



Concentración, distribución y procedencia de metales y metaloides en suelos bajo diferentes sistemas de cultivo

J.A. Acosta¹, M. Gabarrón¹, A. Faz¹, M.D. Gómez-López¹, R. Zornoza¹, S. Martínez-Martínez¹

¹ Universidad Politécnica de Cartagena. Área de Ingeniería Agroforestal (Departamento de Ingeniería Agronómica). Paseo Alfonso XIII, 48. 30203 Cartagena (Murcia); ja.acosta@upct.es

Resumen: El objetivo de este estudio fue evaluar la influencia de cuatro tipos de cultivo en la acumulación y especiación de metales en suelos, e identificar su procedencia. Se tomaron 40 muestras de suelo de cereales, frutales, cítricos y hortícolas, y se analizaron Cd, Co, Cr, Cu, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, As y su especiación química. Los resultados mostraron que los suelos de cítricos y hortícolas estaban enriquecidos con Pb y Cd, los de cereales con Pb y los de frutales con Zn, destacando que todos estaban enriquecidos con Cu, especialmente los suelos de cítricos. Los suelos de cereales tienen un mayor riesgo debido a la alta movilidad de Cd, mientras que en los de hortícolas el mayor riesgo fue causado por la movilidad de Pb. En los suelos de cereales, Pb, Cu y Cd tenían origen antrópico, mientras que el resto tenía un origen geológico. En cítricos, Cd, Pb, Zn y Cu tenían un origen antropogénico, y el resto geogénico. En cítricos, As, Pb, Zn, Cu, Mn y Cd tenían un origen antropogénico mientras que Fe y Cr tenían un origen geogénico. Los suelos hortícolas, Cu, Mn, Pb, and Zn tendrían un origen antropogénico mientras que el resto tendrían un origen geogénico. Por lo tanto, se puede concluir que la producción agrícola intensiva enriquece los suelos por metales de acuerdo con el tipo de cultivo.

Palabras clave: especiación química, metales pesados, análisis multivariante, sistema de cultivo

1. Introducción

Los metales que pueden hallarse en suelos agrícolas proceden tanto de fuentes geológicas como antropogénicas. Cuando la concentración de estos elementos supera la capacidad de amortiguación del suelo, pueden producirse efectos potencialmente perjudiciales para la salud y el medio ambiente [1]. De este modo, la agricultura intensiva puede contribuir al enriquecimiento de metales en suelos, con el consiguiente riesgo de contaminación [2].

Se ha demostrado que las prácticas agrícolas intensivas causan a largo plazo el enriquecimiento de metales, particularmente Zn, Cu y Cd, debido a la aplicación incontrolada de fertilizantes inorgánicos, pesticidas y enmiendas orgánicas [3]. Aunque muchos metales son micronutrientes esenciales (p.e. Zn, Cu, Mn, etc.), una concentración excesiva puede tener un efecto negativo en la calidad de los productos agrícolas [4]. De este modo, la identificación de las fuentes de contaminación y la evaluación del comportamiento de los metales en el suelo son factores clave para alcanzar un manejo eficiente del mismo [5]. De esta manera, muchos autores han utilizado el análisis multivariante como método para la identificación de las fuentes de metales en suelos agrícolas [6, 7, 8, 9], así como la especiación química para evaluar el comportamiento de los metales en los suelos, lo cual está estrechamente relacionado con su movilidad y biodisponibilidad. En este sentido, los procedimientos de extracción secuencial

proporcionan información tanto sobre la identificación de los principales lugares de unión, como la fuerza de la unión entre el metal y los distintos constituyentes del suelo. Los metales unidos a las fases lábiles del suelo (es decir, intercambiables o unidos a carbonatos) son más propensos a ser absorbidos por las plantas y transferidos a la cadena trófica que aquellos unidos principalmente a la matriz mineral del suelo [10].

A pesar de la gran cantidad de información existente sobre la concentración de metales en los suelos, las investigaciones sobre la influencia del sistema de cultivo en la acumulación y especiación de metales en los suelos agrícolas siguen siendo limitadas. Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue dilucidar la influencia del sistema de cultivo en la acumulación y especiación de los metales en los suelos, e identificar la fuente de cada metal en cada tipo de cultivo estudiado.

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio y toma de muestras

La Región de Murcia se caracteriza por una agricultura intensiva, cubriendo más del 50% de la superficie total de la Región, siendo uno de los principales impulsores económicos de la zona. La agricultura regional incluye explotaciones hortícolas intensivas ubicadas principalmente en el Campo de Cartagena, cultivos frutales y cítricos ubicados en la cuenca del río Segura y alrededores, y cultivos de cereales ubicados en la zona norte de la Región. Por lo tanto, se seleccionaron cuatro áreas agrícolas de diferentes municipios dentro de la Región de Murcia según el sistema de cultivo predominante: cereales (CER), frutales (FRU), cítricos (CIT) y hortícolas (HOR) (Figura 1).

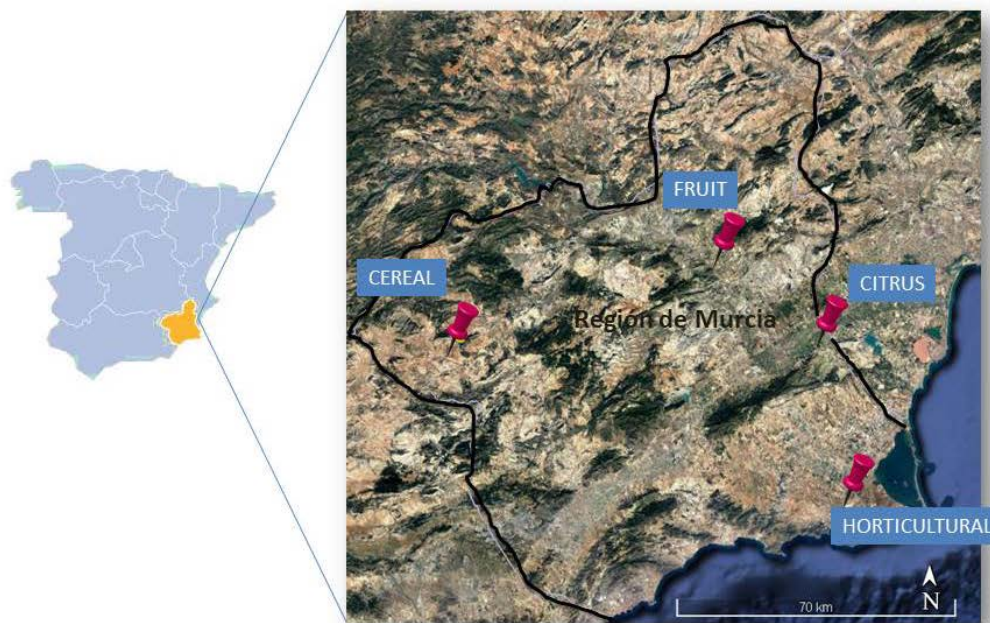


Figura 1. Localización de la zona de estudio

Se tomaron aleatoriamente cuarenta muestras de suelo (10 por cada tipo de sistema de cultivo) y 5 muestras de suelo natural cerca de cada cultivo (CER-UND, FRU-UND, CIT-HOR-UND). Cada muestra estuvo compuesta por 5 sub-muestras de 0-30 cm de profundidad.

2.2. Metodología analítica

Las muestras de suelo se secaron a 40°C durante 48 h y se pasaron por un tamiz de 2 mm de diámetro de luz. Una fracción de cada muestra se molió utilizando un mortero de ágata

(RetschRM 100). El pH se determinó en una suspensión de suelo/agua 1:1 [11], mientras que la conductividad eléctrica (EC) se determinó en una suspensión de suelo/agua 1: 5 [12]. El contenido en carbonatos se determinó utilizando el calcímetro de Bernard, mientras que el carbono orgánico fue determinado usando el método de oxidación por dicromato [11]. Por su parte, la textura del suelo se determinó utilizando un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (Mastersizer 2000).

Para determinar las concentraciones totales de metales (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) y arsénico (As) las muestras se digirieron utilizando una solución nítrico-perclórico [13]. Las concentraciones de metales y arsénico se determinaron por ICP-OES / MS (Agilent 7500CE).

La especiación química de metales en el suelo se determinó mediante un procedimiento de extracción secuencial [14]. Se obtuvieron las siguientes fracciones: F1- intercambiables; F2-unidos a carbonatos; F3-fase reductora (unidos a óxidos de Fe / Mn); F4-fase oxidable (unida a materia orgánica y sulfuros) y F5-fase residual.

2.3. Análisis estadístico

Se realizó un análisis ANOVA, post hoc de Tukey (p-value <0.05) para identificar las diferencias entre el tipo de sistema de cultivo tanto para las propiedades edáficas como para el contenido de metales en los suelos estudiados. Con el fin de identificar las fuentes potenciales de cada metal, se realizó un Análisis de Componentes Principales (PCA). Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando SPSS 23 para Windows.

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto del sistema de cultivo en las propiedades del suelo y en el contenido de metales

Los suelos agrícolas estudiados fueron no salinos y moderadamente alcalinos debido al alto porcentaje de carbonatos (> 35%). La mayoría de los suelos estudiados mostraron un bajo contenido de carbono orgánico como consecuencia de la agricultura intensiva y la rápida mineralización de la materia orgánica en condiciones semiáridas [15], excepto los suelos CER-UND (> 2%). La textura de los suelos CER y CER-UND, CIT-HORT-UND y HOR era franco limosa, mientras que los suelos FRU y FRU-UND tenían una textura franca y franca arenosa respectivamente, mientras que la textura de los suelos CIT era limosa (Tabla 1).

Las concentraciones medias totales de metales y arsénico (Tabla 1) disminuyeron de la forma siguiente: Fe> Mn> Cu> Zn> Cr> Pb> Ni> As> Co> Cd en suelos de cereales, frutales y cítricos, tanto en suelos agrícolas como en los naturales. Por el contrario, la acumulación de metales en el suelo hortícola fue Fe> Mn> Zn> Pb> Cu> Cr> Ni> As> Co> Cd. Las concentraciones de fondo de metales en suelos de la Región de Murcia [16] fueron utilizados para evaluar el enriquecimiento de cada metal en los suelos estudiados. De este modo, las concentraciones de Cu en los suelos CER, CER-UND, FRU, FRUT-UND superaron su valor de referencia (50 mg kg⁻¹) así como para Pb en los suelos CER y CER-UND (26 mg kg⁻¹). Por su parte, en los suelos hortícolas, Cd, Cu, Pb y Zn superaron sus concentraciones de referencia (0,6, 23, 43 y 96 mg kg⁻¹, respectivamente). De igual modo, el sistema de cultivo de cítricos presentó una alta concentración de Pb y Cu tanto en suelos naturales como en los cultivados.

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA
3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

Tabla 1. Propiedades de suelo y concentración de metales

	Cereales	Natural-cereales	Frutales	Natural-frutales	Cítricos	Natural cítricos/hortícola	Hortícola
pH	8.3 (0.02)a**	8.0 (0.04)a	8.1 (0.05)a	8.5 (0.10)b	8.5 (0.03)b	8.21 (0.04)a	8.1 (0.06)a
CE*(dS/m)	0.18 (0.01)a	0.24 (0.01)b	2.1 (0.48)d	0.17 (0.01)a	0.39 (0.04)c	0.44 (0.05)cd	1.2 (0.20)d
CaCO₃ (%)	36 (3.4)a	37 (1.7)a	57 (2.5)b	51 (1.9)b	39 (0.31)a	39 (0.22)a	32 (0.82)a
C.O.* (%)	1.4 (0.09)ab	4.0 (0.24)c	0.97 (0.17)a	1.4 (0.18)ab	1.5 (0.07)ab	1.8 (0.05)b	0.97 (0.07)a
Clay (%)	16 (1.0)c	5.8 (0.51)a	7.2 (0.55)a	4.7 (0.31)a	11 (0.34)b	13 (0.40)bc	15 (0.47)c
Silt (%)	68 (2.2)c	50 (2.8)b	44 (2.8)ab	37 (3.0)a	81 (1.1)d	76 (1.9)cd	69 (1.5)c
Sand (%)	16 (3.0)a	44 (3.3)b	49 (3.3)bc	58 (3.3)c	8.3 (1.1)a	11 (1.6)a	16 (1.4)a
Total Pb	29 (1.2)c	36 (1.6)d	18 (0.72)a	18 (1.0)a	23 (0.84)b	22 (0.87)b	98 (9.6)d
Total Zn	62 (1.3)bc	61 (3.0)bc	54 (2.7)b	40 (2.1)a	83 (5.5)ab	74 (4.5)a	102 (2.6)d
Total Cu	120 (10)bc	106 (7.1)abc	144 (6.5)c	130 (25)c	141 (10)c	83 (0.80)a	86 (2.1)ab
Total Cd	0.49 (0.04)ab	0.46 (0.02)ab	0.36 (0.02)a	0.39 (0.02)ab	0.52 (0.04)b	0.89 (0.08)c	0.84 (0.05)c
Total Cr	37 (2.0)b	30 (4.3)b	28 (1.96)ab	18 (1.4)a	33.7 (1.8)b	33 (1.3)b	28 (2.2)ab
Total Co	8.2 (0.28)d	6.3 (0.21)c	4.0 (0.15)b	2.8 (0.11)a	7.2 (0.16)cd	6.7 (0.09)c	7.7 (0.23)d
Total Ni	24 (2.9)d	16 (0.72)c	12 (0.35)b	9.5 (0.42)a	22 (0.50)d	32 (8.0)d	23 (0.73)d
Total Fe	26005 (1218)b	26018 (2136)b	17774 (362)a	17298 (538)a	27134 (1226)b	26503 (1264)b	28070 (1026)b
Total Mn	412 (20)c	310 (12)b	167 (6.6)a	148 (9.7)a	334 (12)b	308 (2.6)b	369 (16)bc
Total As	12 (0.34)ab	12 (0.30)ab	12 (0.25)ab	11 (0.36)a	14 (0.40)c	13 (0.17)bc	12 (0.38)ab

*CE: conductividad eléctrica; C.O.: carbono orgánico. Todos los metales expresados en mg kg⁻¹.

**diferentes letras indican diferencias significativas (p<0.05).

Se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los sistemas de cultivo y sus suelos naturales para Co y Ni en cereales, frutales y zonas hortícolas, siendo las concentraciones de metales en suelos de cultivos más altas que en suelos naturales, aunque sus concentraciones se encontraban por debajo del nivel de referencia [16]. Se observó una mayor concentración de Pb en los suelos CER-UND que en el sistema de cultivo CER, lo que podría deberse a la deposición atmosférica de partículas enriquecidas por Pb provenientes de caminos cercanos [15].

También se observaron diferencias significativas para Pb en el sistema de cultivo hortícola, donde los suelos HOR mostraron las concentraciones más altas. Además, los suelos de cultivos frutales y hortícolas mostraron enriquecimiento en Zn, mostrando diferencias estadísticamente significativas con sus suelos naturales correspondientes. De manera similar, se observaron diferencias significativas para el Cu en los suelos de cítricos cuya concentración fue dos veces superior que en los suelos naturales.

3.2. Efecto del sistema de cultivo en la especiación química de cada metal

La Figura 2 muestra la distribución química de metales y arsénico en los suelos cultivados y en los suelos naturales. La fracción residual fue dominante para Zn, Cr, Cu, Fe y As en todos los cultivos estudiados y en sus suelos naturales. La distribución de Cd y Mn estaba asociada principalmente por la fracción reducible y unida a carbonatos en todos los suelos. Por lo tanto, la acidificación del suelo del cultivo podría resultar en la liberación de Cd y Mn en los mismos. Destacar que en el suelo de cereales, la fracción intercambiable presenta un porcentaje muy significativo, alcanzando el 10% de Cd unido a esta fracción. Esta alta solubilidad de Cd en suelos de cereales puede ser debida a la adición de enmiendas orgánicas o fertilizantes fosfatados donde el Cd podría ser aportado.

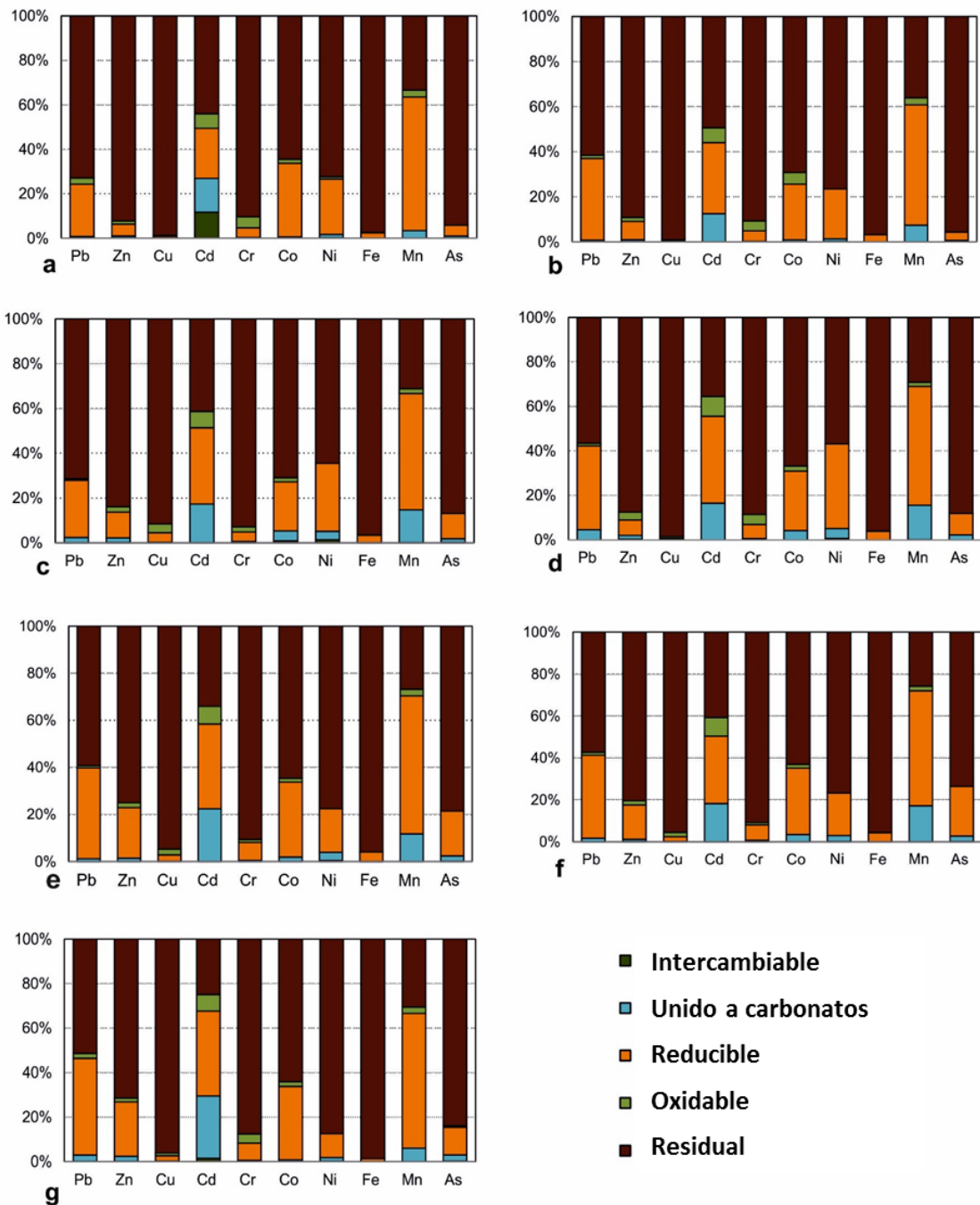


Figura 2. Distribución de metales en suelos de cereales (a), natural-cereales (b), frutales (c), natural-frutales (d), cítricos (e), naturales cítricos y hortícolas (f) y hortícolas (g).

Los suelos de cítricos, hortícolas, UND-CER, UND-FRU y CIT-HOR-UND mostraron alrededor del 40% de Pb unido a la fracción reducible, seguido por la oxidable y unido a carbonatos. Alrededor del 20% de Zn también se limitó a la fracción reducible en los suelos de cítricos, hortícolas y CIT-HOR-UND, siendo ligeramente más biodisponible para la absorción de plantas que en los otros suelos estudiados. En suelos de frutales y FRU-UND, el Ni unido a la fase reducible alcanzó el 40%, lo que indica que en estos suelos el Ni generalmente se encuentra adsorbido en los óxidos de Fe y Mn [17]. A pesar de la alta concentración de Cu encontrada tanto en los suelos agrícolas como en los suelos naturales, su movilidad fue baja debido a la presencia de materia orgánica y al alto contenido de carbonatos [18].

3.3. Identificación de la fuente de los metales en los suelos

Para identificar las fuentes de metales y arsénico en los suelos agrícolas, se realizó un análisis de componentes principales (PCA), cuyos resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Matriz del análisis de principales componentes en los cultivos estudiados

	CEREALES					FRUTALES					CITRICOS					HORTICOLAS			
	PC1	PC2	PC3	PC4	COM*	PC1	PC2	PC3	PC4	COM	PC1	PC2	PC3	PC4	COM	PC1	PC2	PC3	COM
Total Pb	-0,87	0,08	0,34	-0,20	0,922	-0,40	0,53	-0,50	-0,41	0,863	0,75	0,08	-0,31	0,48	0,895	0,92	0,15	-0,01	0,863
Total Zn	0,13	0,81	-0,26	0,21	0,793	0,08	0,93	-0,06	0,21	0,918	0,85	0,03	-0,09	0,36	0,855	0,86	-0,14	0,29	0,846
Total Cu	0,13	0,11	-0,09	0,68	0,502	-0,12	0,05	0,96	-0,02	0,946	0,02	0,47	-0,75	0,30	0,876	0,73	0,54	0,24	0,882
Total Cd	-0,08	0,10	0,64	0,58	0,764	-0,06	0,04	-0,54	-0,55	0,59	-0,04	-0,95	0,25	0,00	0,956	-0,22	-0,68	0,42	0,691
Total Cr	0,06	0,79	0,29	-0,05	0,711	0,64	0,54	0,12	0,08	0,723	0,12	0,04	0,07	0,85	0,745	-0,63	0,12	0,11	0,425
Total Co	0,92	0,20	0,30	-0,01	0,979	0,64	0,72	0,17	-0,03	0,954	0,78	0,49	0,14	-0,23	0,918	0,88	0,31	0,20	0,909
Total Ni	0,60	0,13	0,44	-0,54	0,852	0,82	0,29	0,31	0,28	0,936	-0,12	0,04	0,81	0,20	0,703	-0,44	0,72	0,25	0,775
Total Fe	0,03	0,66	-0,17	-0,68	0,932	0,94	-0,05	-0,10	-0,22	0,941	0,31	0,49	0,30	0,38	0,568	0,21	0,01	0,92	0,899
Total Mn	0,96	0,09	0,10	0,01	0,944	0,93	0,05	-0,21	0,08	0,918	0,91	0,15	0,05	0,02	0,858	0,89	0,36	0,11	0,924
Total As	-0,15	0,08	-0,87	0,12	0,789	-0,04	0,19	-0,01	0,95	0,942	0,89	-0,06	-0,11	0,09	0,819	0,23	0,76	0,00	0,627

Para los suelos cultivados con cereales, el PCA explicó el 82% de la varianza total (Tabla 2). El primer componente (PC1) explicó el 30% de la varianza y agrupó Pb, Co, Ni y Mn. Las concentraciones totales de Co, Mn y Ni estaban por debajo de los valores de referencia, pero más altas que las del suelo natural, lo que indica un ligero enriquecimiento del suelo en estos metales. A pesar de que PCA agrupó al Pb en PC1, aunque un análisis cluster lo incluyó junto con Cd y As (datos no mostrados). Varios estudios [19, 20, 21] concluyeron que las concentraciones de Pb en los suelos agrícolas generalmente provienen de gases de escape de vehículos y pesticidas de arseniato de plomo. En este caso, las muestras de la zona natural de cereales han mostrado una mayor concentración de Pb que los suelos cultivados, lo cual puede ser debido a la influencia de una carretera junto al área natural muestreada. El segundo componente (PC2) agrupó Cr, Fe y Zn explicando el 18% de la varianza, mientras que PC3 incluyó As y parcialmente Cd, y explicó el 18% de la varianza. En las regiones mediterráneas, el Cr y el Fe provienen principalmente de material parental [6], así como Zn, que puede formar sales solubles o insolubles [20, 22]. Finalmente, PC4 explica el 17% de la varianza total, y puede considerarse como fuente antrópica de Cu y Cd. La acumulación de Cu en los suelos agrícolas mediterráneos se debe principalmente al uso de productos agroquímicos, especialmente pesticidas a base de Cu [18, 23], así como algunos fertilizantes minerales, estiércol de ganado y lodos de aguas residuales que además aporta Cd a los suelos agrícolas.

En los frutales, los resultados del PCA explicaron el 87% de la varianza total. El PC1 incluía Co, Cr, Fe, Mn y Ni y explicó el 34% de la varianza. Los altos valores de PC1 para Fe, Mn y Ni sugieren una fuente geológica [6]. Por su parte, el PC2 agrupó Pb y Zn, cuyo origen podría ser antrópico, ya que algunos fertilizantes y pesticidas son fuente de Pb, Zn y Cu en suelos agrícolas. La asociación de As en PC4 y su baja concentración en los suelos sugiere una fuente geogénica de este elemento. Por el contrario, Cd se asoció tanto al PC3 como al PC4 lo que indica un origen mixto, dando más peso a las fuentes antrópicas (Tabla 2).

En los cítricos, el PCA explicó el 82% de la varianza total. Arsénico, Co, Mn, Pb y Zn se incluyeron dentro de PC1. Debido a que los suelos naturales y los suelos cultivados con cítricos mostraron cierto enriquecimiento en Pb y Cu, y a que Mn puede encontrarse en ciertos pesticidas y el As en fertilizantes fosfatados [21], posiblemente estos metales presenten una fuente antrópica. Por su parte, Cd se incluyó en el PC2 (16% de la varianza), y Cu y Ni en el PC3 (15% de la varianza) ambos componentes asociados a fuentes antropogénicas.

En suelos horticolas, Co, Cu, Mn, Pb y Zn se agruparon en el PC1, lo que explica el 44% de la varianza total. La aplicación continua de estiércol, fertilizantes inorgánicos, productos agroquímicos y otras enmiendas del suelo, como sucede en cultivos horticolas, puede llevar a incrementar de forma significativa la concentración de metales en el suelo [9, 22], por lo que estos

elementos podrían asociarse a una fuente antrópica. Por el contrario, el Fe se asoció al PC3 (12.9% de la varianza), lo que sugiere un comportamiento independiente de otros metales. Sin embargo, el análisis de conglomerados (datos no mostrados) agrupó Fe con Cd, Ni y As, incluidos en la PC2 (21% de la varianza). Según [23], los metales de PC2 parecen tener un origen geológico, al igual que lo haría el Fe.

4. Conclusiones

El estudio comparativo de las concentraciones de metales entre cultivos y suelos naturales ha demostrado que las prácticas de manejo realizadas en diferentes cultivos determinan la concentración final de la mayoría de los metales evaluados

En general, los suelos estudiados han presentado enriquecimiento en Cu, siendo los cítricos los que mostraron la mayor concentración de Cu en el suelo. Por su parte, los suelos de cereales, cítricos y hortalizas tienden a acumular Pb, aunque solamente los cítricos y hortalizas acumularon Cd. Destacar que el suelo de hortalizas fue el más propenso a acumular Pb, con un gran porcentaje vinculado a las fases reducibles y unido a carbonatos. A pesar de que se encontró una mayor concentración de Cd en los cultivos de cítricos y hortalizas, los suelos de cereales presentan un mayor riesgo, ya que cerca del 30% del Cd estaban unido a la fase intercambiable. Finalmente, los frutales mostraron el mayor enriquecimiento en Zn de todos los suelos estudiados

Finalmente, el análisis multivariable reveló que todos los tipos de cultivos estudiados favorecen la acumulación de Cd, Cu y Pb, excepto en cultivos hortalizas donde el Cd tenía un origen geogénico. Por su parte, los cultivos de frutales, cítricos y hortalizas provocaron la acumulación de Zn, del mismo modo que en cereales y cítricos donde se acumuló As; siendo la práctica de cultivo de cítricos el principal contribuyente al enriquecimiento de metales en los suelos.

5. Agradecimientos

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a la financiación de la Fundación Séneca de la Comunidad Autónoma de Murcia mediante el proyecto (15380 / PI / 10).

Referencias

1. Acosta J.A., Gabarrón M., Faz A., Martínez-Martínez S., Zornoza R., Arocena J.M. Influence of population density on the concentration and speciation of metals in the soil and street dust from urban areas. *Chemosphere*. 2015, 134, 328–337.
2. Khan K., Lu Y., Khan H., Ishtiaq M., Khan S., Waqas M., Wei L., Wang T. Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan. *Food and Chemical Toxicology*. 2013, 58, 449–458.
3. Liu Y., Wang H., Li X., Li J. Heavy metal contamination of agricultural soils in Taiyuan, China. *Pedosphere*. 2015, 6, 901–909.
4. Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*. 2003, 311, 205–219.
5. Chen T., Liu X., Li X., Zhao K., Zhang J., Xu J., Shi J., Dahlgren R.A. Heavy metal sources identification and sampling uncertainty analysis in a field-scale vegetable soil of Hangzhou, China. *Environmental Pollution*. 2009, 157, 1003–1010.
6. Peris M., Recatalá L., Micó C., Sánchez R., Sánchez J. Increasing the Knowledge of Heavy Metal Contents and Sources in Agricultural Soils of the European Mediterranean Region. *Water Air and Soil Pollution*. 2008, 192, 25–37.
7. Rodríguez-Martin J.A., López-Arias M., Grau J.M. Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution*. 2006, 144, 1001–1012.

X CONGRESO IBÉRICO DE AGROINGENIERÍA
X CONGRESSO IBÉRICO DE AGROENGENHARIA

3 – 6 septiembre 2019, Huesca - España

8. Deng W., Li X., An Z., Yang L., Hou K., Zhang Y. Identification of sources of metal in the agricultural soils of the Guanzhong plain, northwest China. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2016, 1, 1–7.
9. Lin Y. Hana P., Huang Y., Yuan G-L., Guo J-X., Li,J. Source identification of potentially hazardous elements and their relationships with soil properties in agricultural soil of the Pinggu district of Beijing, China: Multivariate statistical analysis and redundancy analysis. *Journal of Geochemical Exploration*. 2017, 173, 110–118.
10. Botsou F., Sungur A., Kelepertzis E., Soylak M. Insights into the chemical partitioning of trace metals in roadside and off-road agricultural soils along two major highways in Attica's region, Greece. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2016, 132, 101–110.
11. Soil Survey Staff. Soil survey laboratory methods manual. Version No. 4.0. USDA NRCS. Soil Survey Investigations Report N^o. 42. 2004. U.S. Govt. Print. Office, Washington, DC
12. Andrades M. Prácticas de Edafología y Climatología In Universidad de la Rioja (Ed.). Logroño, La Rioja, España, 1996. pp. 14–16.
13. Risser J.A., Baker D.E. Testing soils for toxic metals, in: Soil Testing and plant analysis. R. L. Westerman (Ed), Soil Science Society of America. Special Publication 3.3rd Ed., Madison, 1999. pp 275-298.
14. Li X.D., Coles B.J., Ramsey M.H., Thornton I. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*. 1995, 124, 109–123.
15. Micó C., Peris M., Sánchez J., Recatalá L.. Heavy metal content of agricultural soils in a Mediterranean semiarid area: the Segura River Valley (Alicante, Spain). *Spanish Journal of Agricultural Research*. 2006, 44, 363-372.
16. Martínez-Sánchez M.J., Pérez-Sirvent C. Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. 2007. Secretaría autonómica para la sostenibilidad. Dirección General de calidad ambiental Ed. Spain.
17. Gasparatos D., Mavromati G., Kotsovilis P., Massas I. Fractionation of heavy metals and evaluation of the environmental risk for the alkaline soils of the Thriassio plain: a residential, agricultural, and industrial area in Greece. *Environmental Earth and Sciences*. 2015, 74, 1099–1108.
18. Cavani L., Manici L.M., Caputo F., Peruzzi E., Ciavatta C. Ecological restoration of a copper polluted vineyard: Long-term impact of farmland abandonment on soil bio-chemical properties and microbial communities. *Journal of Environmental Management*. 2016, 182, 37-47.
19. Facchinelli A., Sacchi E., Mallen L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metals sources in soils. *Environmental Pollution*. 2001, 114, 313-324.
20. Sun C., Liu J., Wang Y., Sun L., Yu H. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and sources of heavy metals in agricultural soil in Dehui, Northeast China. *Chemosphere*. 2013, 92, 517–523.
21. Kelepertzis E. Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. *Geoderma*. 2014, 221–222, 82–90.
22. Zhang J., Wang Y., Liu J., Liu Q., Zhou Q. Multivariate and geostatistical analyses of the sources and spatial distribution of heavy metals in agricultural soil in Gongzhuling, Northeast China. *Journal of Soils and Sediments*. 2016, 16, 634–644.
23. Tóth G., Hermann T., Da Silva M.R., Montanarella L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*. 2016, 88, 299–309.