin embargo, los resultados de los análisis de las muestras vegetales

analizadas por EDXRF en muestra total sí mostraron diferencias en la concentración de algunos elementos, dependiendo del tipo de agua de riego (apartado 6.4.2).

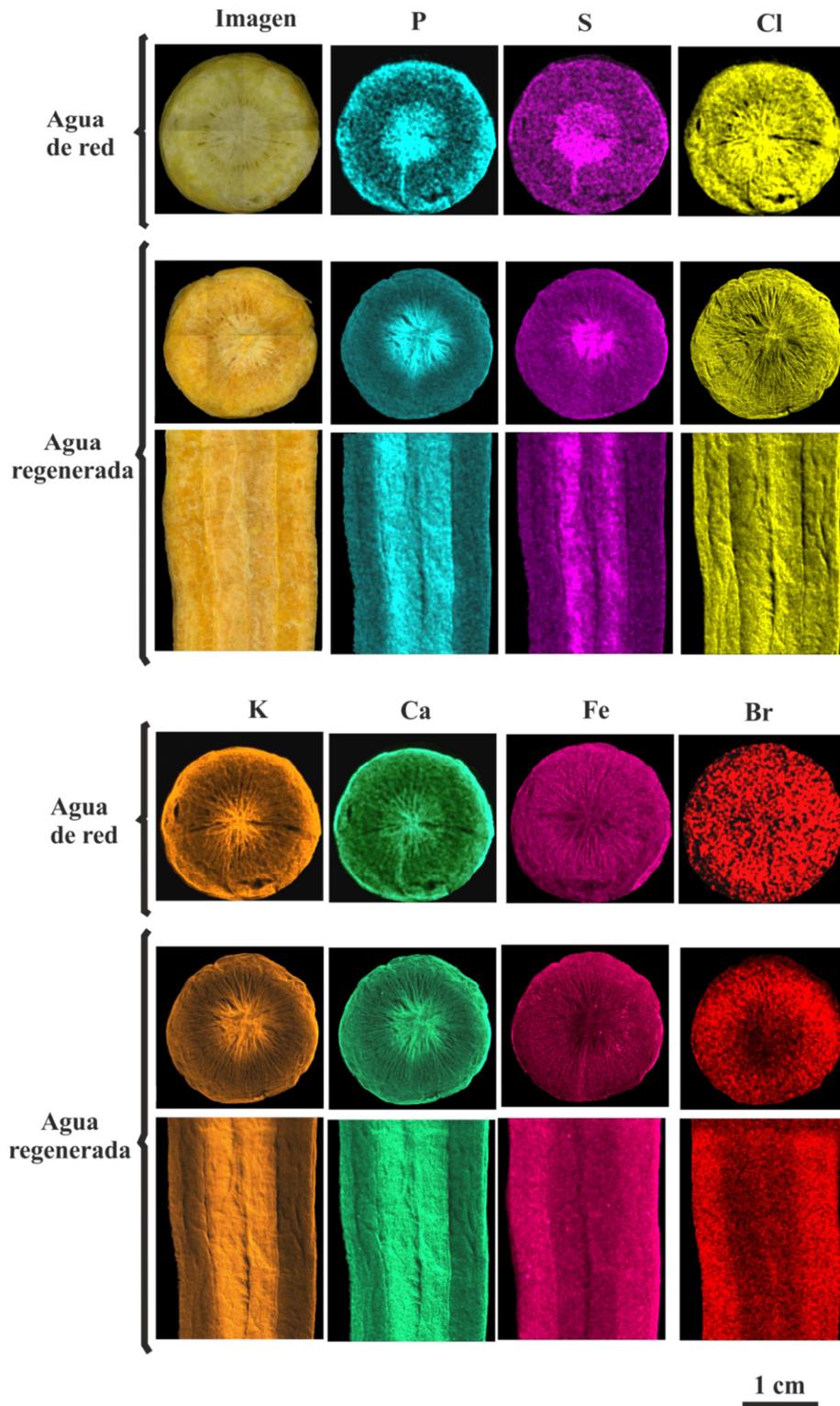


Figura 6.10. Mappings de μ -XRF en secciones de *Daucus carota* (2 mm grueso) mediante M4 TornadoTM (Bruker) adquiridas en condiciones de vacío de 20 mbar y a dos condiciones experimentales: (i) P, S, Cl, K, Ca: 10 kV, 0.1 mA, sin filtro primario; (ii) Fe, Br: 50kV, 0.6 mA y con filtro primario de 100/50/25 μ m de Al/Ti/Cu. Resolución de escaneo según sección: 776 x 772 pixel (transversal) y 713 x 923 pixel (longitudinal). Tamaño del policapilar: 25 μ m para Mo K α , dwell tie: 0.76 ms/pixel; n^o ciclos: 10

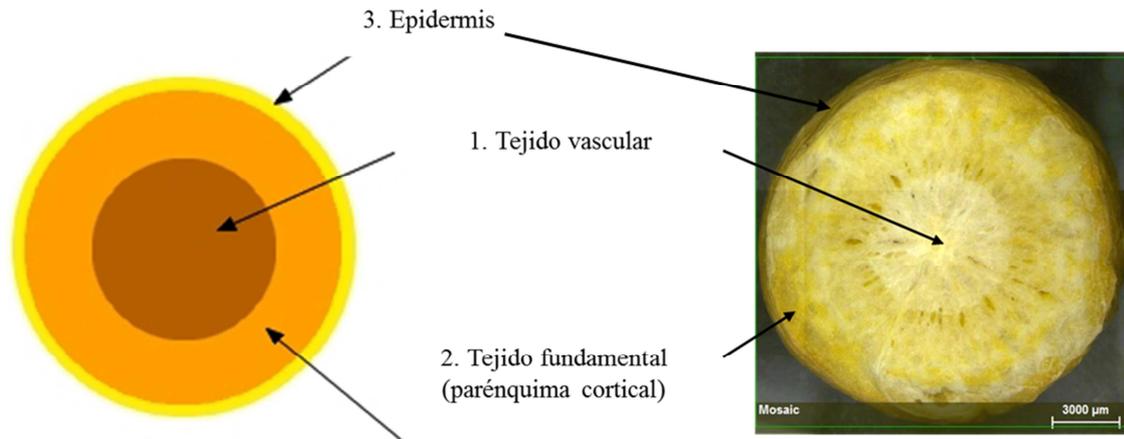


Figura. 6.11. Esquema de la estructura de una raíz primaria de *Daucus carota* mostrando los tejidos principales dispuestos en tres capas concéntricas, de interno a externo: tejido vascular (1), tejido fundamental (2) y epidermis (3). A la derecha, sección de *Daucus carota* mostrando los puntos 1 y 2 analizados con μ -XRF.

Estudio semicuantitativo mediante análisis puntuales con μ -XRF

En este apartado se muestran los resultados más destacados de los análisis semicuantitativos realizados con μ -XRF en distintos puntos de secciones tangenciales de *Daucus carota* y *Raphanus sativus*. Con el fin de simplificar, se han seleccionado los dos puntos más extremos para cada muestra, correspondientes a los dos tejidos diferenciados anteriormente (vascular y fundamental). Cabe mencionar que también se realizaron pruebas en puntos de la epidermis (piel), pero al tratarse de una capa tan fina no fue posible estimar su concentración.

A modo de ejemplo, en la Figura. 6.12 se muestran dos espectros de μ -XRF analizados sobre una sección de *Daucus carota*, adquiridos en los puntos 1 y 2 según el esquema de la Figura. 6.11, entre los cuales se observan diferencias en las cuentas de los elementos mayoritarios (que equivalen a diferencias de concentración).

El rasgo más relevante es que, por lo general, existe mayor diferencia composicional entre el tejido vascular y fundamental que entre tratamientos A, S y T, tanto para muestras de *Daucus carota* como para *Raphanus sativus*.

Siguiendo el esquema de la Figura. 6.11, se muestra la Tabla 6.15 con los rangos de concentraciones obtenidos de los análisis realizados en los puntos 1 y 2, para dos muestras (n=2) de cada tratamiento (A, S, T) para *Daucus carota* y para *Raphanus sativus*. Estos resultados no deben interpretarse como valores cuantitativos exactos de concentración puntual, sino que deben tomarse como valores orientativos, los cuales representan una estimación de las concentraciones relativas entre zonas, con el fin de evaluar si es posible distinguir, con esta técnica, diferencias entre tejidos y entre varios tratamientos.

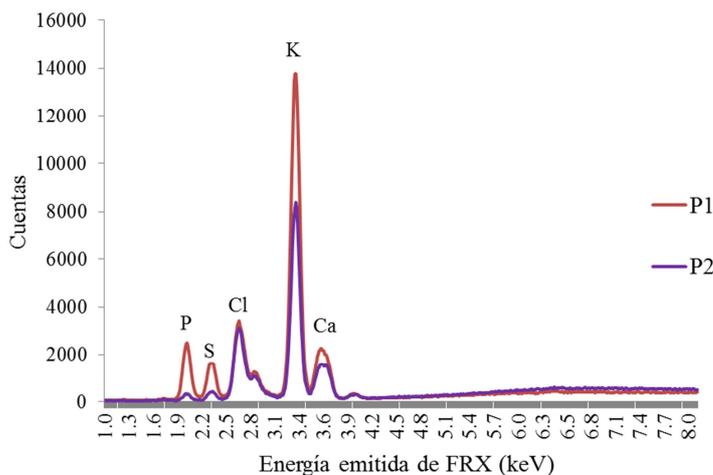


Figura 6.12. Espectros de μ -XRF para una sección tangencial de raíz de *Daucus carota* mostrando la distribución de los elementos mayoritarios en dos tejidos diferenciados. P1: espectro de un punto central correspondiente al tejido vascular; P2: espectro de un punto periférico correspondiente al tejido fundamental.

En primer lugar, como ya se ha mostrado en la Figura 6.12, las concentraciones de P, S, K y Ca en *Daucus carota* son superiores en el tejido vascular que en el fundamental. Los resultados del análisis semicuantitativo muestran también el mismo comportamiento para el Mg y el Si. Contrariamente, para el Fe y el Br se observa una acumulación mayor en el tejido fundamental con respecto al tejido vascular, muy marcada en el caso del Fe y poco marcada para el Br.

En segundo lugar, los resultados de los *mappings* de *Raphanus sativus* para los elementos analizados no mostraron diferencias en la distribución composicional a lo largo de las secciones analizadas, aunque los análisis semicuantitativos realizados con μ -XRF a nivel puntual permiten diferenciar algunas tendencias entre los tejidos analizados en la raíz en las muestras de *Raphanus sativus* regadas con aguas depuradas (S). Para este tipo de muestras, los elementos mayoritarios como el Cl, Ca, K, P y S se acumulan más en el tejido vascular.

Con respecto al Br, el resultado a destacar para *Raphanus sativus* es la diferencia en concentración entre tratamientos, más que entre tejidos. Del mismo modo que los resultados de los análisis de EDXRF en muestra total, se observó que las muestras regadas con aguas de depuradora tratada (S y T) presentan concentraciones superiores de Br con respecto al blanco A (regadas con agua de red).

Tabla 6.15. Rangos de concentraciones para los elementos analizados mediante μ -XRF en puntos de tejido vascular y de tejido fundamental de secciones de *Daucus carota* y *Raphanus sativus* para cada tratamiento (tipo de agua de riego): red (A), depurada (S), regenerada (T).

Especie	Elemento	A		S		T		
		Tejido	Vascular	Fundamental	Vascular	Fundamental	Vascular	Fundamental
<i>Daucus carota</i>	Mg		2800-5700	1200	2300-3800	1800-2500	900-2500	700-1200
	Si		20-80	200-900	40-80	400-1300	100-200	100-200
	P		3400-4200	1700-4500	2300-5500	1200-1700	1200-5700	900-1000
	S		700-1800	100-1100	200-2000	300-400	100-1400	60-80
	Cl		7200-8000	6000-9000	6300-4500	4500-5800	3200-8000	28000-29000
	K		28000-43000	20700-21300	31000-35000	19000-31000	9000-29000	4900-8100
	Ca		1600-2000	700-900	1100-3300	900-3700	900-1800	300-700
	Fe		50-60	80-91	40-50	50-52	50-60	100-150
	Br		6-16	10-29	7-18	14-21	9-57	11-12
	Rb		4-5	5.6-6.0	5.6-6.1	4-9	5.5-6.5	3.8-4.4
	Sr		12-16	11-21	11-17	11-26	16-22	8.6-9.2
<i>Raphanus sativus</i>	Mg		1100-2000	1100-2700	1900-5700	1000-2400	2300-3300	1800-2200
	Si		300-400	100-400	1100-1400	50-90	1100-1200	200-2000
	P		4000-4100	2000-4500	5900-7400	1400-2700	5300-5500	1800-4200
	S		2400-4100	1400-4000	9700-10200	1400-3200	3800-4900	2100-4700
	Cl		6500-17400	10300-17500	49000-56000	13500-19200	21500-35600	16100-22600
	K		39500-39700	24600-34800	50100-70500	9500-26500	41900-56600	27000-40700
	Ca		6100-7800	1100-4600	5600-92500	700-2300	2800-56600	1900-2500
	Br		3-4	3-4	23-87	25-53	36-59	24-31
	Rb		4	2-5	2-3	3-5	3-5	2-4
Sr		16-19	7-17	18-33	14-31	16-25	14-15	

Las mediciones de μ -XRF se efectuaron por duplicado y los valores de concentraciones están expresados en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

6.5. CONCLUSIONES

Una de las principales conclusiones a destacar del presente estudio es la adecuada calidad de las aguas regeneradas para el riego de cultivos en fresco como la *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*. De hecho, el agua regenerada considerada en este estudio no supera el valor máximo permitido de ningún parámetro legislado en el RD1620/2007. Sin embargo, se debe tener especial cuidado con las concentraciones de Na^+ , Cl^- y Br^- . Según las recomendaciones de varias guías de referencia para aguas de riego, destacando la de Ayers y Westcot (1987), las concentraciones de estos iones son bastante elevadas y requieren de ciertas restricciones en su uso. Según las normas Riverside, las aguas de depuradora tratadas (S y T) son de elevada salinidad y de sodicidad media (RAS). Su uso se limitaría a situaciones especiales y ocasionales. Se requiere un suelo de textura gruesa, muy permeable, con drenaje adecuado, lavado de sales y selección de cultivos altamente tolerantes a las sales. En este estudio, el suelo considerado cumple con todos los requisitos y por ese motivo la gravedad del peligro se reduce, disminuyendo los efectos potenciales de toxicidad por iones específicos y su uso se hace posible.

En cuanto a elementos traza y ultratrazas, en los tres tipos de aguas (agua de red, depurada y regenerada) están presentes en muy bajas concentraciones y en todos los casos estas concentraciones son muy inferiores a los valores máximos recomendados por cualquiera de las normativas y guías de buenas prácticas para aguas de riego.

Por lo que concierne a la calidad microbiológica (*Escherichia coli* y bacteriófagos somáticos) y a otros parámetros de calidad del agua como (CE, SS, DQO, N-NTK, N-NH_4) las aguas de red y regeneradas cumplen con los requisitos legales establecidos. Sin embargo, las aguas depuradas no serían aptas para el riego en relación a ninguno de estos parámetros. Por lo tanto, el tratamiento terciario es indispensable para el correcto uso de las aguas para riego de campos agrarios y en el presente estudio se muestra la efectividad de dicho tratamiento en la EDAR estudiada.

Los resultados de los análisis por EDXRF mostraron diferencias significativas en la composición química de algunos elementos en las raíces de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus* en función del tipo de agua de riego, especialmente para el Na, Mg, Cl y Br. Además, se observó que mayores concentraciones de las especies iónicas presentes en las aguas de riego (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- y Br^-) se correlacionaban claramente con mayores concentraciones de Na, Mg, Cl y Br en los vegetales estudiados. Estos elementos se encuentran en mayor concentración en las aguas depuradas (S) y en las regeneradas (T), respecto al agua de red (A). Las diferencias entre las muestras del grupo S y T son poco significativas.

Del estudio derivado de los análisis de μ -XRF se concluye que en general existe mayor diferencia en relación a la distribución de los elementos entre los diferentes tejidos estudiados (vascular y fundamental) que entre los tejidos de diferentes tratamientos estudiados (riego con agua depurada, agua regenerada y agua de red). Algunos macronutrientes, como el P, S, K y Ca, se concentran más en la parte central de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*, que correspondería al tejido vascular de la raíz. Por otro lado, en *Daucus carota* se observó que elementos minoritarios como el Fe y el Br se concentran más en la zona periférica, que correspondería al tejido fundamental de la raíz. Solamente en las muestras de *Raphanus sativus*, la diferencia en la concentración de Br no radica tanto en la diferenciación de tejidos sino que las diferencias destacan con respecto al tipo de agua de riego (mayor concentración para muestras regadas con aguas procedentes de depuradora, tanto depurada como también regenerada).

6.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Hamaiedeh, H., Bino, M. (2010) Effect of Treated Grey Water Reuse in Irrigation on Soil and Plants. *Desalination*, 256 (1-3): 115-119.
- Allison, L.E., Brown, J.W., Hayward, H. E., Richards, L.A., Bernstein, L., Fierman, M., Person, G.A., Wilcox, L.V., Bower, C.A., Hatcher, J.T., Reeve, R.C. (1973) *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*. México: Limusa.
- Asad Sarwar, Q., M. Iftikhar, H., Shoaib, I., Qaisar Mehmood, K. (2016) Evaluating heavy metal accumulation and potential health risks in vegetables irrigated with treated wastewater. *Chemosphere*, 163: 54-61.
- Ayers, R.S., Westcot, D. W. (1987) *La calidad del agua en la agricultura*. Roma: Estudio FAO: Riego y Drenaje, 29 (Revisión 1), 174 p. ISBN 9253022639.
- Ayers, R.S., Westcot, D.W. (1994) Water quality for agriculture. Irrigation and Drainage paper 29. Roma: FAO. ISBN 9251022631.
- Candela, L., Fabregat, S., Josa, A., Suriol, J., Vigués, N., Mas, J. (2007) Assessment of soil and groundwater impacts by treated urban wastewater reuse. A case study: application in a golf course (Girona, Spain). *Science of the Total Environment*, 374: 26-35.
- Choi S.H., Kim, J.S., Lee. J.Y., Jeon, J.S., Kim, J.W., Russo, R.E., González, J., Yoo, J. H., Kim, K.S., Yang, J.S., Park, K.S. (2014) Analysis of arsenic in rice grains using ICP-MS and fs LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 1233- 1237.
- Cros, S.A. (1983) *Manual de suelos, vegetales y aguas de riego*. Servicio agronómico.
- Danés, R. y Teixidor, N. (1983) Normes per a la presa de mostres de terra amb la finalitat de realitzar estudis de fertilitat. *Fulls d'informació n° 11*, DARP-Generalitat de Catalunya.
- DM 185/2003. Decreto Ministeriale, 185/2003, 2003. Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n.152. (GU Serie Generale, núm. 169, 23-07-2003). Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Italia.
- FAO WATER: FAO: http://www.fao.org/nr/water/topics_irrigation.html (consultada online: mayo de 2017).
- Flury, M., Papritz, A. (1993) Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. *Journal of Environmental Quality*, 22: 747-758.
- Gagnard J., Huguet C. y Ryser J.P. (1988) L'analyse du sol et du vegetal dans la conduit de la fertilization: le contrôle de la qualité des fruits. Org. Int. Lutte Biologique et Intégrée.
- Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J., Candela, L., Margui, E. (2016a) Bromine and bromide content in soils: Analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Chemosphere*, 156: 294-301.
- Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J., Guerra, M., Carvalho, M.L., Marguí, E. (2016b) Possibilities of low-power X-ray fluorescence spectrometry methods for rapid multielemental analysis and imaging of vegetal foodstuffs. *Journal of Food Composition and Analysis*, 50: 1-9.

- Gherase, M.R., Desouza, E.D., Farguharson, M.J., McNeill, F.E., Kim, C.Y., Fleming, D.E.B., (2013) X-ray fluorescence measurements of arsenic micro-distribution in human nail clippings using synchrotron radiation. *Physiological Measurement*, 34: 1163- 1177.
- IAWPRC (Study group on health Related Water Microbiology) (1991) Bacteriophages as model viruses in water quality control. *Water Research*, 25 (5): 529- 545.
- ISO (16075) Guidelines for treated wastewater use for irrigation projects, ISO 16075-1-1:2015.
- Jawad, A.H., Al-Samaraiy, M.A, Kadhem, A.J., Majeed, A.A. (2010) Evaluation of Treated Municipal Wastewater Quality for Irrigation. *Journal of Environmental Protection*, 1: 216-225.
- Jiménez, B. (2006) Irrigation in Developing Countries Using Wastewater. *International Review for Environmental Strategies*, 6 (2): 229-250.
- Jiménez, B., Asano, T. (2008) Water reclamation and reuse around the world” En: Jiménez, B., Asano, T. (ed) *Water Reuse: An International Survey of Current Practice, Issues and Needs*. London: IWA Publishing, 3-26.
- Saña, J., Moré, J.C., Cohí, A. (1996) *La gestión de la fertilidad de los suelos. Fundamentos para la interpretación de los análisis de suelos y la recomendación de abonado*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación. 277 p. ISBN 9788449101571.
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3^a ed. USA: CRC Press. ISBN 0849315751.
- Keraita, B., Jiménez, B., Drechsel, P. (2008) Extent and implications of agricultural reuse of untreated, partly treated and diluted wastewater in developing countries”. *Agriculture, Veterinary Sciences, Nutrition and Natural Resources*, 3 (58): 15.
- Knobeloch, L., Salna, B., Hogan, A., Postle, J., Anderson, H. (2000) Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental Health Perspectives*, 108: 675-678.
- Koyro, H.W. (2006) Effect of salinity on growth, photosynthesis, water relations and solute composition of the potential cash crop halophyte *Plantago coronopus* (L.). *Environmental and Experimental Botany*, 56: 136-146.
- Krejčková, A., Návesník, J., Cernohorský, T. (2016) An elemental analysis of conventionally, organically and self-grown carrots. *Food Chemistry*, 192: 242-249.
- Maldonado, M.A., Favela, T.E., Rivera C.F., Volke, S.T.L. (2011) Lead bioaccumulation in *Acacia farnesiana* and its effect on lipid peroxidation and glutathione production. *Plant and Soil*, 339: 337-389.
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Anderson, c. W.N., Wang, J. Zhao, L. (2014) Localization and speciation of mercury in brown rice with implications for Pan-Asian public health. *Environmental Science and Technology*, 48: 7974- 7981.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2002) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4a ed. New Delhi: McGraw-Hill Higher Education. 1408 p. ISBN 9780071241403.

- Mohamed, H.I., Gomaa, E.Z. (2012) Effect of plant growth promoting *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens* on growth and pigment composition of radish plants (*Raphanus sativus*) under NaCl stress. *Photosynthetica*, 50: 263-272.
- Munns, R., James, R.A., Läuchli, A. (2006) Approaches to increasing the salt tolerance of wheat and other cereals. *Journal of Experimental Botany*, 57: 1025-1043.
- Neel, J.P, Alloush, G., Belesky, A.D, Clapham, W.M. (2002) Influence of Rhizosphere Ionic Strength on Mineral Composition, Dry Matter Yield and Nutritive Value of Forage Chicory. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 188: 398-407.
- NOR: AFSP1410752A, 2014. Arrêté du 25 juin 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts.(JORF, núm. 0153, 04-07-2014, pág.11059).
- Panadino, G., Lombardo, S., Mauromicale, G. (2011) Mineral profile in globe artichoke as affected by genotype, head part and environment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91: 302-308.
- Pedrero, F., Kalavrouziotis, J., Alarcón, J.J., Koukoulakis, P., Asano, T. (2010) Use of treated municipal wastewater in irrigated agriculture- Review of some practices in Spain and Greece. *Agricultural Water Management*, 97: 1233-1241.
- Queralt, I., Gallardo, H., Tapias J., Margui, E., Candela, L., 2012. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of total bromine in soils. En Atominstitut (ed) *Book of abstracts. European Conference on X-ray Spectrometry*. Vienna, Austria, p. 276. PS2-57.
- Qiu, N.W., Lu, Q.T., Lu, C.M. (2003) Photosynthesis, photosystem II efficiency and the xanthophyll cycle in the salt-adapted halophyte *Atriplex centralasiatica*. *New Phytologist*, 159: 479-486.
- RD 1620/2007. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. (BOE-A, núm. 294, 08-12-2007, pág.50639-50661).
- Rizzi L., Petruzzelli G., Poggio G., Vigna G. (2004). Soil physical changes and plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization. *Chemosphere*, 57 (9): 1039-46.
- Romarís-Hortas, V., Bianga, J., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., Szpunar, J. (2014) Speciation of iodine-containing proteins in Nori seaweed by gel electrophoresis laser ablation ICP-MS. *Talanta*, 127: 175- 180.
- Roorda van Eysinga, J.P.N.L., Spaans, L. (1985) Nitrate and bromide contents of glasshouse radish as affected by soil content and global radiation. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 16: 1307-1318.
- Sahin, O., Taskin, M.B, Kadioglu, Y.K., Inal, A., Gunes, A., Pilbeam, D.J (2012) Influence of chloride and bromate interaction on oxidative stress in carrot plants. *Scientia Horticulturae*, 137: 81-86.
- Taylor, A., Day, M.P., Hill, S., Marshall, J., Patriarca, M., White, M. (2015) Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30: 542-579.

- Tu, C., Ma I.Q., Bondada, B. (2003) Arsenic accumulation in the hyperaccumulator Chinese brake and its utilization potential for phytoremediation. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1671-1675.
- USDA (1975) *Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. Handbook n° 436*. Washington: U. S. Department of Agriculture. U. S. Government Printing Office. 754-1036.
- USEPA (2012) Guidelines for water reuse. EPA/600/R-12/618. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- Wu, R.S.S. (1999) Eutrophication, Water Borne Pathogens and Xenobiotic Compounds: Environmental Risks and Challenges. *Marine Pollution Bulletin*, 39: 11-22.
- Warman, P.R., Harvard, K.A. (1997) Yield, vitamin and mineral contents of organically and conventionally grown carrots and cabbage. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 61: 155- 162.

PROGRAMAS ESTADÍSTICOS

- IBM Corp. Released. (2013) *IBM SPSS Statistics for Windows*. Version 23.0. Armonk: IBM, Corp. SPSS (Statistical Program for Social Sciences). IBM Corp. Released 2013. IBM SPSS Statistics for Windows, Version 22.0. Armonk, NY: IBM Corp.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Las aguas regeneradas consideradas en el presente estudio tienen la calidad adecuada para poder ser utilizadas para el riego agrícola, ya que no superan el valor máximo permitido de ningún parámetro legislado en el RD 1620/2007. Sin embargo, se debe tener especial cuidado con las concentraciones de Na^+ , Cl^- y Br^- , ya que requieren de ciertas restricciones en su uso. Para su aplicación convienen suelos de textura gruesa, muy permeable, de drenaje adecuado, suficiente lavado de sales, así como la selección de cultivos tolerantes a la salinidad.

En cuanto a elementos traza y ultratrazas, en los tres tipos de aguas (agua de red, depurada y regenerada) están presentes en muy bajas concentraciones y, en todos los casos, estas concentraciones son muy inferiores a los valores máximos recomendados por cualquiera de las normativas y guías de buenas prácticas para aguas de riego.

Por lo que concierne a la calidad microbiológica (*Escherichia coli*) las aguas regeneradas cumplen con los requisitos legales establecidos. Es importante destacar que tanto el agua del acuífero, como el agua regenerada a la salida de la estación depuradora no presentan contaminación de *E.coli* ni bacteriófagos. Sin embargo sí que se ha detectado presencia de *E.coli* en el agua de la Corredora del Delta. Las aguas procedentes del Canal de la Infanta y del Canal de Dreta son las que presentan peor calidad microbiológica. En particular, el agua del Canal de la Infanta es la que presenta mayor concentración de *E.coli*, una concentración superior a la exigida a las aguas regeneradas para el uso agrícola, calidad 2.1 a del RD 1620/2007.

La mineralogía de los suelos y muy especialmente los minerales de las arcillas (esmedtita, illita y clorita) influyen sobre la movilidad y retención de los elementos químicos. Los suelos ricos en esmedtita tienen mayor capacidad de retención de Na y K procedente del agua de riego que los suelos ricos en illita y clorita. Respecto los elementos minoritarios y traza se ha observado que los aportes de Mn, Fe, Co, Ni y Zn, contenidos en las aguas procedentes de las depuradoras, quedan retenidos en todos los suelos estudiados. Los suelos ricos en arcillas esmedtíticas tienden a retener As y Sb, considerados elementos potencialmente contaminantes (PTE's). Si las arcillas predominantes son illitas y cloritas, estos elementos tienden a lixivarse.

El análisis estadístico multivariante de componentes principales (PCA) de las concentraciones de elementos químicos en diferentes partes de la planta de *Cynara scolymus* ha permitido diferenciar las muestras en función del tejido vegetal (hoja, nervio, flor). Un aspecto a destacar es que en las hojas se acumulan principalmente Ca, S, Fe, Mn, Cu, Si y Sr, en los nervios se acumulan K, Cl, Na y Br y en la flor se acumulan principalmente P y Zn. El patrón de distribución para la mayoría de los elementos mayoritarios y minoritarios se asocia, en gran parte, a la movilidad de los elementos dentro de los tejidos de las plantas.

En cuanto a la distribución de elementos químicos en las diferentes partes de *Cynara scolymus*, el aspecto a destacar es que en las partes aéreas se acumulan principalmente macronutrientes (P, S, K, Mg, Ca), micronutrientes (Mn, Zn, Cl) y otros elementos móviles (Na y Br). Los metales y metaloides se acumulan principalmente en la raíz de *Cynara scolymus*, las concentraciones en la parte comestible (flor) son muy bajas y en

ningún caso las concentraciones determinadas superaron la concentración máxima recomendada según la FAO/WHO.

Los resultados de los análisis por EDXRF han mostrado diferencias significativas en la composición química de algunos elementos en las raíces de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus* en función del tipo de agua de riego, especialmente para el Na, Mg, Cl y Br. Además, se ha observado que concentraciones superiores de las especies iónicas presentes en las aguas de riego (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- y Br^-) se correlacionan claramente con mayores concentraciones de Na, Mg, Cl y Br en los vegetales estudiados.

Del estudio derivado de los análisis de μ -XRF se concluye que, en general, existe mayor diferencia en relación a la distribución de los elementos químicos entre los diferentes tejidos estudiados (vascular y fundamental) que entre muestras de diferentes tratamientos aplicados (riego con agua depurada, agua regenerada y agua de red). Por Algunos macronutrientes, como el P, S, K y Ca, se concentran más en la parte central de *Daucus carota* y de *Raphanus sativus*, que correspondería al tejido vascular de la raíz. Por otro lado, en *Daucus carota* se ha observado que elementos más minoritarios como el Fe y el Br se concentran más en la zona periférica, que correspondería al tejido fundamental de la raíz. Solamente en las muestras de *Raphanus sativus*, la diferencia en la concentración de Br no radica tanto en la diferenciación de tejidos sino que las diferencias destacan con respecto al tipo de agua de riego (mayor concentración para muestras regadas con aguas procedentes de depuradora, tanto depurada como también regenerada).

Se considera recomendable que antes de regar con aguas regeneradas, además de tener en cuenta los parámetros legales basados en valores máximos permitidos en las aguas de riego, se debe realizar una caracterización del medio receptor para evaluar posibles interacciones en la Zona Crítica. También es necesario valorar los cambios producidos durante y después de un período de riego con agua regenerada para gestionar correctamente los suelos y los cultivos y proteger el medio ambiente de cualquier peligro potencial que se pudiera ocasionar a largo plazo.

El conjunto de variables físico-químicas analizadas en las aguas de riego se han correlacionado con la composición de los suelos agrarios y el cultivo estudiado característico de la zona, la “Carxofa Prat” (*Cynara scolymus*). Los resultados del PCA_{DIM}, de las variables que representan las dimensiones principales de los tres compartimentos ambientales (agua, suelo y flor), han mostrado que el agua de riego y el suelo se correlacionan aceptablemente mientras que la composición química del agua de riego no influye tanto sobre la composición química de la flor de *Cynara scolymus* a nivel multivariante.

CONCLUSIONS

Reclaimed waters considered in the present study have the adequate quality to be reused for agriculture irrigation, as according the RD 1620/ 2007 maximum allowed values for studied parameters are not reached. However, Na^+ , Cl^- and Br^- concentrations are of special concern, because certain restrictions on their use are required. For the application of reclaimed water, coarse texture, high permeability, appropriate drainage, sufficient salt washing, as well as salinity tolerant crops are preferred.

As regards trace and ultratrace elements, low concentrations and under maximum allowed values are in all type of water (tap water, treated wastewater and reclaimed water), according to any legal regulation and good practice guidelines for irrigation waters.

Concerning microbiology (*Escherichia coli*), reclaimed water complies with the established legal requirements. It is important to highlight that not only aquifer water, but also reclaimed water at the exit of the wastewater treatment plant do present neither *E. coli* nor bacteriophage contamination. However, *E. coli* concentration in reclaimed water from Delta's channel ("corredora del Delta") was detected. Waters coming from traditional irrigation channels ("Canal de la Infanta" and "Canal de la Dreta") exhibit worse microbiological quality. In particular, water of the "Canal de la Infanta" is the one with the highest concentration of *E. coli*, which is higher than required concentration for reclaimed water for agricultural use, quality 2.1 to RD 1620/2007.

The mobility and retention of chemical elements through soils are influenced by soil mineralogy and, especially, by clay minerals (smectite, illite and chlorite). Smectite-rich soils have a higher retention capacity of Na and K from irrigation water than illite and chlorite enriched soils. Regarding minor and trace elements, it has been observed that contributions of Mn, Fe, Co, Ni and Zn, contained in water from the wastewater treatment plants, are retained in all studied soils. Smectite-rich clay minerals tend to retain As and Sb, both considered potential toxic elements (PTE's). If predominant clays are illite and chlorite, these elements tend to be leached.

Multivariate analysis based on principal component analysis (PCA's) of chemical elements concentrations in indifferent parts of *Cynara scolymus* plant has allowed to differentiate vegetal samples depending on vegetal parts (leaf, nerve, flower). It could be highlighted that Ca, S, Fe, Mn, Cu, Si and Sr are mainly accumulated in nerves, whereas leaves are enriched in K, Cl, Na. Higher concentrations of P and Zn are detected in the edible part of *Cynara scolymus* (flower). The distribution pattern for most major and minor elements is associated, to a large extent, with the mobility of the elements within the plant tissues.

An aspect to highlight, regarding the distribution of chemical elements in different parts of *Cynara scolymus*, is that aerial parts contain mainly micronutrients (P, S, K, Mg, Ca), micronutrients (Mn, Zn, Cl) and other mobile elements (Na and Br). Metals and metalloids are mainly accumulated in roots of *Cynara scolymus*, whereas in the edible part (flower) concentration of these elements are very low and determined concentrations does never exceed the maximum recommended concentration according to FAO/WHO.

Results of EDXRF analysis showed significant differences on chemical composition of some elements in *Daucus carota*'s and *Raphanus sativus*'s roots, depending on the type of irrigation water, especially for Na, Mg, Cl and Br. In addition, higher concentrations of ionic species in irrigation waters (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- and Nr^-) were clearly correlated with higher concentrations of Na, Mg, Cl and Br in the studied vegetables.

From the study of μ -XRF analysis it is concluded that, in general terms, there is a greater difference in relation to the distribution of the chemical elements between different studied tissues (vascular and fundamental) than between samples of different applied treatments (irrigation with treated wastewater, reclaimed water and tap water).

On one hand, some macronutrients, such as P, S, K and Ca, are more concentrated in the central part of *Daucus carota* and *Raphanus sativus*, which corresponds to root's vascular tissue. On the other hand, it has been observed that more minor elements such as Fe and Br are mainly concentrated in the peripheral zone of *Daucus carota*, which correspond to the fundamental tissue of the root. Only in *Raphanus sativus* samples, the difference in Br concentration does not lie so much in the tissue differentiation, but the differences stand out with respect to the type of irrigation water (higher concentration for samples irrigated with treated wastewater, as well as reclaimed water).

It is recommended that, prior to irrigation with reclaimed waters, not only legal parameters based on maximum values allowed in irrigation water should be taking into account, but also a characterization of the receiving site should be performed to evaluate possible interactions in the Critical Zone. To assess possible changes produced during and after a period of irrigation with reclaimed water is also necessary to properly manage soils and crops and to protect the environment from any potential hazards that could be caused in the long term.

Physical-chemical variables analyzed in the irrigation waters dataset have been correlated with the composition of the agrarian soils and the studied crop, "Carxofa Prat" (*Cynara scolymus*), which is characteristic of the area. PCA_{DIM} results, whose variables represent main dimensions of three environmental compartments (water, soil and flower), have shown that irrigation water and soil composition are acceptably correlated, while chemical composition of irrigation water does not influence so much on *Cynara scolymus* flower chemical composition, at a multivariate level.

ANEXOS

Tabla A1.1. Valores máximos aconsejados según guías y trabajos de referencia para los principales parámetros de calidad en las aguas de riego y valores máximos según diferentes normativas

Parámetro	Unidad	ISO 16075-1:2015 (E)		Ayers y Wescot (1985)	WHO (2006)	ES	IT	FR
		Promedio	Individual					
CE	dS·m ⁻¹	-	-	3	0.7	3	3	-
pH		-	-	-	6.5-8.5	-	6-9.5	-
RAS	Meq·L ⁻¹	-	-	-	3	6	10	-
SS	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	10	15
Turbidez	UNT			10 UNT				
DBO	mg O ₂ ·L ⁻¹	-	-	-	-	-	20	-
DQO	mg O ₂ ·L ⁻¹	-	-	-	-	-	100	60
P-Total	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	2	-
N-Total	mg·L ⁻¹	-	-	-	5	-	15	-
N-NH ₄	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	2	-
B	mg·L ⁻¹	-	-	-	0.7	-	0.1	-
Ba	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	10	-
Be	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	0.1	-
Br	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	-	-
Ca	mg·L ⁻¹	-	-	-	0-400	-	-	-
Mg	mg·L ⁻¹	-	-	-	0-60	-	-	-
Na	mg·L ⁻¹	-	-	-	0-3	-	-	-
Al	mg·L ⁻¹	5	12.5	5	-	-	1	-
As	mg·L ⁻¹	-	-	0.1	0.1	0.1	0.02	-
Be	mg·L ⁻¹	0.1	0.25	0.1	-	0.1	-	-
Cd	mg·L ⁻¹	0.01	0.025	0.01	0.01	0.01	0.005	-
Cr	mg·L ⁻¹	0.1	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1	-
Cr VI	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	0.005	-
Co	mg·L ⁻¹	0.05	0.125	0.05	0.05	0.1	0.05	-
Cu	mg·L ⁻¹	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.01	-
CN	mg·L ⁻¹	0.1	0.2	-	-	-	0.05	-
F	mg·L ⁻¹	2	3	-	-	-	-	-
Fe	mg·L ⁻¹	2	5	2	5	-	2	-
Pb	mg·L ⁻¹	0.1	0.25	0.1	5	-	0.1	-
Li	mg·L ⁻¹	2.5	6.25	2.5	-	-	-	-
Mn	mg·L ⁻¹	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	-
Hg	mg·L ⁻¹	0.002	0.005	-	-	-	0.001	-
Mo	mg·L ⁻¹	0.01	0.025	0.01	-	0.01	-	-
Sn	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	3	-
Ni	mg·L ⁻¹	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	-
Se	mg·L ⁻¹	0.02	0.05	0.02	-	0.02	0.01	-
Tl	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	0.001	-
V	mg·L ⁻¹	0.1	0.25	-	-	0.1	0.1	-
Zn	mg·L ⁻¹	2	5	2	2	-	0.5	-
H ₂ S	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	0.5	-
SO ₃ ²⁻	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	0.5	-
SO ₄ ²⁻	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	500	-
Cl ⁻	mg·L ⁻¹	-	-	-	0-350	-	250	-
Cl activo	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	0.2	-
F ⁻	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-	1.5	-
<i>E. coli</i>	UFC/100	-	-	-	-	m:100 M:1000	100	250
Bacteriófagos	UFP/100	-	-	-	-	-	-	≥4*

ES (España): RD1620/2007. IT (Italia): DM 185/2003. FR (Francia): NOR: AFSP1410752A, 2014
m: valor límite admisible para el recuento de bacterias. M: valor máximo permitido. UFC: unidades formadoras de colonias. UF: unidades formadoras de placas.

*Reducción de 4ulog entre la concentración de bacteriófagos somáticos en agua cruda de entrada a la depuradora y el agua regenerada para riego agrícola.

Tabla A3.1. Límites de detección para suelos y vegetal determinados por ICPMS

Elemento	LOD suelos	LOD vegetal
Mo	0.9	1
Ag	0.003	0.001
Sn	0.02	0.03
Sb	0.005	0.003
Ba	0.06	0.2
Hg	0.004	0.001
Tl	0.0008	0.0002
Pb	0.04	0.02
Ti	0.0004	0.001
V	0.0003	0.0002
Cr	0.02	0.02
Co	0.0001	0.0002
Ni	0.009	0.01
Cu	0.001	0.0004
Zn	0.02	0.003
As	0.0001	0.00005
Se	0.001	0.0004
Cd	0.00004	0.00003

LOD: límite de detección (Limit of Detection)
Valores de concentraciones en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Tabla A5.1. Referencias de las Estaciones meteorológicas (EM) en la zona de estudio

Núm.	Fuente	X UTM	Y UTM	Municipio	Nombre
EM1	Meteoclimatic	420552	4582885	Sant Feliu de Llobregat	Escola Mestral
EM2	Meteoclimatic	419105	4577723	Sant Boi del Llobregat	Sant Boi Centre
EM3	Meteocat	423351	4574808	El Prat de Llobregat	El Prat de Llobregat [XL]
EM4	Meteocat	419450	4572427	Viladecans	Viladecans [UG]

**Figura A5.1.** Mapa de situación de Estaciones meteorológicas (EM) y campos de estudio: Gavà (Ga), El Prat (P), Sant Boi norte (T), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), Viladecans (V).

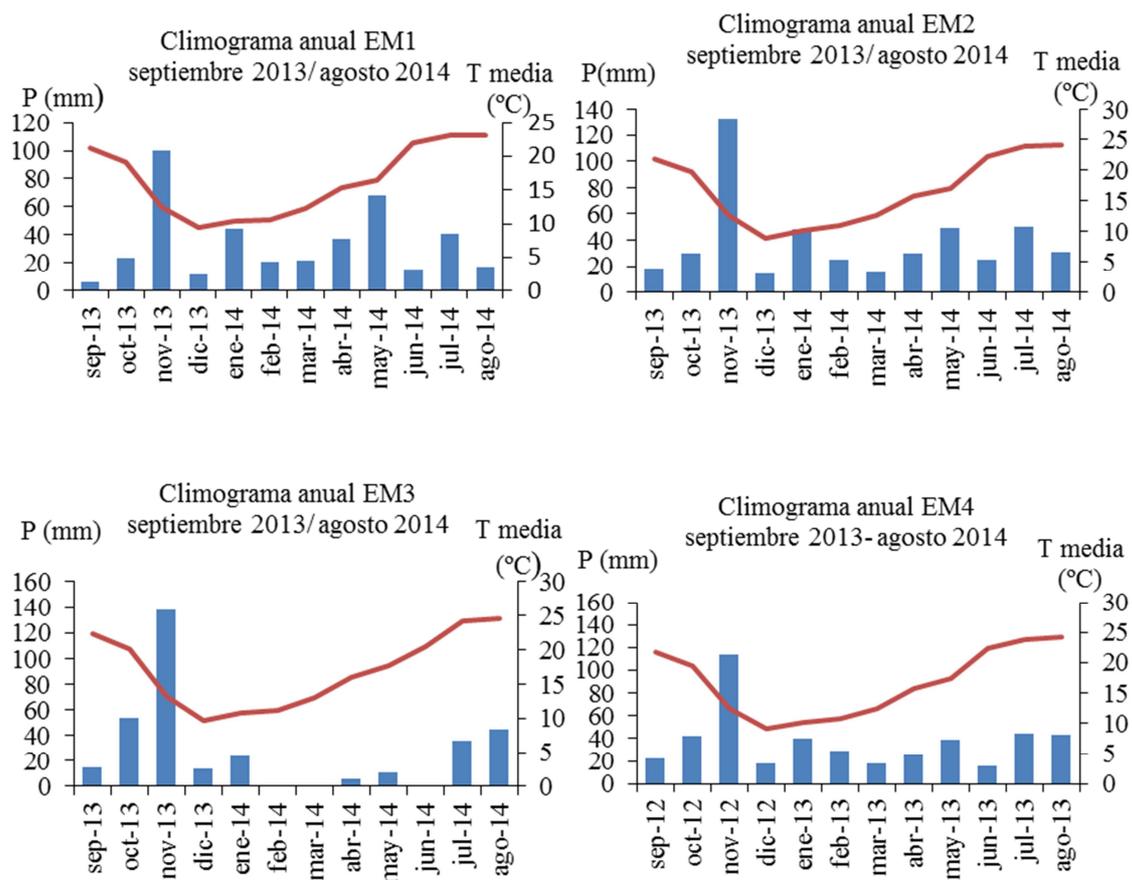


Figura A5.2. Climogramas anuales de las estaciones meteorológicas (EM) consideradas en el estudio durante el período comprendido entre septiembre de 2013 y agosto de 2014.

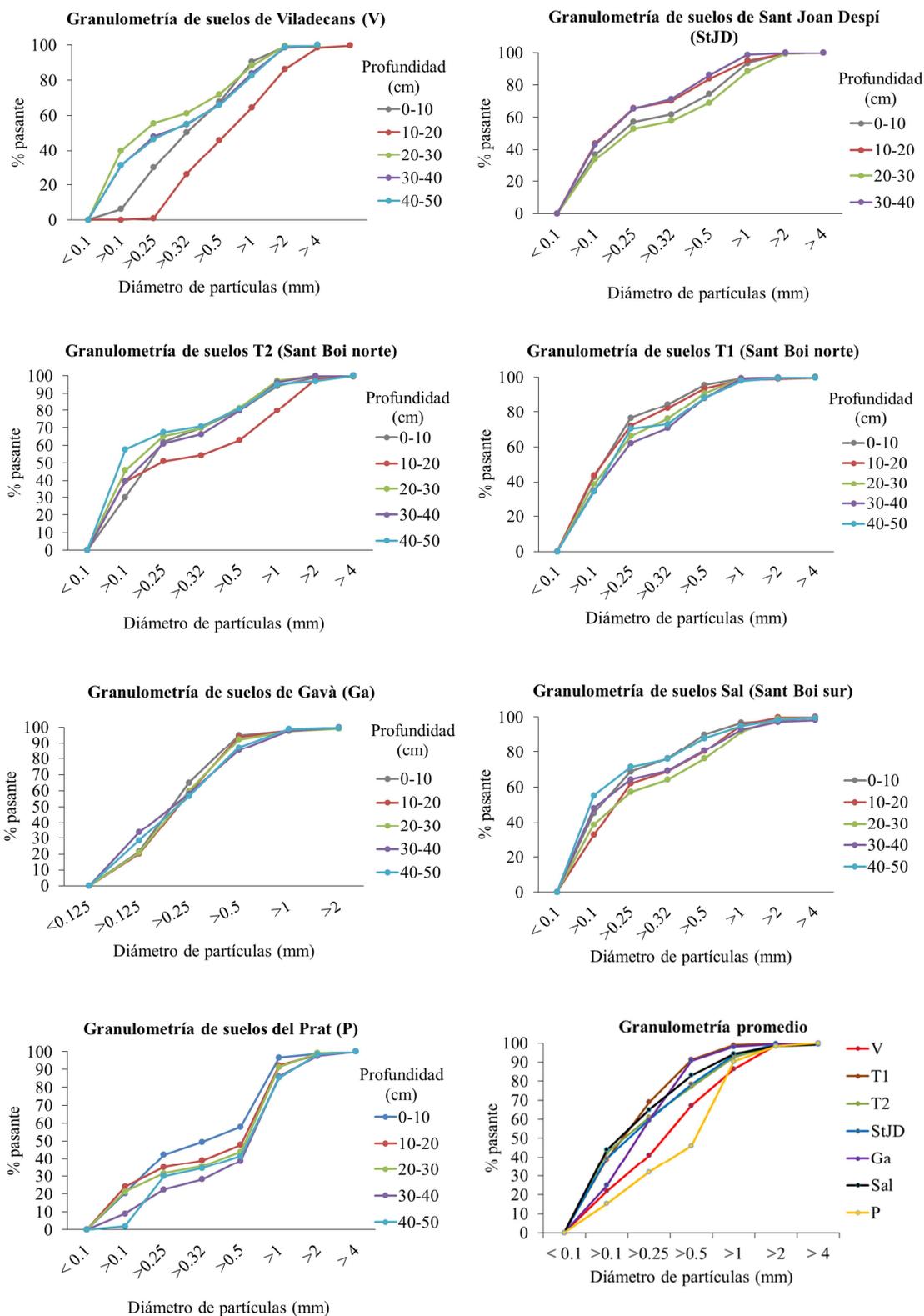


Figura A5.3. Curvas granulométricas de las muestras de suelos de los campos de *Cynara scolymus* a diferentes profundidades. Viladecans (V), Sant Boi norte (T1 y T2), Sant Joan Despí (StJD), Gavà (Ga), Sant Boi sur (Sal), Prat (P).

Tabla A5.2. Coeficientes de correlación de Spearman para las variables de las muestras de suelo (matriz *Suelo*) a partir de los datos transformados a Log10.

	pH	CE	LOI	arcilla	CIC	MO	C	N-NTK	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca
pH	1.00																
CE	-0.66**	1.00															
LOI	0.13	0.20	1.00														
arcilla	0.00	0.27	0.09	1.00													
CIC	-0.24	0.41*	0.46*	0.40*	1.00												
MO	-0.52**	0.29	-0.13	0.34	0.51**	1.00											
OC	-0.43*	0.06	0.16	0.13	0.42*	0.51**	1.00										
N-NTK	-0.31	0.53**	0.48**	0.22	0.55**	0.37*	0.31	1.00									
Na	-0.40*	0.08	-0.65**	-0.01	-0.08	0.35*	0.10	-0.23	1.00								
Mg	0.22	-0.17	0.17	-0.13	-0.28	-0.51**	0.02	-0.11	-0.47**	1.00							
Al	-0.07	-0.05	-0.52**	0.55**	-0.10	0.39*	-0.06	-0.01	0.31	-0.34*	1.00						
Si	-0.16	-0.09	-0.86**	0.15	-0.20	0.32	-0.13	-0.32	0.78**	-0.56**	0.68**	1.00					
P	-0.06	-0.33	-0.23	-0.50**	-0.42*	0.04	0.21	-0.29	0.16	0.12	-0.28	0.02	1.00				
S	-0.61**	0.25	-0.43*	-0.08	0.12	0.67**	0.42*	0.21	0.70**	-0.56**	0.23	0.56**	0.40*	1.00			
Cl	-0.64**	0.57**	-0.22	-0.02	-0.09	0.35*	-0.05	0.17	0.36*	-0.46**	0.14	0.29	0.23	0.59**	1.00		
K	-0.29	0.10	-0.76**	0.39*	-0.02	0.52**	0.04	-0.09	0.70**	-0.48**	0.79**	0.90**	-0.10	0.57**	0.29	1.00	
Ca	-0.02	-0.22	-0.37*	-0.75**	-0.41*	-0.38*	-0.08	-0.32	0.13	0.47**	-0.47**	-0.02	0.47**	0.06	-0.08	-0.20	1.00
Ti	-0.46**	0.34	-0.64**	0.32	0.20	0.47**	0.14	0.03	0.74**	-0.38*	0.49**	0.76**	-0.20	0.56**	0.29	0.86**	0.01
Cr	-0.25	0.36*	0.16	0.61**	0.23	0.30	0.01	0.34*	-0.08	-0.27	0.56**	0.07	-0.47**	-0.03	0.29	0.32	-0.77**
Mn	-0.21	-0.08	-0.85**	-0.03	-0.23	0.22	-0.06	-0.46**	0.75**	-0.36*	0.42*	0.86**	0.15	0.47**	0.21	0.79**	0.20
Fe	-0.47**	0.29	-0.706**	0.42*	0.03	0.57**	0.13	0.01	0.67**	-0.43*	0.68**	0.80**	-0.09	0.59**	0.43*	0.93**	-0.16
Ni	0.02	-0.24	-0.56**	0.25	0.07	0.36*	0.04	-0.372*	0.54**	-0.46**	0.44**	0.72**	0.23	0.46**	0.08	0.67**	-0.13
Cu	-0.03	-0.19	-0.15	-0.65**	-0.02	-0.11	0.28	-0.12	0.03	0.25	-0.52**	-0.12	0.58**	0.23	-0.12	-0.20	0.70**
Zn	-0.44**	-0.04	-0.42*	-0.62**	-0.29	0.20	0.34*	-0.09	0.37*	0.01	-0.25	0.18	0.76**	0.64**	0.39*	0.10	0.653**
As	0.43*	-0.17	0.09	0.39*	0.42*	0.01	-0.10	-0.10	-0.01	-0.17	0.14	0.07	-0.31	-0.26	-0.39*	0.11	-0.34*
Br	-0.11	-0.14	-0.16	-0.01	-0.01	0.12	0.26	-0.20	-0.05	0.09	0.05	0.02	0.17	0.07	-0.01	0.10	0.08
Rb	-0.34*	0.11	-0.73**	0.37*	-0.03	0.45**	0.03	-0.12	0.66**	-0.47**	0.77**	0.87**	-0.17	0.48**	0.28	0.96**	-0.20
Sr	-0.24	-0.04	-0.32	-0.56**	-0.37	-0.19	0.07	-0.30	0.01	0.49**	-0.44**	-0.11	0.48**	0.04	0.07	-0.17	0.81**
Sn	-0.45**	0.02	-0.81**	-0.36*	-0.36	0.28	0.10	-0.18	0.65**	-0.23	0.24	0.69**	0.33	0.66**	0.41*	0.61**	0.50**
Pb	-0.18	-0.06	-0.10	-0.68**	-0.05	-0.01	0.29	0.09	-0.01	0.11	-0.43*	-0.12	0.51**	0.32	0.10	-0.19	0.62**

n= 34 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

(Continúa en la página siguiente)

Tabla A5.2. Coeficientes de correlación de Spearman para las variables de las muestras de suelo (matriz *Suelo*) a partir de los datos transformados a Log10 (continuación)

	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Rb	Sr	Sn	Pb
Ti	1.00												
Cr	0.16	1.00											
Mn	0.75**	-0.04	1.00										
Fe	0.89**	0.34*	0.74**	1.00									
Ni	0.55**	0.06	0.72**	0.57**	1.00								
Cu	0.00	-0.64**	0.17	-0.17	0.08	1.00							
Zn	0.18	-0.44**	0.7*	0.17	0.17	0.76**	1.00						
As	0.13	0.21	0.10	0.07	0.27	-0.17	-0.48**	1.00					
Br	0.15	0.10	0.30	0.12	0.32	0.43*	0.35*	0.11	1.00				
Rb	0.87**	0.37*	0.81**	0.90**	0.65**	-0.19	0.08	0.13	0.23	1.00			
Sr	0.02	-0.53**	0.20	-0.02	-0.14	0.69**	0.66**	-0.39*	0.32	-0.13	1.00		
Sn	0.64**	-0.23	0.75**	0.62**	0.37*	0.42*	0.74**	-0.38*	0.29	0.61**	0.48**	1.00	
Pb	-0.02	-0.50**	0.09	-0.15	-0.03	0.88**	0.80**	-0.41*	0.40*	-0.16	0.59**	0.49**	1.00

n= 34 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

(Continuación de la página anterior)

Tabla A5.3. Recopilación de valores de concentración de elementos minerales en *Cynara scolymus* reportados en otros trabajos

Proveedor/autor	tipo	Técnica	Na		Mg		Si		P		S		Cl		K		Ca	
			Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
Estudio presente	global comestible Parc Agrari Baix Llobregat	EDXRF	1400	600	2500	400	600	200	4600	900	3200	400	8100	1100	29500	3300	4300	1100
	hoja Parc Agrari Baix Llobregat	EDXRF	3500	1000	3500	600	2400	900	3100	400	6800	1000	17400	5100	24200	4700	2100	4800
	Nervio Parc Agrari Baix Llobregat	EDXRF	10700	4100	3300	700	2600	600	1800	300	9000	1300	58000	12400	59800	5300	18800	8100
Mir-Marqués <i>et al.</i> (2016)	global comestible Benicarló	ICP-OES	1000	400	3000	400	-	-	-	-	-	-	-	-	44000	5000	1900	600
	global comestible Valencia	ICP-OES	1200	600	2600	200	-	-	-	-	-	-	-	-	37000	4000	1700	700
	global comestible Murcia	ICP-OES	1000	400	2800	400	-	-	-	-	-	-	-	-	34000	4000	1400	300
Rodríguez, I. <i>et al.</i> (2015)	comestible en suelo contaminado País Vasco	ICPMS																
López <i>et al.</i> (1997)	Corazón (peso seco) de Murcia	AAS	10300	200	2950	39	-	-	-	-	-	-	-	-	25960	230	2800	154
Pandino <i>et al.</i> (2011)		AAS	1500	-	1500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18800	-	4500	-
Razic <i>et al.</i> (2008)	planta medicinal (peso seco) Serbia	AAS	-	-	3859	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9031	-	11772	-
Polo <i>et al.</i> (1992)	global comestible (dry ashing)	AAS	-	-	289	93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	441	148
Romani <i>et al.</i> (2006)	(V) Hoja (peso fresco)	AAS	163	<1%	44	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	388	<1%	53	<1%
	(T) Hoja (peso fresco)	AAS	201	<1%	43	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	362	<1%	50	<1%
	(V) Brácteas (peso fresco)	AAS	51.7	<1%	19	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	326	<1%	47	<1%
	(T) Brácteas (peso fresco)	AAS	31.7	<1%	24	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	378	<1%	46	<1%
	(V) Corazón (peso fresco)	AAS	32.9	<1%	24	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	375	<1%	49	<1%
	(T) Corazón (peso fresco)	AAS	38.6	<1%	23	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	349	<1%	51	<1%

Concentraciones en mg·kg⁻¹

(continúa en la página siguiente)

Tabla A5.3. Recopilación de valores de concentración de elementos minerales en *Cynara scolymus* reportados en otros trabajos

(continuación)

Proveedor/autor	tipo	Técnica	Fe		Mn		Cu		Zn		Br		Rb		Sr		Pb	
			Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
Estudio presente	global comestible Parc Agrari Baix Llobregat	EDXRF	50	24	17	3	13	2	47	9	12	4	3	1	14	11	<2.5	-
	hoja Parc Agrari Baix Llobregat	EDXRF	270	280	29	3	14	1	39	6	50	40	6	2	110	50	<2.5	-
	Nervio Parc Agrari Baix Llobregat	EDXRF	70	40	11	4	10	1	21	5	160	60	12	3	160	80	<2.5	-
Mir-Marqués <i>et al.</i> (2016)	global comestible Benicarló	ICP-OES	55	11	20	5	7	3	37	13	-	-	-	-	6	3	-	-
	global comestible Valencia	ICP-OES	43	14	14	6	5	1.5	27	13	-	-	-	-	25	12	-	-
	global comestible Murcia	ICP-OES	40	17	18	4	5	3	31	9	-	-	-	-	42	20	-	-
Rodríguez-I. <i>et al.</i> (2015)	comestible en suelo contaminado País Vasco	ICPMS	197		25		8.7		43									2.7
López <i>et al.</i> (1997)	Corazón (peso seco) de Murcia	AAS	49	5.6	14	2.5	16	1.5	47	3.4	-	-	-	-	-	-	-	-
Pandino <i>et al.</i> (2011)		AAS	47	-	11.8	-	7.2	-	26.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Razic <i>et al.</i> (2008)	planta medicinal (peso seco) Serbia	AAS	123.7	-	63.2	-	8	-	26.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polo <i>et al.</i> (1992)	global comestible (dry ashing)	AAS	-	-	1.2	0.5	0.9	0.2	4.1	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-
Romani <i>et al.</i> (2006)	(V) Hoja (peso fresco)	AAS	-	-	-	-	0.52	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(T) Hoja (peso fresco)	AAS	-	-	-	-	0.54	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(*)	(V) Brácteas (peso fresco)	AAS	-	-	-	-	0.33	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(T) Brácteas (peso fresco)	AAS	-	-	-	-	0.37	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(V) Corazón (peso fresco)	AAS	-	-	-	-	0.53	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(T) Corazón (peso fresco)	AAS	-	-	-	-	0.38	<1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Concentraciones en mg·kg⁻¹. (*) mg/100g

Tabla A5.4. Resultados del análisis de componentes principales (PCA_{FlorEIC}), a partir de los datos de concentración química de muestras de todas las partes de la flor de *Cynara scolymus* (Cor, B_In, B_Ex) transformados a Log10. A la derecha, dimensiones obtenidas para las 17 componentes (Comp Total), el porcentaje de la varianza asociada (%S) y el porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). En el centro se muestran los pesos de cada variable para las tres dimensiones principales del PCA (PC1, PC2, PC3). A la izquierda, la correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Componente			Correlación dimensión- variable		
	Total	% S	% S acum		PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
PC1	7.9	46.3	46.3	Na	-0.21	0.02	0.44	-0.59	0.04	0.63
PC2	2.5	14.5	60.8	Mg	-0.19	0.41	0.12	-0.52	0.65	0.17
PC3	2	11.8	72.6	Al	-0.09	0.08	-0.02	-0.25	0.12	-0.03
PC4	1.5	8.7	81.3	Si	-0.24	0.43	0.09	-0.66	-0.68	0.12
PC5	0.75	4.4	85.7	P	-0.30	0.22	-0.13	-0.84	0.34	-0.18
PC6	0.62	3.6	89.3	S	-0.34	0.016	0.00	-0.95	0.03	0.01
PC7	0.48	2.8	92.1	Cl	-0.26	-0.10	0.34	-0.72	-0.15	0.48
PC8	0.33	1.9	94	K	-0.30	0.25	-0.14	-0.83	0.4	-0.19
PC9	0.3	1.8	95.8	Ca	-0.28	-0.31	0.09	-0.78	-0.49	0.13
PC10	0.24	1.4	97.2	Mn	-0.29	0.01	0.03	-0.8	0.02	0.04
PC11	0.15	0.9	98.1	Fe	-0.21	-0.20	-0.13	-0.58	-0.31	-0.18
PC12	0.11	0.6	98.7	Cu	-0.27	0.33	-0.16	-0.76	0.53	-0.22
PC13	0.09	0.5	99.2	Zn	-0.30	0.15	-0.30	-0.84	0.24	-0.43
PC14	0.06	0.4	99.6	Br	-0.15	0.04	0.57	-0.42	0.07	0.81
PC15	0.04	0.2	99.8	Rb	-0.21	0.01	-0.15	-0.58	0.01	-0.21
PC16	0.02	0.1	99.9	Sr	-0.23	-0.40	-0.12	-0.63	-0.63	-0.16
PC17	0.01	0.1	100	Pb	-0.13	-0.29	-0.36	-0.36	-0.45	-0.51

Tabla A5.5. Coeficientes de correlaciones bivariadas de Spearman obtenidos a partir de datos de la matriz *FlorIC* transformados a Log10 y usados en PCA_{florIC}

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
Na	1.00																
Mg	0.65**	1.00															
Al	0.26	0.48**	1.00														
Si	0.51**	0.31	0.42*	1.00													
P	0.43*	0.58**	0.39*	0.73**	1.00												
S	0.49**	0.55**	0.40*	0.79**	0.90**	1.00											
Cl	0.64**	0.31	0.15	0.63**	0.47**	0.64**	1.00										
K	0.39*	0.57**	0.39*	0.76**	0.97**	0.94**	0.50**	1.00									
Ca	0.49**	0.57**	0.36*	0.82**	0.94**	0.94**	0.59**	0.95**	1.00								
Mn	0.56**	0.61**	0.40*	0.62**	0.60**	0.69**	0.50**	0.61**	0.64**	1.00							
Fe	0.48**	0.45*	0.48**	0.65**	0.47**	0.62**	0.52**	0.53**	0.58**	0.63**	1.00						
Cu	0.34	0.72**	0.38*	0.52**	0.78**	0.71**	0.23	0.80**	0.78**	0.63**	0.44*	1.00					
Zn	0.35	0.56**	0.42*	0.69**	0.86**	0.82**	0.28	0.87**	0.85**	0.67**	0.60**	0.89**	1.00				
Br	0.62**	0.53**	-0.04	0.36*	0.34	0.38*	0.55**	0.39*	0.41*	0.35	0.27	0.24	0.13	1.00			
Rb	0.16	0.34	0.20	0.53**	0.55**	0.63**	0.41*	0.65**	0.61**	0.28	0.35	0.66**	0.63**	0.21	1.00		
Sr	0.33	0.21	0.36*	0.93**	0.72**	0.74**	0.48**	0.74**	0.82**	0.57**	0.61**	0.55**	0.73**	0.17	0.52**	1.00	
Pb	0.08	0.08	0.41*	0.44*	0.33	0.35	0.12	0.39*	0.34	0.19	0.46**	0.21	0.43*	-0.04	0.39*	0.50**	1.00

n= 30 (n: número de muestras)

**. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (2 colas).

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (2 colas).

Tabla A5.6. Estadísticos descriptivos de la concentración de elementos químicos en flor de *Cynara scolymus* (brácteas internas y corazón) según el campo de cultivo en el Parc Agrari del Baix Llobregat

Campo	Estadístico	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
Ga	N	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4.0
	Mínimo	1309	2335	40	371	2769	2549	7514	23368	2466	12	14	8	30	12	2	1	<2.5
	Máximo	2728	2952	876	471	5581	3312	9083	30395	3688	21	49	13	47	15	2	6	<2.5
	Media	2157	2663	469	433	4149	2979	8305	27377	3207	17	35	12	39	13	2	3	<2.5
	Mediana	2295	2683	480	445	4123	3028	8311	27872	3337	17	38	13	40	13	2	3	<2.5
	SD	696	314	436	47	1157	361	658	2932	557	4	17	2	8	1	0	3	0.0
P	N	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2.0
	Mínimo	601	2173	72	312	2681	2119	5562	22227	2414	9	23	10	36	6	2	3	<2.5
	Máximo	709	2430	77	386	4566	2787	7363	29555	3384	14	37	14	47	7	3	5	<2.5
	Media	655	2302	75	349	3624	2453	6463	25891	2899	12	30	12	42	7	3	4	<2.5
	Mediana	655	2302	75	349	3624	2453	6463	25891	2899	12	30	12	42	7	3	4	<2.5
	SD	76	182	4	52	1333	472	1273	5182	686	4	10	3	8	1	1	1	0.0
Sal	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6.0
	Mínimo	802	1899	33	327	3356	2567	6576	24147	2675	11	18	9	34	8	2	4	<2.5
	Máximo	1819	3254	1085	653	7513	3666	9804	37744	4752	27	72	19	74	16	4	22	3.0
	Media	1328	2408	367	525	5088	3179	8087	31120	3756	18	46	14	50	12	3	14	<2.5
	Mediana	1383	2160	55	579	4701	3247	7780	30766	3778	18	44	14	48	12	3	16	<2.5
	SD	400	578	498	141	1483	467	1166	4860	754	6	22	4	15	3	1	7	-
StJD	N	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2.0
	Mínimo	898	2130	108	500	4055	3182	7070	29632	3392	19	43	14	57	3	3	13	9.0
	Máximo	1073	2220	117	566	5782	3473	7898	34792	4234	20	73	17	66	5	6	18	9.0
	Media	986	2175	113	533	4919	3328	7484	32212	3813	20	58	16	62	4	5	16	9.0
	Mediana	986	2175	113	533	4919	3328	7484	32212	3813	20	58	16	62	4	5	16	9.0
	SD	124	64	6	47	1221	206	585	3649	595	1	21	2	6	1	2	4	0.0

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

(Continúa en la página siguiente)

Tabla A5.6. (Continuación)

Estadísticos descriptivos de la concentración de elementos químicos en flor de *Cynara scolymus* (brácteas internas y corazón) según el campo de cultivo en el Parc Agrari del Baix Llobregat

Campo	Estadístico	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
T1	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6.0
	Mínimo	994	2108	7	351	3195	2723	7666	26782	2946	13	27	11	40	6	2	3	<2.5
	Máximo	1218	2768	133	553	6869	3715	8885	37472	4662	23	55	15	55	15	4	14	3.0
	Media	1093	2471	55	464	5072	3334	8207	32187	3860	17	39	14	47	12	3	9	<2.5
	Mediana	1102	2522	36	502	4663	3438	8174	31253	3795	16	37	14	46	15	3	10	<2.5
	SD	82	243	52	87	1364	400	487	3809	591	4	12	2	6	4	1	5	-
T2	Mínimo	994	2108	7	351	3195	2723	7666	26782	2946	13	27	11	40	6	2	3	<2.5
	Máximo	1218	2768	133	553	6869	3715	8885	37472	4662	23	55	15	55	15	4	14	3.0
	Media	1093	2471	55	464	5072	3334	8207	32187	3860	17	39	14	47	12	3	9	<2.5
	Mediana	1102	2522	36	502	4663	3438	8174	31253	3795	16	37	14	46	15	3	10	<2.5
	SD	82	243	52	87	1364	400	487	3809	591	4	12	2	6	4	1	5	-
	SD	441	246	392	200	1784	506	1395	5400	915	3	23	2	13	7	2	13	-
V	N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6.0
	Mínimo	620	2199	4	288	2928	2174	5146	21411	2287	11	23	9	31	7	2	2	<2.5
	Máximo	2185	3485	1021	590	6617	3809	9685	38350	4663	23	65	23	68	15	5	16	3.0
	Media	1621	3005	215	486	5519	3415	8192	33200	4116	19	52	18	56	13	4	9	<2.5
	Mediana	1768	3146	66	503	6168	3673	8568	35764	4470	20	59	20	63	14	4	8	<2.5
	SD	544	474	396	106	1462	630	1571	6288	911	4	17	5	14	3	1	5	-

TOTAL

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

Tabla A5.7. Factor de bioacumulación (BAF) en *Cynara scolymus* del Parc Agrari del Baix Llobregat

Campo	Parte	BAF
Ga	F	>1 Cl ₁₀ >S _{3,6} >P _{2,6} >K ₁ <1 Br _{0,6} >Na _{0,4} >Mg _{0,16} >Zn _{0,13} >Cu _{0,08} >Mn _{0,05} >Pb _{0,009} >Sr _{0,003} >Ca _{0,02} >Rb _{0,01} >Al _{0,002} =Si _{0,002} >Fe _{0,001}
	H	>1 Cl ₂₀ >S _{7,8} >Br _{2,5} >P _{2,2} >Na _{1,2} <1 K _{0,8} >Mg _{0,24} >Sr _{0,22} >Zn _{0,15} >Ca _{0,14} >Cu _{0,10} =Mn _{0,10} >Pb _{0,09} >Rb _{0,03} >Si _{0,007} >Fe _{0,004} >Al _{0,0003}
	N	>1 Cl ₈₅ >S _{12,8} >Br _{9,8} >Na _{4,5} >K ₂ >P _{1,4} <1 Sr _{0,41} >Mg _{0,28} >Ca _{0,15} >Zn _{0,09} >Rb _{0,08} =Cu _{0,08} >Mn _{0,04} >Si _{0,01} =Pb _{0,01} >Fe _{0,002} >Al _{0,0003}
P	F	>1 Cl ₈ >P _{4,7} >S _{3,0} >K _{1,4} <1 Br _{0,4} >Na _{0,2} >Mg _{0,13} =Zn _{0,13} >Cu _{0,06} >Mn _{0,05} >Rb _{0,02} =Ca _{0,02} =Pb _{0,02} >Sr _{0,01} >Al _{0,002} = Si _{0,002} >Fe _{0,001}
	H	>1 Cl ₂₀ >S _{7,9} >P _{4,8} >Br _{2,0} >K _{1,6} <1 Na _{0,7} >Sr _{0,28} >Mg _{0,17} >Zn _{0,16} >Ca _{0,12} =Mn _{0,12} >Cu _{0,07} >Rb _{0,05} >Pb _{0,04} >Si _{0,01} =Fe _{0,01} >Al _{0,003}
	N	>1 Cl ₆₄ >S _{10,2} >Br _{6,2} >K _{2,6} >P _{2,5} >Na _{2,2} <1 Sr _{0,42} >Mg _{0,15} >Ca _{0,11} >Zn _{0,09} =Rb _{0,09} >Cu _{0,05} >Al _{0,03} >Mn _{0,02} =Pb _{0,02} >Si _{0,01} >Fe _{0,002}
Sal	F	>1 Cl ₈ >P _{4,7} >S _{4,6} >K _{1,8} <1 Br _{0,4} >Na _{0,3} >Zn _{0,17} >Mg _{0,11} >Cu _{0,09} >Mn _{0,07} >Pb _{0,03} >Rb _{0,02} =Ca _{0,02} =Sr _{0,02} >Si _{0,003} > Al _{0,001} =Fe _{0,001}
	H	>1 Cl ₁₇ >S _{10,8} >P _{4,1} >Br _{2,1} >K _{1,8} >Na _{1,2} <1 Sr _{0,44} >Mg _{0,19} >Mn _{0,18} >Zn _{0,16} >Ca _{0,15} >Cu _{0,11} >Pb _{0,08} >Rb _{0,07} >Fe _{0,04} >Si _{0,03} =Al _{0,03}
	N	>1 Cl ₆₀ >S _{15,7} >Br _{7,1} >K _{4,1} >Na _{3,6} >P _{2,3} <1 Sr _{0,63} >Mg _{0,18} >Ca _{0,13} =Rb _{0,13} >Zn _{0,07} =Cu _{0,07} =Mn _{0,07} =Pb _{0,03} >Si _{0,02} >Fe _{0,003} >Al _{0,0004}
StJD	F	>1 Cl _{12,8} >S _{4,3} >P _{4,1} >K _{1,6} <1 Pb _{0,33} >Na _{0,25} >Zn _{0,23} >Br _{0,15} >Mg _{0,12} >Cu _{0,08} >Mn _{0,07} >Sr _{0,05} >Rb _{0,03} =Ca _{0,03} >Al _{0,003} =Si _{0,003} >Fe _{0,002}
	H	>1 Cl ₃₄ >S _{10,3} >P _{2,2} >Br _{1,2} >K ₁ <1 Na _{0,9} >Sr _{0,54} >Ca _{0,21} >Mg _{0,17} >Zn _{0,14} >Mn _{0,12} >Cu _{0,08} >Pb _{0,05} >Rb _{0,03} >Si _{0,02} >Fe _{0,01} =Al _{0,01}
	N	>1 Cl ₁₃₄ >S _{14,7} >Br _{4,6} >Na _{3,3} >K _{3,1} >P ₂ <1 Sr _{0,96} >Ca _{0,26} >Mg _{0,19} >Zn _{0,08} >Rb _{0,06} =Cu _{0,06} =Mn _{0,06} >Pb _{0,05} >Si _{0,02} =Al _{0,02} >Fe _{0,004}
T1	F	>1 Cl _{14,4} >P _{8,1} >S _{6,5} >K _{1,7} <1 Br _{0,9} >Na _{0,4} >Zn _{0,36} >Mg _{0,14} =Cu _{0,14} >Mn _{0,09} >Pb _{0,04} >Rb _{0,03} =Ca _{0,03} >Sr _{0,01} >Si _{0,002} > Fe _{0,001} >Al _{0,0004}
	H	>1 Cl ₅₁ >S _{19,6} >Br _{7,7} >P _{5,8} >K _{1,8} >Na _{1,7} <1 Sr _{0,47} >Zn _{0,26} >Mg _{0,24} >Ca _{0,18} >Mn _{0,16} >Cu _{0,14} >Rb _{0,1} >Pb _{0,04} >Si _{0,02} >Fe _{0,01} >Al _{0,0004}
	N	>1 Cl ₁₂₃ >S ₂₂ >Br _{15,1} >Na _{13,6} >K _{3,7} >P _{2,8} <1 Sr _{0,53} >Mg _{0,21} >Rb _{0,16} >Ca _{0,13} =Zn _{0,13} >Cu _{0,09} >Mn _{0,05} >Pb _{0,04} >Si _{0,02} >Fe _{0,003} >Al _{0,0004}
T2	F	>1 Cl ₁₃ >P _{8,5} >S _{5,7} >K ₂ <1 Br _{0,3} =Na _{0,3} >Zn _{0,29} >Mg _{0,16} >Mn _{0,09} =Cu _{0,09} >Rb _{0,03} =Ca _{0,03} =Al _{0,03} >Sr _{0,02} >Pb _{0,004} > Si _{0,003} >Fe _{0,001}
	H	>1 Cl ₂₉ >S _{12,4} >P _{6,7} >Br _{1,8} >K _{1,4} >Na _{1,1} <1 Sr _{0,58} >Zn _{0,27} >Ca _{0,19} =Mg _{0,19} >Mn _{0,14} >Cu _{0,08} >Rb _{0,06} >Si _{0,02} >Pb _{0,004} =Fe _{0,004} >Al _{0,0004}
	N	>1 Cl ₈₄ >S _{14,3} >Br _{3,8} >K _{3,5} >P _{3,3} >Na _{2,5} <1 Sr _{0,59} >Mg _{0,13} >Ca _{0,12} =Zn _{0,12} >Rb _{0,07} >Cu _{0,05} >Mn _{0,04} >Si _{0,02} >Fe _{0,009} >Pb _{0,004} >Al _{0,0004}
V	F	>1 P _{47,5} >Cl _{5,4} >S _{2,4} >K ₁ <1 Br _{0,6} >Zn _{0,30} >Mg _{0,22} >Na _{0,2} =Cu _{0,2} =Sr _{0,2} >Ca _{0,1} =Rb _{0,1} >Mn _{0,07} >Pb _{0,04} >Si _{0,002} > Al _{0,001} =Fe _{0,001}
	H	>1 P _{30,9} >Cl _{8,9} >S _{4,8} >Br _{2,6} <1 K _{0,8} >Na _{0,5} >Ca _{0,44} >Sr _{0,35} >Mg _{0,28} >Zn _{0,25} >Cu _{0,17} >Mn _{0,12} >Pb _{0,1} >Rb _{0,03} >Si _{0,01} > Fe _{0,004} >Al _{0,0003}
	N	>1 P _{15,0} >Cl _{3,4} >Br _{8,6} >S _{4,8} >K ₂ >Na _{1,7} <1 Sr _{0,47} >Ca _{0,35} >Mg _{0,27} >Zn _{0,15} >Rb _{0,06} >Mn _{0,05} >Pb _{0,04} >Cu _{0,01} >Si _{0,01} >Fe _{0,002} >Al _{0,0003}

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V). Partes de *Cynara scolymus*: F: flor; H: hoja; N: nervio. Cálculo para mayo de 2014.

Tabla A5.8 Matriz de datos *Mflor*Valores de concentraciones de elementos en la flor de *Cynara scolymus* (expresados en mg·kg⁻¹) en cada campo y agua de riego asociada

N	Campo	Agua	Na_flor	Mg_flor	Si_flor	P_flor	S_flor	Cl_flor	K_flor	Ca_flor	Mn_flor	Fe_flor	Cu_flor	Br_flor	Pb_flor
1	Ga	C	2727	2931	445	4937	3277	8790	29007	3633	21	49	13	12	1.25
2	Ga	C	1587	2396	421	3361	2682	7820	25747	2782	13	21	10	14	1.25
3	P	CD	655	2302	349	3624	2453	6463	25891	2899	12	30	12	7	1.25
4	Sal	CD	1383	2109	607	5129	3414	9450	32273	3960	18	44	14	15	1.25
5	Sal	CD	1383	2109	607	5129	3414	9450	32273	3960	18	44	14	15	1.25
6	Sal	CD	868	1992	349	3894	2632	7185	26240	2950	12	23	11	9	1.25
7	StJD	CI	986	2175	533	4919	3328	7484	32212	3813	20	58	16	4	9.00
8	T1	CD	1003	2191	512	5522	3563	8675	33180	4032	15	53	12	7	2.13
9	T1	CD	1121	2522	527	5774	3585	8170	34388	4253	22	28	15	15	1.25
10	T1	CD	1155	2701	354	3921	2854	7775	28992	3296	15	37	14	15	1.25
11	T2	CD	1645	3019	659	5628	3677	9906	36533	4573	20	66	14	20	3.00
12	T2	CD	1267	2644	773	8102	4035	8436	41402	5488	20	39	19	10	1.25
13	T2	CD	808	2703	355	4267	2973	7170	30534	3521	16	23	16	7	1.25
14	V	Aq	2051	2886	573	5633	3495	9177	33494	4516	19	54	17	14	2.13
15	V	Aq	1768	3409	503	6168	3761	8367	36224	4358	21	59	21	14	1.25
16	V	Aq	1044	2721	383	4755	2989	7032	29881	3475	17	44	16	11	1.25

n:16 (n: número de muestras)

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

C: Corredora; CD: Canal de la Dreta; CI: Canal de la Infanta; Aq: acuífero

Tabla A5.9. Matriz de datos *Magua*Valores de concentraciones de elementos en las muestras de agua de riego (CE expresada en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y concentraciones de elementos en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

N	Campo	Agua	pH_agua	CE_agua	Ca_agua	K_agua	Mg_agua	Na_agua	Cl_agua	S_agua	Br_agua	Mn_agua	Fe_agua	Cu_agua	Zn_agua	Se_agua	Pb_agua
1	Ga	C	7.7	3370	43	35	45	297	634	289	0.8955	0.0265	0.0052	0.0075	0.0202	0.0003	0.0003
2	Ga	C	7.9	3490	33	18	19	109	629	360	1.5978	0.1020	0.0048	0.0034	0.0010	0.0002	0.0001
3	P	CD	8.5	1760	52	44	46	244	281	182	0.0500	0.0011	0.0052	0.0023	0.0011	0.0002	0.0003
4	Sal	CD	8.4	1750	71	39	48	205	250	196	0.7765	0.0046	0.0058	0.0029	0.0050	0.0001	0.0001
5	Sal	CD	8.2	1432	55	39	22	114	196	180	0.6382	0.0080	0.0037	0.0013	0.0019	0.0002	0.0001
6	Sal	CD	8.3	1522	55	36	41	180	32	72	0.3537	0.0014	0.0048	0.0010	0.0020	0.0001	0.0001
7	StJD	CI	7.9	1842	65	31	38	214	256	230	0.7247	0.0490	0.0233	0.0115	0.0232	0.0026	0.0003
8	T1	CD	8.3	1652	63	41	50	214	251	218	0.0500	0.0040	0.0024	0.0029	0.0064	0.0004	0.0001
9	T1	CD	9.0	1534	50	32	34	199	318	233	0.6126	0.0031	0.0037	0.0004	0.0013	0.0001	0.0001
10	T1	CD	8.4	1589	61	40	45	216	289	196	0.2287	0.0030	0.0035	0.0028	0.0027	0.0002	0.0002
11	T2	CD	8.3	1652	63	41	50	214	251	218	0.0500	0.0040	0.0024	0.0029	0.0064	0.0004	0.0001
12	T2	CD	9.0	1534	50	32	34	199	318	233	0.6126	0.0031	0.0037	0.0004	0.0013	0.0001	0.0001
13	T2	CD	8.4	1589	61	40	45	216	289	196	0.2287	0.0030	0.0035	0.0028	0.0027	0.0002	0.0002
14	V	Aq	7.5	3850	283	37	228	326	416	1180	0.0500	0.0554	0.0017	0.0092	0.0177	0.0001	0.0001
15	V	Aq	7.2	3260	275	37	255	351	361	1077	0.2287	0.0410	0.0016	0.0011	0.0004	0.0001	0.0001
16	V	Aq	7.5	3500	260	29	222	296	372	1126	0.4327	0.1914	0.0195	0.0004	0.0004	0.0001	0.0001

n= 16 (n: número de muestras)

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

C: Corredora; CD: Canal de la Dreta; CI: Canal de la Infanta; Aq: acuífero

Tabla A5.10. Matriz de datos *Msuelo*

Variabes de las muestras de suelo (CE expresada en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, arcilla en %, MO en (%)) y concentraciones de elementos en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

N	Campo	Agua	pH_suelo	CE_suelo	Arcilla	MO	Na_suelo	Mg_suelo	Si_suelo	P_suelo	S_suelo	Cl_suelo	K_suelo	Ca_suelo	Mn_suelo	Fe_suelo	Cu_suelo	Pb_suelo
1	Ga	C	8.1	235	19	6	4142	14940	211400	1306	748	753	26100	126200	290	36180	127	141
2	Ga	C	8.1	235	19	6	4142	14940	211400	1306	748	753	26100	126200	290	36180	127	141
3	P	CD	7.6	560	11	6	3846	17680	166800	768	814	810	18600	156600	242	32600	202	75
4	Sal	CD	7.7	496	24	6	2842	17880	136800	825	574	952	14940	128000	161	24440	122	38
5	Sal	CD	7.7	496	24	6	2842	17880	136800	825	574	952	14940	128000	161	24440	122	38
6	Sal	CD	7.7	496	24	6	2842	17880	136800	825	574	952	14940	128000	161	24440	122	38
7	StJD	CI	7.9	291	28	6	3973	18125	180250	1210	767	584	20400	141000	270	35125	191	27
8	T1	CD	8.4	323	32	5	2892	19060	142400	482	438	540	17000	123000	170	25320	97	29
9	T1	CD	8.4	323	32	5	2892	19060	142400	482	438	540	17000	123000	170	25320	97	29
10	T1	CD	8.4	323	32	5	2892	19060	142400	482	438	540	17000	123000	170	25320	97	29
11	T2	CD	8.4	315	23	5	2566	16620	140400	501	526	534	15060	127600	173	22980	177	294
12	T2	CD	8.4	315	23	5	2566	16620	140400	501	526	534	15060	127600	173	22980	177	294
13	T2	CD	8.4	315	23	5	2566	16620	140400	501	526	534	15060	127600	173	22980	177	294
14	V	Aq	7.2	963	40	10	4558	12580	193800	10	1264	1299	29580	34580	245	46820	82	29
15	V	Aq	7.2	963	40	10	4558	12580	193800	10	1264	1299	29580	34580	245	46820	82	29
16	V	Aq	7.2	963	40	10	4558	12580	193800	10	1264	1299	29580	34580	245	46820	82	29

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

C: Corredora; CD: Canal de la Dreta; CI: Canal de la Infanta; Aq: acuífero

Tabla A5.11. Coeficientes de correlaciones bivariadas de Spearman obtenidos a partir de datos de la matriz *Mflor* transformados a Log10 y usados en PCA_{Mflor}

	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Pb
Na	1.00															
Mg	0.53*	1.00														
Si	0.50*	0.05	1.00													
P	0.47	0.35	0.77**	1.00												
S	0.47	0.35	0.82**	0.97**	1.00											
Cl	0.75**	0.13	0.80**	0.62**	0.66**	1.00										
K	0.36	0.33	0.81**	0.96**	0.97**	0.60*	1.00									
Ca	0.46	0.35	0.84**	0.97**	0.97**	0.69**	0.98**	1.00								
Mn	0.55*	0.48	0.64**	0.81**	0.78**	0.48	0.73**	0.75**	1.00							
Fe	0.49	0.38	0.57*	0.59*	0.62*	0.58*	0.59*	0.65**	0.54*	1.00						
Cu	0.19	0.56*	0.37	0.63**	0.59*	0.03	0.65**	0.61*	0.61*	0.40	1.00					
Zn	0.34	0.24	0.78**	0.89**	0.87**	0.44	0.87**	0.87**	0.80**	0.64**	0.78**	1.00				
Br	0.62*	0.25	0.34	0.23	0.26	0.57*	0.24	0.24	0.25	0.09	0.03	0.07	1.00			
Rb	0.22	0.21	0.69**	0.62**	0.68**	0.43	0.74**	0.72**	0.43	0.63**	0.65**	0.76**	0.18	1.00		
Sr	0.27	-0.10	0.91**	0.76**	0.77**	0.70**	0.81**	0.84**	0.59*	0.56*	0.35	0.77**	0.16	0.70**	1.00	
Pb	0.06	0.08	0.41	0.25	0.33	0.31	0.36	0.41	0.16	0.67**	0.12	0.35	-0.17	0.43	0.42	1.00

n= 16 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

Tabla A5.12. Coeficientes de correlaciones bivariadas de Spearman obtenidos a partir de datos de la matriz *M_{Agua}* transformados a Log10 y usados en PCA_{M_{Agua}}

	pH	CE	Ca	K	Mg	Na	Cl	S	Br	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Se	Pb
pH	1.000															
CE	-0.666**	1.000														
Ca	-0.480	0.365	1.000													
K	0.341	-0.294	0.185	1.000												
Mg	-0.427	0.530*	0.758**	0.356	1.000											
Na	-0.436	0.613*	0.533*	0.179	0.778**	1.000										
Cl	-0.344	0.669**	-0.131	-0.504*	0.129	0.465	1.000									
S	-0.533*	0.728**	0.226	-0.566*	0.329	0.456	0.861**	1.000								
Br	-0.110	0.027	-0.428	-0.708**	-0.607*	-0.425	0.186	0.082	1.000							
Mn	-0.796**	0.716**	0.368	-0.583*	0.202	0.199	0.501*	0.731**	0.383	1.000						
Fe	-0.019	0.155	-0.253	-0.459	-0.347	-0.196	-0.046	-0.152	0.668**	0.182	1.000					
Co	-0.572*	0.764**	0.264	-0.238	0.273	0.415	0.453	0.527*	0.151	0.681**	0.256	1.000				
Cu	-0.373	0.497*	0.151	0.113	0.121	0.192	0.118	0.148	0.055	0.361	0.036	0.728**	1.000			
Zn	-0.084	0.041	0.174	0.244	0.099	0.127	-0.204	-0.118	-0.040	0.010	-0.001	0.433	0.748**	1.000		
Se	-0.079	-0.029	-0.223	0.215	-0.235	-0.168	-0.226	-0.243	0.053	0.024	0.111	0.491	0.635**	0.532*	1.000	
Pb	0.102	0.142	-0.246	0.181	-0.081	0.418	0.149	-0.178	0.052	-0.257	0.350	0.335	0.365	0.350	0.418	1.000

n= 16 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

Tabla A5.13. Coeficientes de correlaciones bivariadas de Spearman obtenidos a partir de datos de la matriz *MSuelo* transformados a Log10 y usados en PCA_{MSuelo}

	pH	CE	Arcilla	MO	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Pb
pH	1.000															
CE	-0.756**	1.000														
Arcilla	-0.403	0.593*	1.000													
MO	-0.939**	0.564*	0.313	1.000												
Na	-0.701**	0.321	0.421	0.751**	1.000											
Mg	0.406	-0.207	0.014	-0.626**	-0.463	1.000										
Si	-0.321	-0.086	0.113	0.467	0.873**	-0.526*	1.000									
P	0.176	-0.638**	-0.756**	-0.063	-0.231	0.170	-0.095	1.000								
S	-0.837**	0.430	0.131	0.939**	0.729**	-0.722**	0.566*	-0.014	1.000							
Cl	-0.973**	0.729**	0.421	0.939**	0.665**	-0.439	0.276	-0.149	0.783**	1.000						
K	-0.457	0.158	0.339	0.564*	0.919**	-0.572*	0.955**	-0.339	0.647**	0.394	1.000					
Ca	0.140	-0.276	-0.665**	-0.188	-0.538*	0.382	-0.520*	0.729**	-0.086	-0.213	-0.620*	1.000				
Mn	-0.186	-0.276	-0.122	0.419	0.674**	-0.644**	0.900**	0.095	0.620*	0.122	0.837**	-0.267	1.000			
Fe	-0.701**	0.321	0.421	0.751**	10.000**	-0.463	0.873**	-0.231	0.729**	0.665**	0.919**	-0.538*	0.674**	1.000		
Cu	0.448	-0.611*	-0.846**	-0.376	-0.484	0.155	-0.195	0.683**	-0.122	-0.548*	-0.348	0.819**	0.140	-0.484	1.000	
Pb	0.617*	-0.517*	-0.846**	-0.515*	-0.659**	-0.095	-0.324	0.445	-0.382	-0.566*	-0.496	0.397	-0.098	-0.659**	0.623**	1.000

n= 16 (n: número de muestras)

*La correlación es significativa en el nivel 0.05 (2 colas)

** La correlación es significativa en el nivel 0.01 (2 colas)

Tabla A5.14. Matriz de las tres primeras componentes principales obtenidas a partir de los PCA de las variables transformadas a Log10 de las matrices ambientales *Mflor* (Tabla A5.8), *Magua* (Tabla A5.9) y *Msuelo* (Tabla A5.10). PC1_flor, PC2_flor y PC3_flor se obtuvieron a partir del PCA_{Mflor}; PC1_agua, PC2_agua y PC3_agua a partir del PCA_{Magua} y PC1_suelo, PC2_suelo y PC3_suelo a partir del PCA_{Msuelo}.

Muestra	Campo	Agua	PC1_flor	PC2_flor	PC3_flor	PC1_agua	PC2_agua	PC3_agua	PC1_suelo	PC2_suelo	PC3_suelo
1	Ga	C	-0.781	-1.801	0.225	-1.027	-2.975	-0.730	0.662	-3.163	0.873
2	Ga	C	3.692	-1.895	1.047	-0.382	-2.171	4.162	0.662	-3.163	0.873
3	P	CD	4.775	0.847	-0.577	1.358	0.342	-1.767	-0.286	-2.169	-2.214
4	Sal	CD	-0.990	-0.605	1.362	0.845	0.300	0.151	-1.256	1.442	-1.119
5	Sal	CD	-0.990	-0.605	1.362	1.999	0.337	1.080	-1.256	1.442	-1.119
6	Sal	CD	4.420	0.128	0.513	2.665	1.773	0.190	-1.256	1.442	-1.119
7	StJD	CI	-0.423	3.928	0.871	0.341	-4.530	-0.670	-0.136	-1.727	0.738
8	T1	CD	-0.273	1.511	1.380	0.838	0.387	-1.676	-2.142	1.414	1.527
9	T1	CD	-1.256	-0.307	-0.606	1.628	1.456	1.464	-2.142	1.414	1.527
10	T1	CD	1.839	-1.075	-0.608	1.146	0.019	-0.924	-2.142	1.414	1.527
11	T2	CD	-3.360	-0.652	1.138	0.838	0.387	-1.676	-2.989	-0.286	-0.477
12	T2	CD	-3.978	0.966	-0.989	1.628	1.456	1.464	-2.989	-0.286	-0.477
13	T2	CD	2.038	0.725	-1.873	1.146	0.019	-0.924	-2.989	-0.286	-0.477
14	V	Aq	-2.573	-0.539	0.158	-4.389	0.330	-2.089	6.087	0.837	-0.021
15	V	Aq	-3.162	-0.686	-1.957	-4.353	2.046	-0.131	6.087	0.837	-0.021
16	V	Aq	1.022	0.060	-1.446	-4.281	0.825	2.078	6.087	0.837	-0.021

Gavà (Ga), Prat (P), Sant Boi sur (Sal), Sant Joan Despí (StJD), campos 1 y 2 de Sant Boi norte (T1 y T2), Viladecans (V).

C: Corredora; CD: Canal de la Dreta; CI: Canal de la Infanta; Aq: acuífero

Tabla A5.15. Resultados del análisis de componentes principales PCA_{MRL}. A la derecha, nuevas dimensiones obtenidas (Comp Total), porcentaje de varianza asociada (%S) y porcentaje de la varianza acumulada (% S acum). A la izquierda, factores de correlación entre dimensión y variable para las tres primeras componentes.

Comp	Autovalores iniciales			Variable	Correlación dimensión- variable		
	Total	% S	% S acum		PC1	PC2	PC3
PC1	3.2	40.2	40.2	PC1_flor	0.48	0.39	-0.66
PC2	1.9	23.5	63.7	SO ₄ ²⁻ _agua	-0.92	0.25	0.14
PC3	1.2	14.8	78.5	Na_suelo	-0.61	0.63	-0.13
PC4	0.9	11.5	90.0	K ⁺ _agua	0.34	-0.42	0.59
PC5	0.4	4.4	94.4	Cl ⁻ _agua	-0.51	0.61	0.41
PC6	0.3	3.8	98.2	Pb_agua	0.45	0.64	0.35
PC7	0.1	1.6	99.8	arcilla_suelo	-0.76	-0.48	-0.01
PC8	0.0	0.2	100.0	Cu_suelo	0.78	0.29	0.27

Los resultados de PCA_{MRL} proceden de realizar un PCA con los valores obtenidos de la primera dimensión de PCA_{Mflor} (PC1_flor) y las variables significativas del modelo MRL_{PC1_flor}.

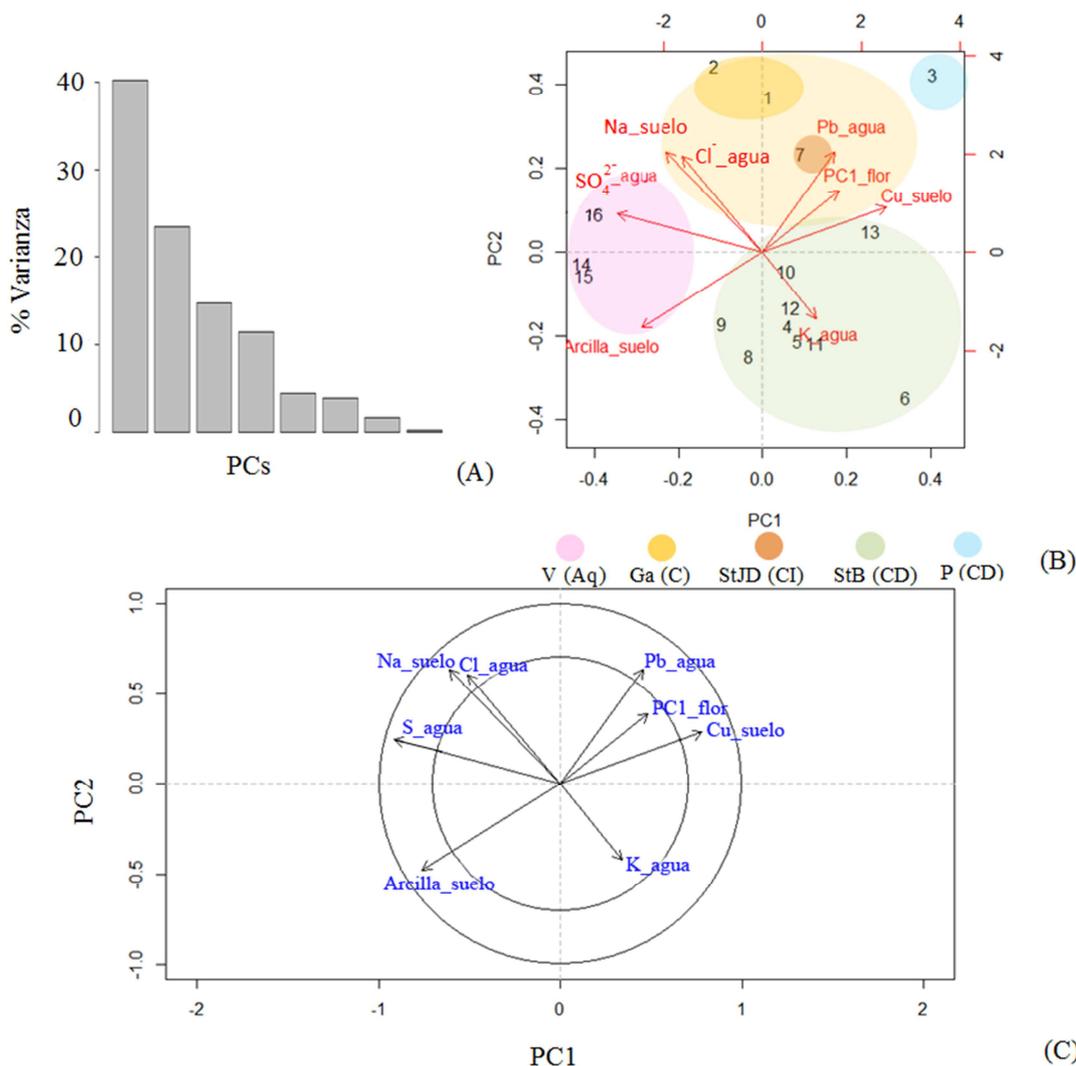


Figura A5.4. (A) Porcentaje de varianza en cada componente (PCs) del análisis de componentes principales de PC1_flor y variables significativas de los modelos de regresión lineal multivariante (PCA_{MRL}.) (B) Representación de las muestras de flor de *Cynara scolymus* respecto a las dos primeras dimensiones PC1- PC2. (C) Representación de las variables respecto a las dos primeras dimensiones PC1-PC2. Procedencia de los campos (suelos y *Cynara scolymus*): Viladecans (V), Gavà (Ga), Sant Joan Despí (StJD), Sant Boi (StB), Prat (P). Tipos de agua de riego: acuífero profundo del Llobregat (Aq), corredora Delta (C), Canal de la Dreta (CD), Canal de la Infanta (CDI). S_agua= (SO₄²⁻)_agua

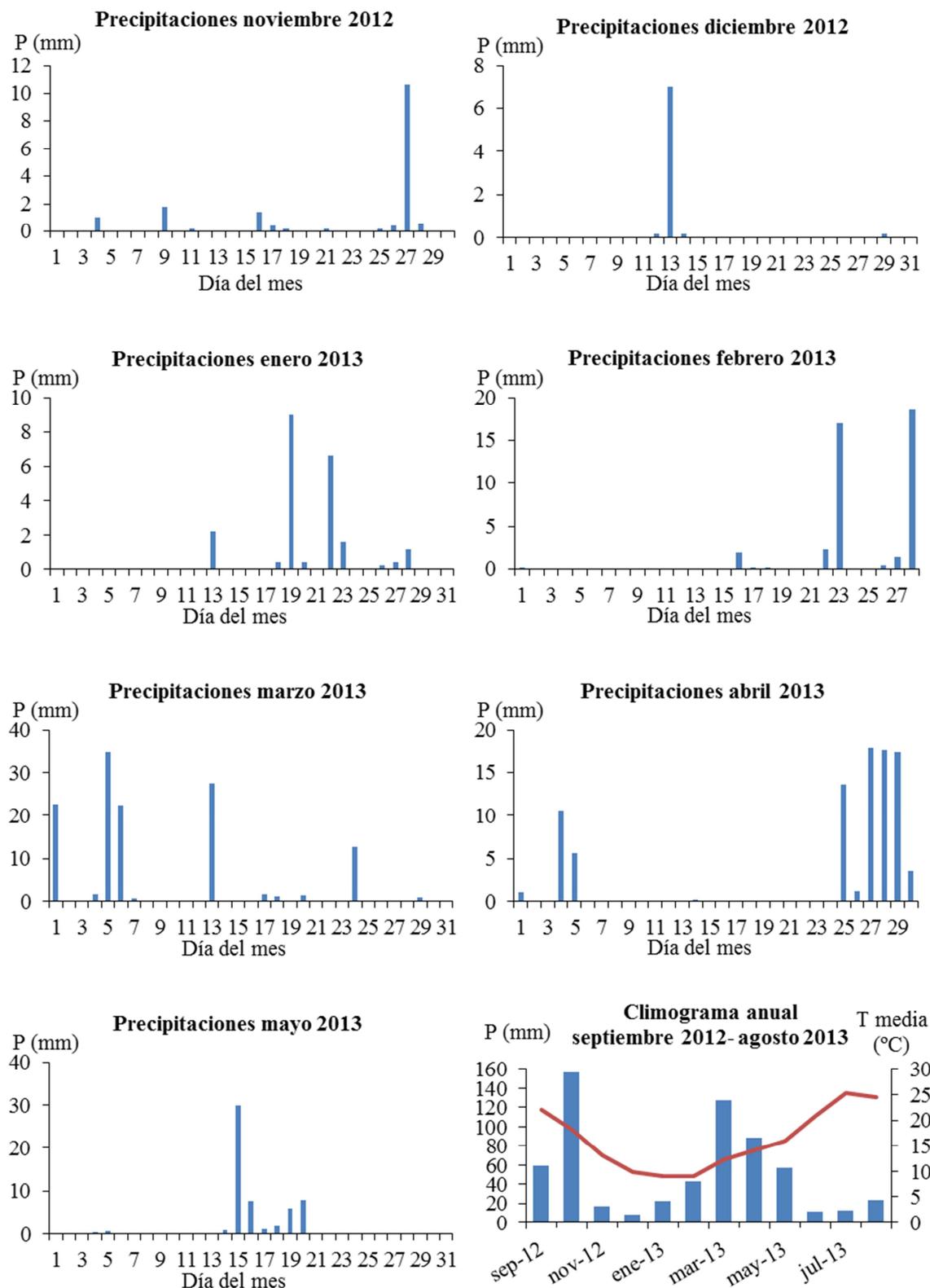


Figura A5.5. Precipitación diaria acumulada (P, en mm) durante el período de estudio en el campo de *Cynara scolymus* de Gavà (Ga) y climograma anual de septiembre de 2012 a agosto de 2013. Datos obtenidos de la Estación Meteorológica de Viladecans (UG) del Servei Meteorològic de Catalunya (METEOCAT).

Tabla A5.16. Concentraciones de elementos mayoritarios en distintos tejidos de *Cynara scolymus* del campo de Gavà determinados por EDXRF (n=3)

Tejido		Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Br	Rb	Sr
F	Media	2456	1978	374	2302	2761	7158	19620	2906	14	26	13	3	8
	SD	1387	579	196	1054	529	2641	5913	1026	2	8	6	2	5
N	Media	19980	3410	2279	1679	9766	66819	63930	17973	13	68	184	13	115
	SD	235	16	3	24	40	506	1111	165	4	11	18	0	1
H	Media	5207	3752	1488	3099	5906	17247	24913	15695	27	151	65	6	52
	SD	643	233	5	407	99	2865	7298	2992	4	8	12	1	9
T	Media	8403	2100	1280	2006	4651	24760	22162	7713	7	8	57	5	47
	SD	62	54	25	73	36	66	670	748	2	0	6	0	2
R_In	Media	201	1218	620	2639	1119	1641	8584	2074	2	20	3	1	16
	SD	33	8	16	21	1	22	129	40	0	4	0	0	0

n=3 (número de muestras). Tejidos: flor (F), nervio (N), tallo (T), raíz interna (R_In). Valores de concentraciones en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Tabla A5.17. Concentraciones de elementos traza y ultratrazo en tejidos de *Cynara scolymus* del campo de Gavà determinados por ICPMS y de otros trabajos (n=3)

Estudio	Tejido	Fe*	Mn*	Mo	Hg	Sn	Sb	Pb	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Cd		
Presente tesis Capítulo 5.3 (Gavà)	B_Ex	Media	<1	0.013	<0.03	<0.003	0.24	0.41	0.011	0.12	0.11	1.7	8	92	<0.00005	<0.0004	0.14			
		SD	-	0.002	-	-	0.01	0.02	0.005	0.02	0.03	0.3	1	1	-	-	0.02			
	B_In	Media	<1	0.007	<0.03	<0.003	0.19	0.6	0.001	0.15	0.08	1.9	10	87	<0.00005	0.01	0.16			
		SD	-	0.005	-	-	0.08	0.2	0.001	0.04	0.01	0.1	1	12	-	0.02	0.01			
	F	Media	<1	0.009	<0.03	<0.003	0.21	0.5	0.01	0.14	0.09	1.8	9	89	<0.00005	0.01	0.16			
		SD	-	0.005	-	-	0.07	0.2	0.01	0.03	0.02	0.2	1	9	-	0.02	0.02			
	H	Media	3.77	0.04	0.32	0.06	2.0	2.7	0.7	60	0.55	19	12	69	0.18	0.4	0.13			
		SD	0.07	0.01	0.06	0.02	0.3	0.3	0.1	23	0.07	6	0	21	0.06	0.2	0.05			
	N	Media	47.34	0.02	2.3	0.09	1.3	1.4	0.8	99	0.68	35	9	51	0.106	0.71	0.18			
		SD	40.85	0.01	2.4	0.04	0.2	0.3	0.2	42	0.06	5	2	6	0.002	0.03	0.02			
	R_In	Media	12.59	0.004	0.9	0.035	2.2	0.6	0.44	66	0.50	31	25	25	0.18	0.2	0.10			
		SD	0.90	0.003	1.0	0.001	1.7	0.1	0.03	2	0.03	2	2	9	0.03	0.1	0.01			
	R_Ex	Media	10.38	0.022	0.18	0.12	2.0	1.8	1.41	62	0.56	33	25	22	0.28	0.3	0.10			
		SD	0.41	0.003	0.04	0.01	0.2	0.1	0.09	3	0.02	1	3	3	0.07	0.1	0.02			
	Rodriguez-Iruretagoiena <i>et al</i> (2015)	F	Media	197	25	-	-	0.28	-	2.7	-	0.65	1.71	0.177	0.97	8.7	43	0.45	-	0.44
	Humet (1986)	F	Media	11.6	4.1	-	-	-	8.1	-	0.57	1.0	0.5	2.8	4.1	50.9	-	-	1.57	
SD			3	1.6	-	-	-	5.7	-	0.47	0.6	0.36	0.8	1.6	7.6	-	-	0.51		
H		Media	31	7.7	-	-	-	20.8	-	1.49	6.8	1.24	2.8	7.7	59.1	-	-	2.19		
		SD	7.4	1.1	-	-	-	14.1	-	0.38	5.4	0.21	0.8	1.1	13.8	-	-	1.14		

n=3 (número de muestras). Tejidos: flor (F), nervio (N), tallo (T), raíz interna (R_In). Valores de concentraciones en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Valores en gris: inferiores al límite de detección

*El Mn y el Fe del presente estudio se analizaron mediante EDXRF y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla A5.16

Tabla A6.1. Calendario de riego del experimento en invernadero y aportes de agua

Fecha muestreo	Muestra	Semana	N° Riego	Fecha	Aporte agua (ml)	
					<i>Raphanus sativus</i>	<i>Daucus carota</i>
EDAR						
20/01/2014	1	1	1	20/01/2014	4000	4000
	1	1	2	21/01/2014	1000	1000
	1	1	3	22/01/2014	500	500
	1	1	4	24/01/2014	250	250
	1	2	5	27/01/2014	250	250
	1	3	6	03/02/2014	200	200
	1	3	7	05/02/2014	200	200
	1	3	8	06/02/2014	200	200
	1	4	9	10/02/2014	200	200
	1	4	10	13/02/2014	200	200
	1	5	11	17/02/2014	200	200
19/02/2014	2	5	12	20/02/2014	200	200
	2	6	13	24/02/2014	200	200
	2	6	14	26/02/2014	200	200
	2	6	15	28/02/2014	200	200
	2	7	16	03/03/2014	200	200
	2	7	17	05/03/2014	200	200
	2	7	18	06/03/2014	300	300
	2	7	19	07/03/2014	400	400
	2	8	20	10/03/2014	200	200
	11/03/2014	3	8	21	12/03/2014	200
3		8	22	13/03/2014	200	200
3		8	23	14/03/2014	300	300
3		9	24	17/03/2014	500	500
3		9	25	18/03/2014	500	500
3		9	26	19/03/2014	500	500
3		9	27	20/03/2014	200	200
3		9	28	21/03/2014	200	200
3		10	29	24/03/2014	200	200
3		10	30	25/03/2014	200	200
25/03/2014		4	10	31	26/03/2014	200
	4	10	32	27/03/2014	200	200
	4	10	33	28/03/2014	300	300
	4	11	34	31/03/2014	300	300
	4	11	35	04/04/2014	300	300
	4	12	36	07/04/2014	500	500
	4	12	37	08/04/2014	300	300
	08/04/2014	5	12	38	09/04/2014	700
5		12	39	10/04/2014	200	200
5		12	40	11/04/2014	300	300
5		13	41	15/04/2014	300	300
5		13	42	17/04/2014	300	-
5		13	43	18/04/2014	400	-
5		14	44	21/04/2014	300	-
5		14	45	24/04/2014	400	-
5		15	46	29/04/2014	300	-
5		15	47	30/04/2014	350	-
5		15	48	02/05/2014	400	-
5		16	49	05/05/2014	400	-
5		16	50	07/05/2014	400	-
07/05/2014	6	16	51	08/05/2014	300	-
	6	16	53	09/05/2014	400	-
	6	17	54	12/05/2014	600	-
	6	17	55	13/05/2014	300	-
	6	17	56	14/05/2014	200	-
APORTE TOTAL (litros)					21	16

Tabla A6.2. Recopilación de valores de concentración de elementos minerales en *Daucus carota* reportados en otros trabajos

Proveedor/autor	Tipo	Técnica análisis	Na	SD	Mg	SD	P	SD	S	SD	Cl	SD	K	SD	Ca	SD
Gallardo <i>et al.</i> (2016)	Regenerada	EDXRF	5279	-	2680	-	3970	-	2600	-	9810	-	32600	-	4232	-
Invernadero A	Agua de red	EDXRF	1157	215	1429	594	2704	208	1623	157	4726	808	17858	1697	2554	93
Invernadero S	Regenerada	EDXRF	2222	416	1823	224	2351	240	2351	240	7179	878	19679	1384	2432	58
Invernadero T	Depurada	EDXRF	2419	264	1918	50	2228	74	2228	176	7653	760	17167	1040	17167	1040
(*) USDA mayo 2016	11124 Carrots, raw		69	3.358	12	0.367	35	0.755	-	-	-	-	320	8.418	33	1.12
Krejcová <i>et al.</i> (2016)	convencional	ICP	57.3-1150	-	49.1-213	-	156-701	-	23.5-701	-	-	-	-	-	-	-
	orgánicas		98.5-651	-	52.4-195	-	219-915	-	74.04-225	-	-	-	-	-	-	-
	self-grown		58.1-1950	-	58.7-306	-	205-1230	-	73.2-405	-	-	-	-	-	-	-
Warman & Harvard (1997)	convencional		1170-4640	-	1000-1470	-	2230-3280	-	2960-5200	-	-	-	-	-	-	-
	orgánicas		1170-4980	-	1050-1570	-	2330-3260	-	2340-4100	-	-	-	-	-	-	-
Yesamin <i>et al.</i> (2013)		EDXRF	-	-	-	-	5180	317	-	-	-	-	28581	425	6441	342
Pandino <i>et al.</i> (2011)	Acuífero		2500	-	800	-	-	-	-	-	-	-	20600	-	2800	-
Kabata-Pendias (2001)	Acuífero		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azam <i>et al.</i> (2013)	Acuífero		-	-	1700	-	-	-	7100	-	-	-	4600	-	1700	-
Asad <i>et al.</i> (2016)	Regenerada	ICP-OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Uzaira <i>et al.</i> (2011)	suelo contaminado	FAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sahin <i>et al.</i> (2012)	blanco	XRF	-	-	-	-	-	-	-	-	3990	320	-	-	-	-

Valores de concentraciones en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. (*) Valores de concentraciones en $\text{mg}/100\text{g}$. FAA: Absorción Atómica de Llama (*Flame Atomic Absorption*)

Continúa en la página siguiente

Tabla A6.2. Recopilación de valores de concentración de elementos minerales en *Daucus carota* reportados en otros trabajos

(Continuación)

Proveedor/autor	Tipo	Técnica análisis	Fe	SD	Mn	SD	Cu	SD	Zn	SD	Br	SD	Sr	SD	Pb	SD
Gallardo <i>et al.</i> (2016)	Regenerada	EDXRF	44.8	-	6.9	-	8.8	-	25.6	-	44.5	-	17.6	-	<2.5	-
Invernadero A	Agua de red	EDXRF	36	9	5	1	5	0	15	1	18	5	14	1	<2.5	-
Invernadero S	Regenerada	EDXRF	19	8	3	1	6	1	21	2	14	10	13	1	<2.2	-
Invernadero T	Depurada	EDXRF	39	17	5	3	5	0	16	1	36	17	12	0	<2.5	-
(*) USDA mayo 2016	11124 Carrots, raw	EDXRF	0.3	0.014	0.143	0.006	-	-	0.24	0.011	-	-	-	-	-	-
Krejcová <i>et al.</i> (2016)	convencional	ICP	1.25-15.8	-	<0.53-9.39	-	<0.075-5.35	-	<0.43-18.9	-	-	-	-	-	<0.006-	-
	orgánicas	ICP	<0.58/-31.0	-	2.45	-	3.52	-	22.3	-	-	-	-	-	1.01	-
	self-grown	ICP	2.54-71.2	-	8.38	-	5.31	-	19.8	-	-	-	-	-	0.099	-
Warman & Harvard (1997)	Convencional		20.0-36.0		14.8-24.6		7.4-8.4		24.0-26.0		-	-	-	-	-	-
	orgánico		24.0-29.2		12.0-22.2		6.2-7.0		21.0-24.8		-	-	-	-	-	-
Kawada & Suzuki, 2011	Japón		-	-	-	-	0.7-1.0	-	2.4-4.0	-	-	-	-	-	-	-
Hoefkens, <i>et al.</i> (2009)	convencional	FAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.105	-
Hoefkens, <i>et al.</i> (2009)	orgánico	FAA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.263	-
Uzaira Rafique <i>et al.</i> (2011)	suelo periurbano Pakistan		-	-	-	-	0.370.004		0.71-0.02		-	-	-	-	0.34-0.010	-
Yesamin <i>et al.</i> (2013)		EDXRF	58.77	0.77	<0.06	-	535	0.31	45.25	0.45	-	-	4	-	0.72	0.03
Aroa <i>et al.</i> (2008)	Acuífero		17.5	-	15	-	7.5		42		-	-	-	-	-	-
	Acuífero		200-235	-	14-20	-	12.5-21.6		40-51		-	-	-	-	-	-
Pandino <i>et al.</i> (2011)	Acuífero		33.2	-	7.2	-	3.6		10.8		-	-	-	-	-	-
Kabata-Pendias (2001)	Acuífero		16-67	-		-	4.6-8.4		21-24		-	-	-	1.5-	-	-
Azam <i>et al.</i> (2013)	Acuífero		17	-	28	-			17		-	-	-	-	-	-
Asad <i>et al.</i> (2016)	Regenerada	ICP-OES	2*	-	-	-	0.9		2.5*		-	-	-	-	-	-
Uzaira <i>et al.</i> (2011)	suelo contaminado	FAA	-	-	-	-	0.37	0.00 4	0.71	0.02	-	-	-	-	-	-
Sahin <i>et al.</i> (2012)	blanco	XRF	-	-	-	-	-	-	-	-	17	1.8	-	-	-	-

Valores de concentraciones en mg·kg⁻¹. (*) Valores de concentraciones en mg/100g. FAA: Absorción Atómica de Llama (*Flame Atomic Absorption*)

Tabla A6.3. Recopilación de valores de concentración de elementos minerales en *Raphanus sativus* reportados en otros trabajos

Proveedor/autor	Tipo	Técnica	Na	SD	Mg	SD	P	SD	Cl	SD	K	SD	Ca	SD
Estudio invernadero	Agua de red	EDXRF	3050	798	1950	177	5693	633	14943	4326	35983	4681	6492	634
	depurada	EDXRF	7445	1859	2870	395	3805	1123	24310	3295	30275	8662	6471	147
	regenerada	EDXRF	7205	431	3380	353	4298	113	27620	608	35760	240	6340	19
Mohamed and Gomaa (2012)	Agua de pozo	Na, Ca, Mg, K: AAS	1830	100	4300	200	4180	300	5100	200	18680	3600	5000	600
Mohamed and Gomaa (2012)	pozo+ 75 mMNaCl	Na, Ca, Mg, K: AAS	2050	100	3700	100	2470	100	8000	300	17970	2500	4310	400
Mohamed and Gomaa (2012)	pozo+ 150 mMNaCl	Na, Ca, Mg, K: AAS	2510	200	3000	100	1310	100	17900	1600	18100	2600	4310	300
Yesamin <i>et al.</i> (2013) rab	suelo contaminado	EDXRF	-	-	-	-	6867	343	-	-	29975	486	7443	331

Valores de concentraciones en mg·kg⁻¹. (*) Valores en mg/100g. AAS: Espectrometría de Absorción Atómica (*Atomic Absortion Spectrometry*)

Continúa debajo

Tabla A6.3. Recopilación de valores de concentración de elementos minerales en *Raphanus sativus* reportados en otros trabajos

(Continuación)

Proveedor/autor	Tipo	Técnica	Fe	SD	Mn	SD	Cu	SD	Zn	SD	Sr	SD	Pb	SD
Estudio invernadero	Agua de red	EDXRF	123	2	10	0	4	1	40	0	54	6	<2.5	-
	depurada	EDXRF	116	18	10	0	4	0	35	9	41	7	<2.5	-
	regenerada	EDXRF	97	21	10	0	5	0	41	0	45	0	<2.5	-
Asad <i>et al.</i> (2016)	regenerada	ICP-OES	1*	-	-	-	1.2	-	0.5*	-	-	-	-	-
Yesamin <i>et al.</i> (2013)	suelo contaminado	EDXRF	40.89	0.79	<0.06	-	4.45	0.34	25.78	0.46	7.23	0.28	0.51	0.06

Valores de concentraciones en mg·kg⁻¹. (*) Valores en mg/100g. AAS: Espectrometría de Absorción Atómica (*Atomic Absortion Spectrometry*)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aroa, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., Mittal, N., 2008. Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, 111: 811-815.
- Asad Sarwar Qureshi, M. Iftikhar Hussain, Shoaib Ismail, Qaisar Mehmood Khan, (2016) Evaluating heavy metal accumulation and potential health risks in vegetables irrigated with treated wastewater. *Chemosphere* 163 (2016) 54-61.
- Azam, A. Khan, J. Mahmood, A., Hameed, A., (2013) Yield, chemical composition and nutritional quality responses of carrot, radish and turnip to elevated atmospheric carbon dioxide. *Journal Science of Food Agriculture* 93: 3237-3244.
- Hoefkens, C., Vandekinderen, I., De Meuleaner, B., Devilieghere, F., Baert, K., Sioen, I., *et al.* (2009) A literature-based comparison on nutrient and contaminant contents between organic and conventional vegetables and potatoes. *British Food Journal*, 111: 1078- 1097.
- Humet, R.M. (1986) *Bioacumulación de metales pesados en vegetales cultivados en zona agro-industrial mediante el estudio de las matrices ambientales*. [Tesis doctoral] Directores: José Cardús Aguilar y Enrique Aulí Mellado. Barcelona: Universitat de Barcelona. Facultat de Farmàcia, 773p.
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3^a ed. USA: CRC Press. ISBN 0849315751.
- Kawada, T., Sukuki, S. (2011) Cadmium, copper, and zinc in carrots in Japan. *Toxicology & Environmental Chemistry*, 93: 1956- 1959.
- Krejčková, A., Návesník, J., Cernohorský, T. (2016) An elemental analysis of conventionally, organically and self-grown carrots. *Food Chemistry*, 192: 242-249.
- López, G., Ros, G., Rincón, F., Periago, M. J., Martínez, M. C., Ortuño, J. (1997) Mineral composition of isolated fibre fractions from artichoke and the effect of phosphate buffer on its structure and mineral content. *Food Chemistry*, 60 (49): 541- 547.
- Mohamed, H. I., Gomaa, E. Z. (2012). Effect of plant growth promoting *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas fluorescens* on growth and pigment composition of radish plants (*Raphanus sativus*) under NaCl stress. *Photosynthetica*, 50 (2): 263-272, 2012.
- Pandino, G., Lombardo, S., Mauromicale, G. (2011) Mineral profile in globe artichoke as affected by genotype, head part and environment. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91: 302-308.
- Pandino, G., Lombardo, S., Mauromicale, G. (2011b) Chemical and Morphological Characteristics of New Clones and Commercial Varieties of Globe Artichoke. *Plant Foods for Human Nutrition*, 66: 291-297.
- Polo, M. V., Lagarda, M. J., Farré, R. (1992) The effect on Mineral Element Content of Vegetables. *Journal of Food Composition and Analysis*, 5: 77-83.

- Razic, S., Dogo, S., Slavkovic, L. (2008) Investigation on bioavailability of some essential and toxic elements in medicinal herbs. *Journal of Natural Medicines*, 62: 340-344.
- Rodríguez-Iruretagoiena, A., Trebolazabala, J., Martínez-Arkarazo, I., de Diego, A. (2015). Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: Concentrations and accumulation trends. *Food Chemistry*, 173: 1083-1089.
- Romani, A., Pinelli, P., Cantini, C., Cimato, A., Heimler, D. (2006) Characterization of Violetto di toscana, a typical Italian variety of artichoke (*Cynara scolymus* L.). *Food Chemistry*, 95: 221-225.
- Sahin, O., Taskin, M.B., Kadioglu, Y.K., Inal, A., Gunes, A., İlbeam, D.J. (2012) Influence of chloride and bromate interaction on oxidative stress in carrot plants. *Scientia Horticulturae*, 137: 81-86
- USDA (United States Department of Agriculture). National Nutrient Database for Standard Reference Release 28. Disponible en:
<https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/2901?fgcd=&man=&facet=&count=&max=35&sort=&qlookup=carrot&offset=&format=Full&new=&measureby=>
(Última consulta: junio de 2016).
- Uzaira Rafique, Hira Kaukab, Sumreen Iqbal (2011) Quantitative speciation of heavy metals in soil and crops of agricultural fields of Islamabad, Pakistan. *Chemical Speciation and Bioavailability* (2011), 23 (2).
- Warman, P.R., Harvard, K.A. (1997) Yield, vitamin and mineral contents of organically and conventionally grown carrots and cabbage. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 61: 155- 162.
- Yesamin Nahar Jolly, Ashraful Islam, Shawakat Akbar (2013) Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. *Research. Open Access SpringerPlus*, 2:385.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DERIVADA DE LA TESIS

Artículos en revistas indexadas

Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J., Guerra, M., Carvalho, M.L., Marguí, E. (2016) Possibilities of low-power X-ray fluorescence spectrometry methods for rapid multielemental analysis and imaging of vegetal foodstuffs. *Journal of Food Composition and Analysis*, 50: 1-9.

Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J.C., Candela, L., Marguí, E. (2016) Bromine and bromide content in soils: Analytical approach from total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Chemosphere*, 156: 294-301.

Participaciones en congresos

Queralt, I., Gallardo, H., Tapias, J.C., Margui, E., Candela, L. (2012) Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of total bromine in soils (poster). European conference on X-ray spectrometry. Viena, Austria.

Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J.C, Margui, E. (2013) The Use of recycled water for irrigation: effects of different soil types through experimental research (poster). Aquaconsoil 2013. 12 International UFZ-Deltares Conference on Groundwater-Soil-Systems and Water Resource Management. Barcelona, España.

Gallardo, H., Lovera, R., Himi, M., Sendrós, A., Marguí, E., Tapias, J.C., Queralt, I., Casas, A. (2014) Field and laboratory tests for assessing the feasibility on the use of municipal treated wastewater for agricultural irrigation (poster). European Geosciences Union General Assembly (EGU). Viena, Austria. Geophysical Research Abstracts Vol. 16, EGU2014-14845-1, 2014

Gallardo, H., Quesada, S., Queralt, I., Margui, E., Tapias, J.C. (2014) Elemental characterization of agricultural soils and edible plants by energy dispersive X-ray fluorescence (poster). European Conference on X-ray spectrometry EXRS-2014 Proceedings book. European X-ray Spectrometry Association (EXSA). Bolonia, Italia.

Gallardo, H., Queralt, I., Margui, E., Tapias, J.C., Guerra, M., Carvalho, M.L. (2015) Application of microanalytical X-ray fluorescence instrumentation (μ -EDXRF) to study multielemental composition of vegetables grown in agricultural soils irrigated with reclaimed wastewaters (poster). Colloquium Spectroscopicum internationale XXXIX. Proceedings book. UCOI - Universidade de Coimbra. Figueira de Foz, Portugal.

Gallardo, H., Queralt, I., Tapias, J.C., Guerra, M., Carvalho, M.L., Margui, E. (2016) Possibilities of low-power X-ray fluorescence spectrometry techniques for rapid multielemental analysis and imaging of vegetal foodstuffs (poster). European conference on X-Ray spectrometry. Gothenburg, Suecia.