

## Elementos traza y nutrientes en álamo blanco tras el vertido tóxico de las minas de Aznalcóllar

P. Madejón\*

*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Apdo. Correos 1052. Sevilla. España*

### Resumen

Se ha estudiado el nivel de elementos traza y nutrientes en hojas y ramas de álamo blanco (*Populus alba* L.), dos años después del accidente minero de Aznalcóllar. Los suelos del cauce del Guadiamar, donde estaban los árboles muestreados, todavía presentan un nivel de contaminación alto, debido en parte a la dificultad que presentaron estos enclaves para las labores de limpieza. Sin embargo, los niveles de N, P, K Ca y Mg en las plantas no fueron sensiblemente afectados por la contaminación del suelo. Los niveles de S fueron altos en los árboles afectados, aunque sin llegar a ser tóxicos para su fisiología. Los elementos traza As, Cd, Pb y Tl se mantuvieron, en general, dentro de los intervalos considerados normales en plantas, sin llegar a alcanzar niveles fitotóxicos. Sólo el Zn alcanzó concentraciones anormalmente altas en algunos árboles aislados. Aunque las concentraciones de elementos traza registradas no fueron preocupantes para el álamo, conviene seguir su monitorización a más largo plazo.

**Palabras clave:** macronutrientes, metales pesados, arsénico, Guadiamar.

### Abstract

#### Trace elements and nutrients in white poplar trees affected by the Aznalcóllar mine spill

Nutrient and trace element concentrations in leaves and branches of poplar (*Populus alba* L.) have been studied two years after the Aznalcóllar mine spill. The soils of the Guadiamar channel (where poplar was sampled) were still greatly polluted by trace elements, due in part to the difficulty for cleaning up these particular sites. However, nutrient contents (N, P, K, Ca and Mg) of the plants were not affected by the soil pollution. Sulphur content was high in the affected trees, however, the concentrations were not toxic for the physiology of the plant. In general, As, Cd, Pb and Tl contents were in the normal range for plants and did not reach phytotoxic levels. Only Zn could be somewhat excessive for some particular trees. Although trace element contents do not seem to be worrying for white poplar, a continuous monitorization is advisable.

**Key words:** macronutrients, heavy metals, arsenic, Guadiamar.

### Introducción

La absorción de elementos químicos por las plantas puede realizarse a través de la raíz (principal vía de entrada) y a través de los estomas de las hojas, tras adherirse a su superficie procedentes de la deposición atmosférica. Parte de los que son absorbidos por la raíz pueden acumularse en ella, o ser transportados rápidamente a la parte aérea, donde se irían acumulando (Reiman *et al.*, 2001).

En el caso de los elementos traza (cuya concentración en las plantas es menor de 0,1%, Bargagli, 1998), además de su función como nutrientes (micronutrien-

tes Fe, Mn, Cu, Zn estudiados en este trabajo) hay que considerar también su fitotoxicidad a concentraciones elevadas, e incluso moderadas en el caso de especies sensibles (caso de As, Cd, Pb y Tl). En especies arbóreas que crecen en suelos contaminados, las concentraciones de elementos traza pueden llegar a ser altas, no sólo en hojas (Kozlov *et al.*, 1995; Gratton *et al.*, 2000; Reiman *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2001) sino también en ramas (Bönh *et al.*, 1998). En la actualidad se dispone de una importante gama de árboles, de amplio rango geográfico y adaptabilidad, en cuanto a su capacidad para la bioacumulación de elementos traza (Punshon, 2001).

Las salicáceas, que incluyen árboles de los géneros *Salix* y *Populus*, toleran bien suelos pobres y contaminados, adaptándose rápidamente al aumento de con-

\* Autor para la correspondencia: pmadejon@irnase.csic.es  
Recibido: 11-12-02; Aceptado: 23-09-03.

centración de metales en el suelo (Punshon, 2001). En el caso concreto de *Populus*, son muchos los trabajos realizados sobre acumulación de elementos traza en sus tejidos y uso potencial como planta bioindicadora (Djingova *et al.*, 1995; 1996; Sawidis *et al.*, 1995; Stratis *et al.*, 1996). *Populus nigra* ha sido muy utilizado para evaluar la polución global (atmosférica y edáfica) de amplias áreas (Wagner, 1993; Djingova *et al.*, 1999).

Tras el accidente minero de Aznacóllar, ampliamente documentado en la bibliografía (Grimalt y Macpherson, 1999; Macpherson *et al.*, 2001; Cabrera, 2000; Ayora *et al.*, 2001), nuestro grupo abordó el estudio de diversas especies vegetales, incluido el álamo blanco (Murillo *et al.*, 1999; Madejón *et al.*, 2001a, 2001b, 2002, 2003), pudiéndose comprobar que esta especie acumula elementos traza y puede ser utilizada como planta bioindicadora de elementos como Cd y Zn (Madejón *et al.*, 2001b). Los trabajos citados se centraron en muestreos realizados durante el otoño, cuando la acumulación de elementos traza es máxima.

En el presente trabajo se estudia la acumulación de elementos traza en primavera, período de mayor actividad fisiológica en plantas superiores. Los muestreos primaverales, aunque menos frecuentes que los otoñales, también son importantes cuando se pretende relacionar el efecto de los elementos traza sobre los contenidos de nutrientes esenciales de los tejidos en crecimiento. Por consiguiente, se han analizado los niveles de macro y micronutrientes alcanzados en hojas y ramas, atendiendo a los desequilibrios nutricionales que pudieran haber ocasionado las elevadas concentraciones de elementos traza.

La información obtenida sobre las poblaciones de *Populus* ya existentes en la zona afectada por el vertido, puede resultar útil para la gestión de las nuevas plantaciones que se están estableciendo a lo largo del «corredor verde» del Guadamar.

## Materiales y métodos

### Especie vegetal

El álamo blanco (*Populus alba* L.) es un árbol caducifolio que puede alcanzar unos 30-35 m de altura, con una amplia copa y un tronco de color blanco-grisáceo que puede llegar a alcanzar 0,6 m de diámetro en la base del tronco. Las hojas jóvenes son blanquecinas y tomentosas; con el desarrollo, el haz evoluciona hacia un color verde oscuro, manteniéndose el envés

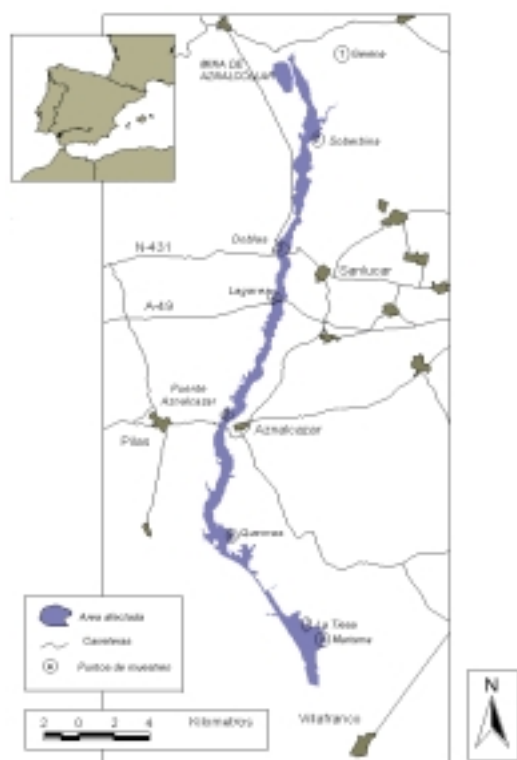
blanquecino y tomentoso. Su foliación ocurre de febrero a abril, y la defoliación de noviembre a enero (Ruiz de la Torre, 2001).

Es un árbol de crecimiento rápido, pero poco longevo (60-70 años) que se encuentra en una amplia gama de suelos, siendo relativamente tolerante a la salinidad y contaminación en general. Su hábitat natural lo constituyen las riberas de los ríos, aunque es también ampliamente usado como árbol ornamental (Ruiz de la Torre, 2001).

### Muestreo y análisis

La toma de muestras fue realizada a mediados de mayo del año 2000, dos años después de que ocurriera el accidente. Para el estudio se establecieron ocho puntos de muestreo localizados a lo largo de la cuenca del río Guadamar. El primer punto, Gerena (GE, 37°31'39"N, 6°11'19"O), estaba situado fuera de la mina, siendo así el único punto que no fue afectado por el vertido (punto de referencia). Los puntos afectados por el vertido fueron: Soberbina (SO, 37°31'39"N, 6°13'1"O) situado a unos 4,5 km de la mina, Las Doblas (DO, 37°23'45"N, 6°13'35"O), situado a unos 12 km de la mina, Lagares (LA, 37°22'25"N, 6°13'39"O) a 15 km de la mina, Aznalcázar (AZ, 37°18'12"N, 6°15'38"O) a unos 25 km y vado del Quema (QU, 37°14'46"N, 6°15'51"O) a 31 km de la mina. Los dos últimos puntos, La Tiesa (TI, 37°13'6"N, 6°14'00"O) y Marisma (MA, 37°13'40"N, 6°14'25"O), estaban situados a unos 38 km de la mina y separados entre sí 500 m aproximadamente; ambos puntos están cerca de las marismas del Parque Nacional de Doñana (Fig. 1).

En cada punto se muestrearon cinco árboles (excepto en el último punto, MA, donde sólo había tres árboles). Su altura media osciló entre 7 m (punto MA) y 13 m (punto DO). Todos los árboles, excepto los de la zona próxima a las marismas (puntos TI y MA), habían sido marcados y muestreados en el otoño anterior (1999), época en la que también se tomaron las muestras de suelo de cada árbol, a dos profundidades (0-25 y 25-40 cm) y a unos 2 m alrededor del tronco. Las muestras de suelo de los árboles de la zona próxima a las marismas (inundada en otoño) se tomaron en el muestreo de primavera. De cada árbol seleccionado se tomaron muestras de hojas y ramillas (entre 3 y 10 mm de diámetro), a unos 5 m de altura sobre el suelo y siempre con orientación suroeste.



**Figura 1.** Río Guadianar. Extensión de la zona afectada y situación aproximada de las zonas de muestreo (adaptado del ITGE, 1998).

Una vez en el laboratorio se separaron hojas y ramas. Ambas fracciones fueron sometidas a un proceso de descontaminación externa, para eliminar el polvo adherido. Este proceso fue realizado mediante tres lavados su-

cesivos (de unos 10 segundos de duración) con una solución de un detergente no fosforado (al 1%), solución acidulada (HCl 0,1 N) y agua desionizada, en este orden. Posteriormente las muestras se secaron a 70°C en estufa de aire forzado, se molieron (luz de malla de 500  $\mu\text{m}$ ) y se mantuvieron en cámara fría hasta su análisis.

Las muestras fueron digeridas por vía húmeda, con  $\text{HNO}_3$  concentrado bajo presión en horno microondas, diluyéndose posteriormente el extracto líquido obtenido con agua desionizada para el análisis de elementos químicos. Los elementos traza As, Cd, Cu, Pb, Tl y Zn fueron determinados mediante ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente). La determinación de Ca, K, P, Mg, S, Fe y Mn se realizó mediante ICP-OES (espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente). El N fue determinado mediante digestión Kjeldahl y lectura posterior en autoanalizador. Paralelamente, se analizaron dos muestras de referencia (Griepink y Muntau 1987, 1988) mediante ICP-MS e ICP-OES para contrastar la precisión de la metodología empleada; los valores para estas muestras se indican en la Tabla 1.

Las muestras de suelo se secaron en estufa a 40° C. Posteriormente fueron molidas y tamizadas (tamaño de partícula < 2mm). Una parte de cada muestra se molió en mortero de ágata (tamaño de partícula < 60  $\mu\text{m}$ ) para el análisis de elementos traza. En las primeras (< 2 mm) se determinó pH (relación suelo/agua 1:2,5),  $\text{CaCO}_3$  (Demolon y Leroux, 1952) y tamaño de partícula (Gee y Bauder, 1979). La concentración de S y de ele-

**Tabla 1.** Análisis de nutrientes y elementos traza de las muestras de referencia (BCR) CRM 279 y CRM 281. Valores certificados y experimentales (valores medios  $\pm$  95% del intervalo de confianza,  $\text{mg kg}^{-1}$  sobre materia seca). Los valores entre paréntesis son indicativos (no certificados). Los valores experimentales fueron calculados para N = 6 (lechuga de mar) y N = 5 (ryegrass)

Elemento	CRM 279 (lechuga de mar)		CRM 281 (ryegrass)	
	Certificado	Experimental	Certificado	Experimental
N*	(2,05 $\pm$ 0,04)	1,70 $\pm$ 0,07	(3,32 $\pm$ 0,05)	3,17 $\pm$ 0,13
P*	(1,80 $\pm$ 0,04)	1,50 $\pm$ 0,08	(2,30 $\pm$ 0,05)	2,15 $\pm$ 0,08
K*	(13,9 $\pm$ 0,9)	13,0 $\pm$ 1,5	(35,2 $\pm$ 2,7)	31,6 $\pm$ 2,2
Ca*	(27,4 $\pm$ 1,1)	30,8 $\pm$ 4,1	(7,20 $\pm$ 0,09)	6,75 $\pm$ 0,13
Mg*	(14,4 $\pm$ 0,8)	14,1 $\pm$ 1,2	(1,66 $\pm$ 0,02)	1,59 $\pm$ 0,02
As	3,09 $\pm$ 0,20	2,69 $\pm$ 0,11	0,057 $\pm$ 0,004	0,118 $\pm$ 0,014
Cd	0,274 $\pm$ 0,022	0,202 $\pm$ 0,007	0,120 $\pm$ 0,003	0,117 $\pm$ 0,005
Cu	13,14 $\pm$ 0,37	11,63 $\pm$ 0,73	9,65 $\pm$ 0,38	9,76 $\pm$ 0,09
Fe	(2300 $\pm$ 100)	2113 $\pm$ 69,0	—	—
Mn	(2030 $\pm$ 31,5)	1758 $\pm$ 64,8	81,6 $\pm$ 2,6	76,7 $\pm$ 0,4
Pb	13,48 $\pm$ 0,36	12,47 $\pm$ 1,09	2,38 $\pm$ 0,11	2,29 $\pm$ 0,07
Tl	(0,038 $\pm$ 0,005)	0,068 $\pm$ 0,005	—	—
Zn	51,3 $\pm$ 1,2	52,18 $\pm$ 3,29	31,5 $\pm$ 1,4	32,7 $\pm$ 0,2

\*  $\text{g kg}^{-1}$ .

mentos traza As, Cu, Pb y Zn se determinó mediante ICP-OES después de digerir las muestras ( $< 60 \mu\text{m}$ ) con una mezcla de ácidos  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  (1:3) (*aqua regia*). Estos valores serán referidos en adelante como valores totales (son referidos como valores *quasi* totales en la bibliografía especializada). Los elementos Cd y Tl no pudieron ser determinados con esta metodología analítica.

La variabilidad de nutrientes y elementos traza ( hoja y rama) a lo largo de la cuenca se estudió mediante análisis ANOVA de un factor (suelo de origen, esto es nivel de contaminación de la zona), realizándose la comparación de medias mediante el test de Tukey. Previamente, los datos se sometieron al test de Kolmogorov-Smirnov para comprobar si su distribución era normal. En caso contrario se procedió a su transformación logarítmica, probándose de nuevo el test de normalidad. En todos los casos se adoptó un nivel de significación de  $P < 0,05$ . Se ha utilizado el paquete estadístico SPSS para Windows (©SPSS Inc., 1989-1999, Chicago, Illinois).

## Resultados y Discusión

### Propiedades generales y nivel de contaminación de los suelos

Los suelos estudiados a lo largo de la cuenca del Guadiamar, poseen en general una textura franca a

franco-arcillosa, excepto los de Gerena y la margen derecha del río a la altura de Soberbina, más arenosos y ácidos (contenido de carbonatos prácticamente nulo). Por el contrario, los suelos restantes, desde Las Doblas hasta la zona de Marismas, poseen contenidos notables de  $\text{CaCO}_3$  (Tabla 2), aspecto positivo dado que su presencia limita la movilidad de elementos traza (Bargagli, 1998).

Durante la toma de muestras ya había comenzado la aplicación de enmiendas a las zonas afectadas por el vertido (orgánicas y calcáreas; CMA, 2001). Sin embargo estas labores no pudieron completarse en enclaves ocupados por árboles; además de su difícil acceso, éstos habrían resultado seriamente dañados.

Los contenidos de N y P fueron normales en general, tratándose de suelos francos o arenosos (Tabla 2). La concentración de N se situó dentro del intervalo de 0,1-0,2% considerado normal para este tipo de suelos (JE-MP, 1992). Las concentraciones de P también resultaron normales excepto las registradas en el suelo de Soberbina que fueron bajas (para los suelos de textura franca se considera normal un intervalo de 13-18  $\text{mg kg}^{-1}$ ; 9-12  $\text{mg kg}^{-1}$  para los de textura arenosa: JE-MP, 1992). Para el K se considera normal un intervalo de 160-235  $\text{mg kg}^{-1}$  para suelos de textura franca y de 120-175  $\text{mg kg}^{-1}$  para los de textura arenosa. De acuerdo con estos valores, sólo los suelos de Gerena y Soberbina presentaron contenidos comparativamente bajos (Tabla 2).

**Tabla 2.** Parámetros químicos y textura de los suelos estudiados (valores medios  $\pm$  error estándar,  $N = 5$  ( $N = 3$  para MA); valores referidos a suelo seco)

Punto	Profundidad (cm)	pH	$\text{CaCO}_3$ (%)	N (%)	P ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	K ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Textura
GE	0-25	7,7 $\pm$ 0,10	2 $\pm$ 1	0,08 $\pm$ 0,02	12 $\pm$ 2	93 $\pm$ 36	Arena franca
	25-40	7,7 $\pm$ 0,09	2 $\pm$ 1	0,06 $\pm$ 0,01	7,3 $\pm$ 2,0	70 $\pm$ 33	Arena franca
SO	0-25	5,4 $\pm$ 0,30	<0,5	0,14 $\pm$ 0,02	5,8 $\pm$ 0,6	105 $\pm$ 27	Franco arenoso
	25-40	5,0 $\pm$ 0,20	<0,5	0,08 $\pm$ 0,01	4,7 $\pm$ 1,1	65 $\pm$ 12	Franco arenoso
DO	0-25	7,3 $\pm$ 0,20	19 $\pm$ 4	0,16 $\pm$ 0,02	13 $\pm$ 2	300 $\pm$ 39	Franco arcilloso
	25-40	7,4 $\pm$ 0,10	18 $\pm$ 2	0,13 $\pm$ 0,03	10 $\pm$ 1	242 $\pm$ 29	Franco arcilloso
LA	0-25	7,5 $\pm$ 0,07	12 $\pm$ 2	0,13 $\pm$ 0,01	13 $\pm$ 2	173 $\pm$ 15	Franco
	25-40	7,5 $\pm$ 0,02	10 $\pm$ 3	0,11 $\pm$ 0,01	10 $\pm$ 3	146 $\pm$ 26	Franco
AZ	0-25	7,1 $\pm$ 0,20	8 $\pm$ 1	0,17 $\pm$ 0,03	20 $\pm$ 11	116 $\pm$ 9,3	Franco
	25-40	7,3 $\pm$ 0,15	7 $\pm$ 2	0,14 $\pm$ 0,01	11 $\pm$ 4	117 $\pm$ 11,5	Franco
QU	0-25	7,2 $\pm$ 0,16	9 $\pm$ 0,5	0,09 $\pm$ 0,02	20 $\pm$ 11	126 $\pm$ 11	Franco arenoso
	25-40	7,4 $\pm$ 0,09	12 $\pm$ 1	0,09 $\pm$ 0,01	15 $\pm$ 2	157 $\pm$ 12,5	Franco
TI	0-25	7,6 $\pm$ 0,06	11,0 $\pm$ 0,5	0,09 $\pm$ 0,004	12 $\pm$ 4	149 $\pm$ 6	Franco
	25-40	7,6 $\pm$ 0,07	8,9 $\pm$ 2,0	0,10 $\pm$ 0,010	15 $\pm$ 4	168 $\pm$ 26	Franco arcilloso
MA	0-25	7,2 $\pm$ 0,06	10 $\pm$ 0,5	0,10 $\pm$ 0,01	26 $\pm$ 3	168 $\pm$ 12	Franco arcilloso
	25-40	7,4 $\pm$ 0,20	9 $\pm$ 2	0,09 $\pm$ 0,01	17 $\pm$ 8	127 $\pm$ 19	Franco arcilloso

**Tabla 3.** Concentraciones totales de S, As, Cu, Pb y Zn en los suelos estudiados (extracción con *aqua regia*; valores medios  $\pm$  error estándar, N=5 (N=3 para MA; valores referidos a suelo seco). Se indican los valores normales en suelos y el intervalo de fitotoxicidad para algunos elementos

Punto	Profundidad	S (%)	As (mg kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg kg <sup>-1</sup> )
GE	0-25	0,02 $\pm$ 0,003	11 $\pm$ 1,2	15 $\pm$ 2,6	21 $\pm$ 3,7	49 $\pm$ 7,6
	25-40	0,01 $\pm$ 0,002	12 $\pm$ 0,9	13 $\pm$ 1,8	20 $\pm$ 3,2	43 $\pm$ 4,7
SO	0-25	0,3 $\pm$ 0,06	137 $\pm$ 24	188 $\pm$ 30	519 $\pm$ 111	450 $\pm$ 110
	25-40	0,1 $\pm$ 0,003	87 $\pm$ 14	178 $\pm$ 28	171 $\pm$ 20	186 $\pm$ 23
DO	0-25	0,4 $\pm$ 0,06	86 $\pm$ 15	226 $\pm$ 37	217 $\pm$ 52	821 $\pm$ 154
	25-40	0,1 $\pm$ 0,01	58 $\pm$ 5,9	323 $\pm$ 66	213 $\pm$ 38	933 $\pm$ 210
LA	0-25	0,3 $\pm$ 0,1	103 $\pm$ 46	152 $\pm$ 66	147 $\pm$ 53	316 $\pm$ 97,8
	25-40	0,1 $\pm$ 0,02	60 $\pm$ 26	158 $\pm$ 71	99 $\pm$ 37	259 $\pm$ 77
AZ	0-25	1,3 $\pm$ 0,4	256 $\pm$ 82	261 $\pm$ 28	548 $\pm$ 177	884 $\pm$ 65
	25-40	0,4 $\pm$ 0,2	91 $\pm$ 29	224 $\pm$ 16	218 $\pm$ 54	715 $\pm$ 42
QU	0-25	0,5 $\pm$ 0,2	90 $\pm$ 45	78 $\pm$ 19	184 $\pm$ 71	418 $\pm$ 94
	25-40	0,07 $\pm$ 0,01	13 $\pm$ 1,7	67 $\pm$ 12	40 $\pm$ 6,3	340 $\pm$ 80
TI	0-25	0,13 $\pm$ 0,006	41 $\pm$ 12	149 $\pm$ 68	76 $\pm$ 14	428 $\pm$ 109
	25-40	0,16 $\pm$ 0,07	52 $\pm$ 16	218 $\pm$ 99	91 $\pm$ 19	572 $\pm$ 223
MA	0-25	0,4 $\pm$ 0,1	85 $\pm$ 19	158 $\pm$ 15	161 $\pm$ 38	682 $\pm$ 60
	25-40	0,5 $\pm$ 0,4	115 $\pm$ 83	181 $\pm$ 80	294 $\pm$ 170	572 $\pm$ 129
Concentraciones en suelos normales*	Mediana (Rango)	0,07 (0,003-0,16)	6 (0,1-40)	30 (2-250)	35 (2-300)	90 (1-900)
Intervalo tóxico para plantas**			15-50	60-125	100-400	70-400

\* Bowen (1979). \*\* Ross (1994).

### Nivel de contaminación de los suelos

Las concentraciones de S reflejaron los niveles de contaminación de los suelos afectados por el vertido, muy superiores a la mediana de 800 mg kg<sup>-1</sup> de suelos no contaminados (Reimann y Caritat, 1998), y también muy superiores a los contenidos del suelo de Gerena, establecido como referencia (Tabla 3). Destaca el contenido tan alto de S del suelo de Aznalcázar (0-25 cm), circunstancia que da idea de la enorme variabilidad que caracteriza a la contaminación con lodos todavía presente en la zona afectada (Cabrera *et al.*, 2003).

Los contenidos totales de As también resultaron muy superiores a la mediana de 6 mg kg<sup>-1</sup> de suelos normales y, en general, a los contenidos registrados en Gerena, del orden de 11 mg kg<sup>-1</sup> (Tabla 3). Respecto a Gerena, las concentraciones de As de los suelos afectados cubrieron un amplio intervalo; fueron del mismo orden en el Vado del Quema (QU), pero resultaron unas 22 veces mayores en Aznalcázar (AZ), destacando el nivel tan alto detectado en el horizonte superficial de este suelo (256 mg kg<sup>-1</sup>, Tabla 3). Las concentraciones de

As extraíble con EDTA (datos no presentados) siempre fueron mayores en los suelos afectados; en el Vado del Quema (QU, punto menos contaminado) resultó del orden de 2,5 veces mayor que la obtenida en GE. En general, se trata de concentraciones tóxicas para las plantas (Tabla 3), aunque la textura y presencia de carbonatos de la mayoría de los suelos afectados podrían mitigar en cierta medida la toxicidad de este elemento. Su presencia resulta mucho más problemática en los suelos arenosos de Soberbina, e incluso Gerena. Tratándose Gerena de una zona no afectada por el vertido, cabe pensar que la presencia de As en sus suelos deriva de antiguas actividades mineras más al norte (Castillo de las Guardas y zonas colindantes). Gerena está situado dentro del denominado «cinturón pirítico ibérico» que cubre más de 8.000 km<sup>2</sup> del suroeste peninsular (Alastuey *et al.*, 1999).

Los contenidos totales de Pb, como los de As, fueron muy superiores a la mediana de suelos normales, 35 mg kg<sup>-1</sup>, y a los contenidos del suelo de Gerena (del orden de 4 a 26 veces mayores, Tabla 3). Como en el caso del As, la mayor concentración de Pb correspon-

dió al horizonte superficial del suelo de Aznalcázar (AZ, media de 548 mg kg<sup>-1</sup>; Tabla 3), destacando también la elevada concentración del horizonte superficial del suelo de Soberbina (SO, 519 mg kg<sup>-1</sup>). Estos dos suelos, junto con el de Las Doblas (DO), presentaron las mayores concentraciones de Pb-EDTA (datos no presentados), especialmente SO (169 mg kg<sup>-1</sup> en superficie; entre 50 y 70 mg kg<sup>-1</sup> en AZ y DO, en ambas profundidades).

Los metales Cu y Zn son menos tóxicos para las plantas que elementos como As y Pb (o Cd, cuya concentración total puede alcanzar 3 mg kg<sup>-1</sup> en los suelos afectados, Galán *et al.*, 2002); concentraciones del orden de 2 mg kg<sup>-1</sup> de Cd-EDTA se han registrado en los suelos de AZ y DO; y del orden de 1,5 mg kg<sup>-1</sup> en el punto más próximo a la marisma, MA, datos no presentados). No obstante, Cu y Zn pueden resultar tóxicos para las plantas si su concentración en el suelo es muy alta. Respecto a Gerena, las concentraciones totales de Cu fueron de 5 (QU) a 24 (DO) veces mayores, y las de Zn de 4 (SO) a 22 (DO) veces mayores. Aunque sus concentraciones se situaron, en general, dentro de los intervalos correspondientes a suelos normales, en ocasiones superaron los límites de concentraciones fitotóxicas establecidas en la bibliografía (Tabla 3).

En conjunto, existen puntos, SO, DO, LA y AZ cuyos suelos presentan un nivel de contaminación por As y Pb más alto que el registrado en los puntos restantes: QU, TI y MA. Según se ha indicado anteriormente, no se determinó el Cd total de los suelos. Sin embargo los niveles de Cd extraíbles con EDTA de los suelos afectados (intervalo de 0,22-2,57 mg kg<sup>-1</sup>, datos no presentados) también pusieron de manifiesto una importante contaminación por este elemento en la zona afectada por el vertido.

### **Concentración de macronutrientes en hojas y ramas del álamo blanco**

La descomposición de la hojarasca es un proceso muy importante para el ciclo de nutrientes de los ecosistemas forestales, ya que es la vía principal de restitución natural de estos elementos al suelo. Puede llegar a suponer entre un 60 y 80% de los requerimientos nutricionales de la planta para el siguiente año. Sin embargo, en zonas contaminadas por metales pesados, la intensidad de la descomposición de la hojarasca puede reducirse drásticamente, limitando así el curso nor-

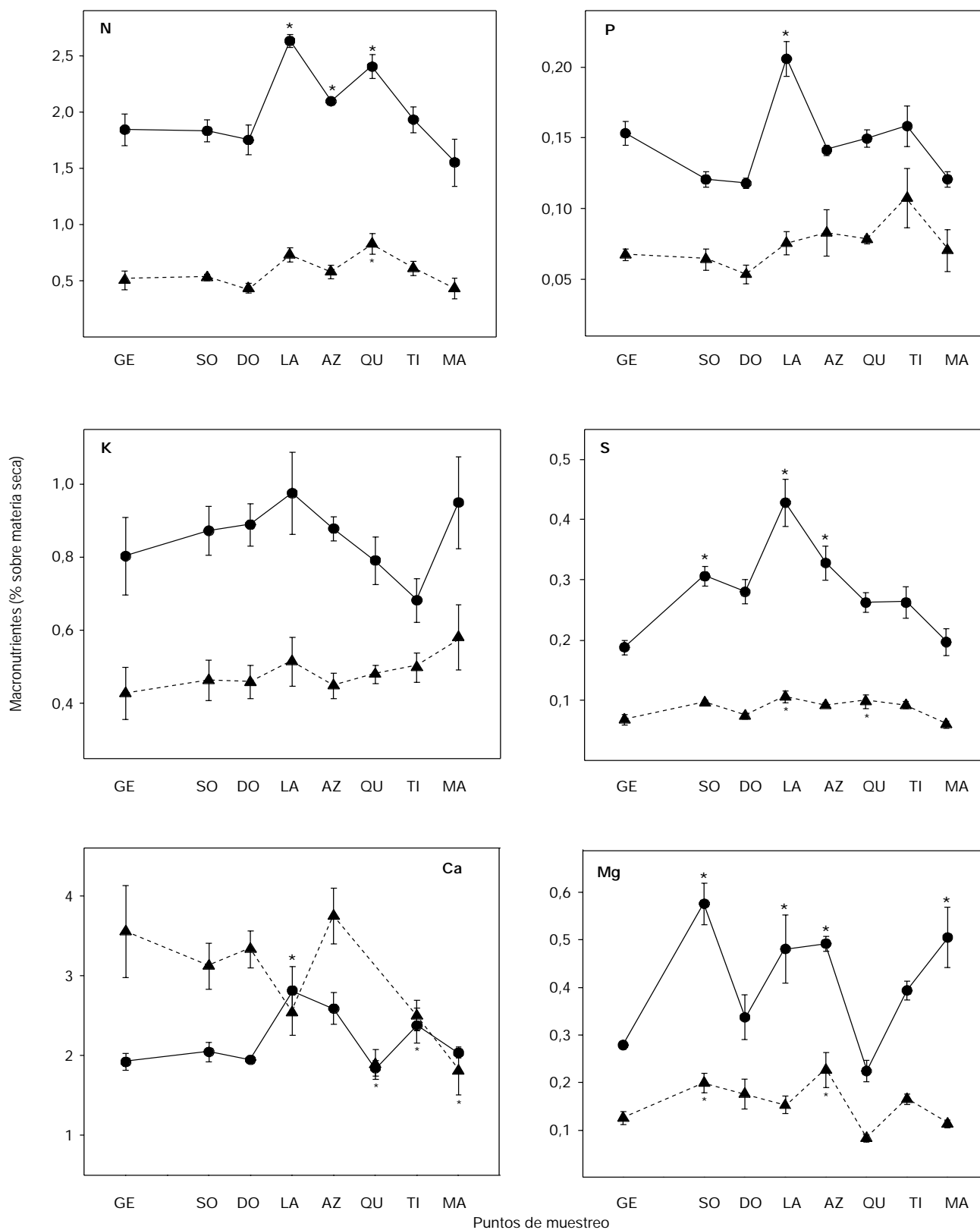
mal del ciclo de nutrientes. Con frecuencia, esto se debe a que los metales resultan tóxicos para la mayoría de los detritívoros del suelo que atacan la hojarasca, convirtiéndola en material húmico (Punshon, 2001).

Además de limitar la descomposición de la hojarasca, la presencia de concentraciones altas de elementos traza puede interferir sobre los mecanismos de absorción de otros nutrientes básicos para la planta (macro y micronutrientes), alterando así su equilibrio nutricional (Kabata Pendias y Pendias, 1992). Sin embargo, no parece que en nuestro caso todos estos factores hayan limitado la absorción de nutrientes esenciales en los árboles afectados, a tenor de las concentraciones registradas en hojas y ramas.

Las concentraciones de N y P (hojas y ramas) de los árboles de las zonas afectadas fueron del mismo orden, o incluso mayores, que las registradas en la zona de Gerena, no afectada por el vertido (Fig. 2). Concretamente, las concentraciones de N de las hojas de los árboles de Lagares, Aznalcázar y hojas y ramas de los del Vado del Quema, fueron mayores, significativamente ( $P < 0,05$ ), que las registradas en los árboles de Gerena. En cuanto al P, la diferencia sólo resultó significativa para las hojas de los árboles de Lagares.

Concentraciones de N superiores al 2% en hojas de árboles afectados por el vertido (caso de los muestreados en Lagares, Aznalcázar y Vado del Quema) y de P comprendidas en un intervalo de (0,15-0,25 %, Lagares, Vado del Quema y La Tiesa) parecen indicar que la presencia de lodos no impide la adquisición de nutrientes básicos para la planta. Reuter y Robinson (1997) consideran adecuada una concentración de N de 2,2% para hojas jóvenes de *P. deltoides*, del mismo orden que la registrada en las poblaciones estudiadas en este trabajo. Sólo los árboles de la zona más próxima a la marisma (MA) alcanzaron valores más bajos, circunstancia que no puede atribuirse a la presencia de sales, todavía muy baja en la zona muestreada.

Para el P, Reuter y Robinson (1997) consideran adecuada una concentración de 0,3% en hojas de *P. deltoides*, valor superior al obtenido en la generalidad de los árboles muestreados en este estudio. Además de tratarse de especies diferentes, la naturaleza calcárea de la mayoría de los suelos de la cuenca del Guadamar puede haber influido en este hecho; es de sobra conocida la fuerte fijación que experimenta el P en suelos calcáreos. En suelos ácidos, como el de Soberbina, también puede ser importante la fijación de P (la concentración de P disponible fue muy baja en este punto, Tabla 2). En esta zona se han registrado con-



**Figura 2.** Concentración de macronutrientes en hojas (●) y ramas (▲) del álamo blanco. Diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) respecto al punto de referencia (GE) se indican mediante asterisco (\* hojas, \* ramas).

centraciones bajas de P, tanto en hoja como en rama respecto a los niveles alcanzados en otros puntos estudiados (Fig. 2).

Las concentraciones de K resultaron similares en todas las zonas de estudio; en hojas estuvieron comprendidas en un intervalo de 0,8-1,0%, excepto en el caso de La Tiesa, que fue del orden de 0,7%. En ramas las concentraciones de K siempre se situaron en un intervalo de 0,4-0,6% (Fig. 2). De estos resultados se deduce que la contaminación residual con lodos no parece haber influido sobre la absorción de K por la planta, aunque, en general, resultaron comparativamente bajas. Para hojas jóvenes de *P. deltoides* Reuter y Robinson (1997) consideran adecuada una concentración de K de 1,5%, más alta, como en el caso del P, que las registradas en este estudio, incluidas las de los árboles de Gerena, zona no afectada por el vertido (Fig. 2). Para hojas de *P. nigra* de zonas no contaminadas (muestras de otoño), Djingova *et al.* (1995, 1996) obtienen un valor medio de 1,49%, y una mediana de 1,02% en un muestreo más amplio (incluyendo suelos contaminados), valores también más altos que los aquí presentados; hay que tener en cuenta que, en general, las concentraciones de nutrientes como N, P y K son más bajas en otoño que en primavera.

Este tipo de comparaciones son sólo orientativas, al depender los valores considerados de las condiciones edafo-climáticas de cada enclave en particular. Para el K, Djingova *et al.* (1995) obtuvieron una fuerte variabilidad (intervalo de 0,2-2,37%), mayor que la registrada en este estudio, más limitado, donde nunca se registraron concentraciones tan bajas en la hoja (0,2%).

El S, uno de los elementos más abundantes del vertido, alcanzó en general contenidos superiores a los registrados en los árboles de Gerena (especialmente en hojas), siendo las diferencias significativas para Soberbina, Aznalcázar y especialmente Lagares, punto donde se registraron las concentraciones más altas (0,4% en hojas, Fig. 2), a pesar de no ser este suelo uno de los más contaminados. Los suelos con mayor concentración de S fueron Aznalcázar y el punto más próximo a la marisma (MA, Tabla 3), donde, curiosamente, los árboles alcanzaron concentraciones de S relativamente bajas.

A pesar de tratarse de suelos fuertemente contaminados con S, las concentraciones registradas en las hojas de los árboles estudiados siempre fueron inferiores al valor de 0,5% considerado adecuado por Reuter y Robinson (1997) para hojas jóvenes de *P. deltoides*. Este hecho refleja de nuevo las limitaciones que presen-

tan este tipo de comparaciones y la importancia de las condiciones locales de cada escenario en particular.

Las concentraciones de Ca en hoja oscilaron entre 1,8 y 2,8% (incluyendo las de los árboles de Gerena, Fig. 2). Respecto a este punto, GE, los árboles de los puntos LA, AZ y TI alcanzaron mayores concentraciones en hoja, aunque la diferencia sólo resultó significativa en el caso de Lagares.

Aun siendo valores primaverales (las concentraciones otoñales tienden a ser algo mayores, datos no presentados), las concentraciones obtenidas en estos tres puntos, LA, AZ y TI (Fig. 2), fueron más altas que el valor medio de 1,82% obtenido por Djingova *et al.* (1996) para hojas de otoño de *P. nigra*, sobre suelos no contaminados, e incluso que la mediana de 2,15% (para un número mayor de suelos: Djingova *et al.*, 1995).

No obstante, se trata de un elemento cuya variabilidad en hojas de *Populus* puede ser alta, como lo demuestra el intervalo obtenido por Djingova *et al.* (1995) para hojas de *P. nigra* (<0,6-4,30%). Como en el caso del K, la variabilidad del Ca en hoja ha sido mucho menor en este estudio; las concentraciones siempre estuvieron por encima de 1,5%.

Las concentraciones de Ca siguieron el patrón de comportamiento esperado (concentraciones más altas en ramas) en los puntos GE, SO, DO y AZ. Sin embargo, en los puntos restantes LA, QU, TI y MA las concentraciones de Ca fueron del mismo orden en ambas fracciones, circunstancia que no puede ser explicada con los resultados obtenidos.

Las concentraciones de Mg también resultaron altas en general. Para hojas de *Populus* híbridos y *P. deltoides*, Reuter y Robinson (1997) consideran adecuada una concentración de Mg próxima a 0,15%, mientras que Djingova *et al.* (1996) obtuvieron un valor medio de 0,42% para hojas otoñales *P. nigra* (suelos no contaminados). En nuestro caso, las concentraciones de Mg fueron incluso superiores en diversos puntos de la cuenca, del orden de 0,5%. No obstante, en Gerena y Vado del Quema la concentración de Mg en hojas resultó comparativamente baja, entre 0,2 y 0,3% (Fig. 2), pero en general, parece tratarse de una especie capacitada para alcanzar concentraciones comparativamente altas de Mg, mayores en las hojas que en las ramas, al contrario que el Ca (Fig. 2).

En resumen, los resultados obtenidos parecen indicar que la presencia de lodo residual no inhibió la absorción de macronutrientes por parte del álamo blanco. Las concentraciones de S fueron altas en los árboles de las zonas afectadas, respecto al punto de referen-



cia, aunque sin alcanzar niveles que puedan considerarse excesivos. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Djingova *et al.* (1996) para *P. nigra* sobre suelos contaminados: la presencia de metales pesados no alteró de forma significativa la concentración de macronutrientes en las hojas, al menos durante el período estudiado.

### Concentraciones de micronutrientes en hojas y ramas del álamo blanco

Los elementos Cu, Fe, Mn y Zn tienen un papel fisiológico importante en las plantas como micronutrientes. Sin embargo, pueden llegar a ser tóxicos si su concentración resulta excesiva en los tejidos vegetales. Las concentraciones de Cu en las hojas se mantuvieron dentro del intervalo de 5-30 mg kg<sup>-1</sup> considerado normal en plantas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Para este nutriente, las concentraciones otoñales (datos no presentados) y primaverales resultaron bastante similares.

Los valores alcanzados sólo fueron ligeramente superiores al valor medio de 5 mg kg<sup>-1</sup> referido por Djingova *et al.* (1996) para *P. nigra* y Reuter y Robinson (1997) para *P. deltoides*. Fueron del orden de la mediana de 7,10 mg kg<sup>-1</sup> obtenida por Djingova *et al.* (1995) para suelos de Bulgaria. La máxima concentración registrada, 12 mg kg<sup>-1</sup> en un árbol de Aznalcázar, no se puede considerar excesiva. En ramas, las concentraciones fueron más bajas que en las hojas, situándose en un intervalo de 4 a 7 mg kg<sup>-1</sup>.

Las concentraciones de este elemento en hoja y rama no respondieron al importante contenido del vertido (1.552 mg kg<sup>-1</sup>, Cabrera *et al.*, 1999), ni al aumento de concentración registrado en los suelos afectados, tanto a nivel de fracción total (Tabla 3), como disponible (contenidos superiores a 100 mg kg<sup>-1</sup> en casos extremos). Esta baja respuesta al Cu también fue observada por Madejón *et al.* (2002) en gramíneas autóctonas de la zona.

Parecidas circunstancias se dieron en el caso del Fe. A pesar de su elevado contenido total en los lodos (cerca del 40%, Alastuey *et al.*, 1999) y suelos afectados (hasta 46.000 mg kg<sup>-1</sup>, datos no presentados), y aumento notable de disponibilidad «potencial» (extracción con EDTA desde 40 mg kg<sup>-1</sup> en Gerena hasta un intervalo de 80-400 mg kg<sup>-1</sup> en los suelos afectados por el vertido, datos no presentados), las hojas y ramas no experimentaron aumentos importantes de Fe (Fig. 3).

Sólo en el caso de las hojas de los árboles de Lagares (LA), se produjo un aumento significativo de Fe respecto a Gerena. Cabe resaltar que en el punto SO no se alcanzó la concentración más alta de Fe, a pesar de su pH ácido, debido quizá a interacciones con otros elementos traza (As, Cd, Cu, Mn y Zn), cuya disponibilidad fue alta en este punto (datos no presentados).

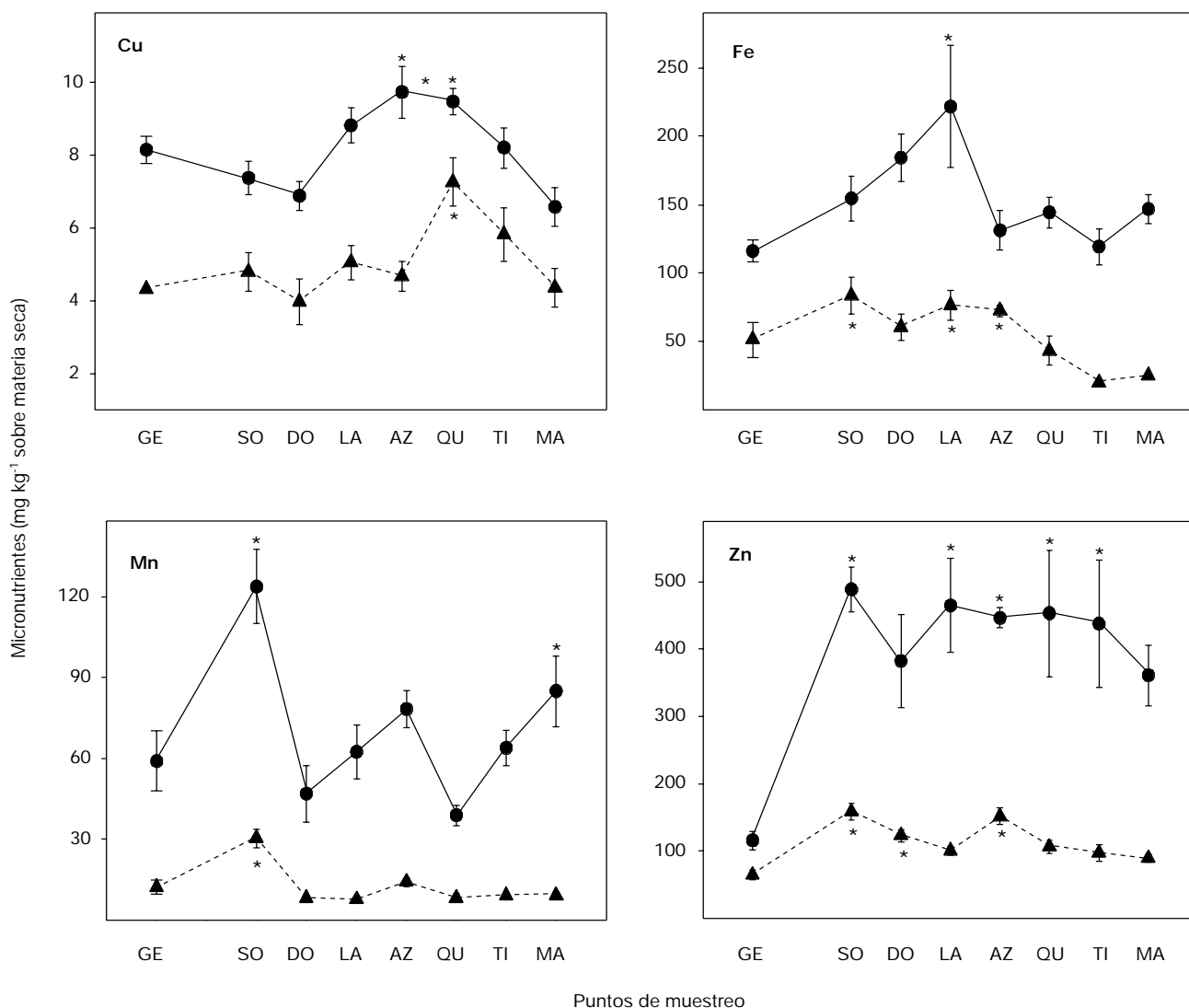
Las concentraciones siempre se mantuvieron dentro del intervalo normal en plantas (hasta 250 mg kg<sup>-1</sup>, Bowen, 1979). Sin embargo, las concentraciones otoñales (datos no presentados) sí resultaron mayores que las aquí recogidas, superiores, en las zonas afectadas, al valor medio de GE y al obtenido por Djingova *et al.* (1996) para *P. nigra* sobre suelos no contaminados, 186 mg kg<sup>-1</sup>, y a la mediana de 218 mg kg<sup>-1</sup> para un número mayor de suelos (intervalo de 100-283 mg kg<sup>-1</sup>, Djingova *et al.*, 1995).

Como indican Kabata-Pendias y Pendias (1992), la proporción de Fe puede ser comparativamente baja en los órganos de la planta que están en crecimiento, como ocurre en nuestro caso (muestreo primaveral). Por consiguiente, los resultados de primavera no explican por sí solos el efecto del vertido sobre el álamo blanco.

Las concentraciones de Mn en hoja oscilaron alrededor de 60 mg kg<sup>-1</sup> (intervalo de 40-80 mg kg<sup>-1</sup>, incluido el punto de Gerena), excepto en Soberbina, único punto con suelos ácidos. En esta zona la concentración media superó los 120 mg kg<sup>-1</sup> (Fig. 3); por consiguiente, resulta obvio que el vertido no influyó sobre las concentraciones de Mn de las hojas del álamo blanco, y sí el pH del suelo (en suelos ácidos el Mn puede llegar a ser tóxico). Hay que tener en cuenta que el Mn no fue un elemento mayoritario en el vertido. Las concentraciones de las ramas, más bajas que las de las hojas, también fueron bastante similares en todos los puntos de muestreo, excepto en SO, donde resultó más alta, próxima a los 30 mg kg<sup>-1</sup>, que en los restantes puntos muestreados (Fig. 3).

El Zn, junto con Fe, As y Pb, fue uno de los elementos más abundantes del vertido (Cabrera *et al.*, 1999). En consecuencia, las concentraciones de Zn en las hojas de los árboles afectados fueron mucho mayores que las registradas en los árboles de Gerena, zona de referencia (Fig. 3). Respecto a GE, las diferencias resultaron significativas para los puntos SO, LA, AZ, QU y TI. Las concentraciones de las ramas fueron más bajas que las de las hojas. Respecto a GE, fueron significativamente más altas en SO, DO y AZ.

En los suelos afectados, la concentración de Zn en hojas estuvo por encima de 400 mg kg<sup>-1</sup>, límite supe-



**Figura 3.** Concentración de micronutrientes en hojas (●) y ramas (▲) del álamo blanco. Diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) respecto al punto de referencia (GE) se indican mediante asterisco (\* hojas, \* ramas).

rior del intervalo considerado normal en plantas (Bowen, 1979), y muy por encima del facilitado por Kabata-Pendias y Pendias (1992): 30-150 mg kg<sup>-1</sup>. También fueron más altas que la mediana de 56 mg kg<sup>-1</sup> (intervalo de 7-302 mg kg<sup>-1</sup>) obtenida por Djingova *et al.* (1995) para hojas otoñales de *P. nigra*.

Aunque los valores obtenidos de Zn no superaron el nivel de fitotoxicidad de 500-1.500 mg kg<sup>-1</sup> facilitado por Chaney (1989), sí estarían dentro del intervalo considerado tóxico para las plantas por Kabata-Pendias y Pendias (1992): 150-400 mg kg<sup>-1</sup>. En el caso del Zn no se ha observado un comportamiento estacional definido, aunque las mayores concentraciones, > 1.000 mg kg<sup>-1</sup>, se registraron en otoño, en árboles ais-

lados, concentraciones que pueden comenzar a ser «críticas» para los ejemplares en cuestión. Es un aspecto a seguir en muestreos a más largo plazo.

### Concentración de elementos traza en hojas y ramas del álamo blanco

La elevada toxicidad de los elementos As, Cd, Pb y Tl, y su presencia abundante en el vertido (Cabrera *et al.*, 1999), hicieron obligado su estudio desde el inicio del accidente. El As fue uno de los elementos que mayor alarma social causó, por su toxicidad para los seres vivos. Según se indicó anteriormente, las con-

centraciones registradas en los suelos afectados se consideran tóxicas para las plantas.

Los árboles de Gerena, zona no afectada por el vertido, alcanzaron concentraciones relativamente altas de As (y de Pb, especialmente) consecuencia posiblemente de antiguas actividades mineras situadas aguas arriba de la mina. Ya se ha indicado que Gerena está dentro de «cinturón pirítico ibérico» (Alastuey *et al.*, 1999), donde desde muy antiguo han sido frecuentes las actividades mineras. Por consiguiente, no son de extrañar contenidos comparativamente altos de As y Pb (constituyentes de las arsenopiritas) en la vegetación de esta zona.

Sólo en Las Doblas (DO) se alcanzó una concentración media de As en hoja,  $0,93 \text{ mg kg}^{-1}$ , más alta, significativamente, que la registrada en Gerena. Las concentraciones de As de hojas y ramas de los árboles de Gerena fueron incluso ligeramente mayores (aunque no significativamente) que las registradas en algunos de los suelos afectados. En general, las concentraciones de As se mantuvieron algo más bajas respecto al intervalo normal en plantas:  $1-1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , sin superar el intervalo de fitotoxicidad de  $3-10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabla 4).

En ocasiones, las concentraciones de las ramas fueron ligeramente superiores a las de las hojas (puntos LA, AZ y QU, Tabla 4), lo que demuestra que en esta fracción también pueden acumularse cantidades apreciables de As. No obstante, siempre fueron cantidades moderadas, muy por debajo de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ , límite inferior del intervalo de fitotoxicidad.

Para este elemento, las concentraciones de primavera fueron menores que las de otoño (algo mayores de  $3 \text{ mg kg}^{-1}$  en hoja, en algunos suelos afectados, datos no presentados), aunque nunca por encima de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , límite superior del intervalo de fitotoxicidad. Djingova *et al.* (1995) llegaron a registrar un máximo de  $20,8 \text{ mg kg}^{-1}$  en hojas de *Populus nigra*, y valores extremos de  $250 \pm 60 \text{ mg kg}^{-1}$  en áreas próximas a una fundición de Pb y Zn (Djingova *et al.*, 1999).

Por consiguiente, teniendo en cuenta la contaminación por As de los suelos afectados (Tabla 3, concentraciones de As-EDTA próximas a  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  en casos extremos, datos no presentados), puede afirmarse que dos años después del accidente minero, el álamo blanco no alcanzó concentraciones excesivas de este elemento en hojas y ramas. No obstante, es necesario realizar muestreos a más largo plazo para comprobar si se mantiene este patrón de acumulación en hoja y rama.

El Cd es un elemento que las raíces absorben con facilidad y es transportado con rapidez a la parte aérea, siendo así un peligro potencial para consumidores primarios, por su toxicidad (Wagner, 1993; Gupta y Gupta, 1998). La acumulación en hojas y ramas de los árboles afectados fue mayor que en los no afectados de Gerena, con diferencias significativas en muchos casos (Tabla 4). En este caso, no se observó un aumento generalizado en las concentraciones otoñales, como ocurrió con el As (datos no presentados).

Aunque sin alcanzar los niveles de As, o Pb, la presencia de Cd en el vertido también fue importante (me-

**Tabla 4.** Concentración de As, Cd, Pb y Tl en hojas y ramas del álamo blanco en los puntos de muestreo. Valores medios  $\pm$  error estándar expresados en  $\text{mg kg}^{-1}$  sobre materia seca (N = 5 excepto para MA, N = 3). Para cada elemento, valores de una misma columna seguidos por una misma letra no son diferentes significativamente ( $P < 0,05$ )

Punto de muestreo	As ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )		Tl ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
	Hoja	Rama	Hoja	Rama	Hoja	Rama	Hoja	Rama
GE	$0,41 \pm 0,03 \text{ b}$	$0,32 \pm 0,09 \text{ bc}$	$0,16 \pm 0,01 \text{ b}$	$0,14 \pm 0,02 \text{ c}$	$2,91 \pm 0,34 \text{ a}$	$3,31 \pm 0,99 \text{ a}$	$0,02 \pm 0,003 \text{ b}$	$0,008 \pm 0,001 \text{ c}$
SO	$0,60 \pm 0,02 \text{ ab}$	$0,54 \pm 0,11 \text{ ab}$	$2,93 \pm 0,35 \text{ ab}$	$3,17 \pm 0,32 \text{ ab}$	$2,86 \pm 0,14 \text{ ab}$	$2,54 \pm 0,75 \text{ ab}$	$0,15 \pm 0,05 \text{ a}$	$0,31 \pm 0,09 \text{ a}$
DO	$0,93 \pm 0,10 \text{ a}$	$0,55 \pm 0,03 \text{ ab}$	$4,08 \pm 0,69 \text{ a}$	$4,17 \pm 0,40 \text{ a}$	$3,36 \pm 0,26 \text{ a}$	$3,13 \pm 0,46 \text{ a}$	$0,07 \pm 0,02 \text{ ab}$	$0,21 \pm 0,009 \text{ a}$
LA	$0,40 \pm 0,03 \text{ b}$	$0,71 \pm 0,13 \text{ a}$	$2,02 \pm 0,36 \text{ ab}$	$1,60 \pm 0,17 \text{ bc}$	$1,92 \pm 0,13 \text{ bc}$	$1,89 \pm 0,39 \text{ ab}$	$0,05 \pm 0,01 \text{ ab}$	$0,06 \pm 0,01 \text{ ab}$
AZ	$0,44 \pm 0,06 \text{ b}$	$0,57 \pm 0,07 \text{ ab}$	$3,13 \pm 0,23 \text{ ab}$	$3,35 \pm 0,28 \text{ ab}$	$1,49 \pm 0,14 \text{ cd}$	$1,45 \pm 0,20 \text{ ab}$	$0,04 \pm 0,01 \text{ b}$	$0,07 \pm 0,02 \text{ ab}$
QU	$0,27 \pm 0,03 \text{ b}$	$0,34 \pm 0,08 \text{ abc}$	$3,00 \pm 0,96 \text{ ab}$	$2,90 \pm 0,63 \text{ ab}$	$1,06 \pm 0,07 \text{ cd}$	$0,93 \pm 0,30 \text{ ab}$	$0,02 \pm 0,004 \text{ b}$	$0,02 \pm 0,008 \text{ bc}$
TI	$0,47 \pm 0,16 \text{ b}$	$0,12 \pm 0,03 \text{ c}$	$3,71 \pm 1,00 \text{ a}$	$3,11 \pm 0,67 \text{ ab}$	$1,17 \pm 0,27 \text{ cd}$	$0,24 \pm 0,12 \text{ b}$	$0,04 \pm 0,01 \text{ b}$	$0,04 \pm 0,01 \text{ bc}$
MA	$0,24 \pm 0,04 \text{ b}$	$0,14 \pm 0,01 \text{ c}$	$3,81 \pm 0,78 \text{ a}$	$3,29 \pm 0,35 \text{ ab}$	$0,79 \pm 0,10 \text{ d}$	$0,24 \pm 0,08 \text{ b}$	$0,07 \pm 0,01 \text{ ab}$	$0,09 \pm 0,01 \text{ ab}$
Intervalo Normal*	1-1,7		0,05-0,2		5-10		0,02-0,04	
Intervalo Fitotóxico**	3-10		5-700		—		20	

\* Kabata-Pendias y Pendias (1992) (Tl según Adriano, 1986). \*\* Chaney (1989) (Tl, Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

dia de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cabrera *et al.*, 1999), lo que explica los aumentos registrados en los árboles afectados. Las concentraciones alcanzadas fueron muy superiores al intervalo considerado normal en plantas (hasta  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabla 4). Las concentraciones medias estuvieron por debajo del intervalo de fitotoxicidad, pero en algunos ejemplares se superaron los  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ , límite inferior del intervalo.

Las plantas superiores suelen tolerar concentraciones relativamente altas de Cd (Chaney, 1989). En el caso concreto del álamo, Djingova *et al.* (1995) registraron un máximo de  $31,2 \text{ mg kg}^{-1}$  en hojas de otoño (*P. nigra*). En suelos fuertemente contaminados con Cd se han llegado a registrar concentraciones superiores a  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  (*P. trichocarpa* X *P. deltoides*; Robinson *et al.*, 2000). Es posible que las concentraciones registradas en este estudio no hayan resultado tóxicas para el álamo blanco, pero sí podrían resultar problemáticas para otros componentes de la red trófica (insectos, ciertos herbívoros).

El Plomo, junto con el As, fue uno de los elementos más abundantes del vertido (hasta  $9.500 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cabrera *et al.*, 1999). No obstante, los árboles afectados no alcanzaron concentraciones más altas que los de Gerena, donde, curiosamente, se alcanzaron los valores máximos en rama y de los más altos en hoja, con diferencias significativas en ocasiones (Tabla 4). Como en el caso del As, la contaminación residual por Pb detectada en Gerena deriva de antiguas actividades mineras río arriba, centradas en la explotación de yacimientos piríticos ricos en As y Pb.

Las concentraciones medias de Pb fueron más bajas que las normales en plantas:  $5\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabla 4). El Pb es un elemento que suele ser poco disponible en el suelo, acumulándose en la raíz gran parte de fracción absorbida (bajo transporte hacia los órganos superiores: Kabata-Pendias y Pendias, 1992). No obstante, Djingova *et al.* (1995) han llegado a detectar concentraciones de hasta  $21,30 \text{ mg kg}^{-1}$  en hojas otoñales de *Populus nigra*, con valores extremos de  $91 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$  en las cercanías de fundiciones de Pb y Zn (Djingova *et al.*, 1999).

En nuestro caso, no se han registrado concentraciones puntuales altas, ni siquiera en otoño (máximo de  $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$  en las hojas de un árbol de Lagares; datos no presentados), época en que las concentraciones de Pb fueron más altas en los tejidos vegetales. Aunque se conoce relativamente poco sobre la fitotoxicidad del Pb, no parece que los niveles alcanzados sean fitotóxicos (especialmente los de primavera) ni siquiera tó-

xicos para posibles consumidores, salvo casos extremos de especies poco tolerantes (la barrera de toxicidad animal se cifra en unos  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Chaney, 1989).

Otro elemento cuya concentración resultó muy alta en el vertido fue el Tl (hasta  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Cabrera *et al.*, 1999), aspecto importante dado que su acumulación en tejidos animales y vegetales puede ser tóxica. Sin embargo, su presencia en ésta, y otras especies vegetales de la zona afectada (Madejón *et al.*, 2001a, 2002), ha sido notablemente baja. Autores como Vidal *et al.* (1999) comprobaron que la movilidad del elemento en los lodos y suelos afectados era muy baja, lo que podría explicar la baja concentración detectada en la mayoría de las especies analizadas, incluido el álamo, a pesar de la facilidad con es absorbido por las plantas cuando está disponible. Bajo determinadas circunstancias, algunas especies acumulan cantidades de Tl próximas a los  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Las concentraciones en hoja y rama fueron bajas en general (Tabla 4), dentro del intervalo normal de plantas:  $0,02\text{-}0,04 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabla 4). Sólo en los suelos ácidos de Soberbina (SO: hojas y ramas) y en Las Doblas (DO: ramas) se registraron concentraciones comparativamente altas de Tl, aunque siempre muy por debajo del límite de fitotoxicidad establecido en unos  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tabla 4). Las concentraciones registradas también estuvieron muy por debajo del límite máximo de  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$  propuesto por Makridis y Amberger (1996) para la red trófica. No obstante, es necesario continuar monitorizando este elemento, por si aumentase su disponibilidad en el suelo a más largo plazo.

## Conclusiones

Dos años después del accidente minero de Aznalcóllar, los suelos del cauce del Guadiamar (donde se asientan los árboles de álamo blanco estudiados) siguen teniendo cantidades importantes de lodo residual, debido posiblemente a la mayor dificultad que plantea la limpieza de este tipo de enclaves. Sin embargo, los niveles de nutrientes esenciales en la planta no fueron sensiblemente afectados por las elevadas concentraciones de elementos traza que generó la presencia de lodos. El S, uno de los componentes principales del vertido, alcanzó concentraciones altas en las hojas de los árboles afectados, pero nunca excesivas. Sólo el P presentó concentraciones comparativamente bajas, hecho atribuido, en principio, al carácter calcáreo (o are-

noso y ácido, como los del punto SO) de la mayoría de los suelos de la cuenca, más que a la presencia de elementos traza.

De los micronutrientes Cu, Fe, Mn y Zn, sólo el Zn alcanzó concentraciones altas, superiores en ocasiones al intervalo de fitotoxicidad establecido para este elemento. Por el contrario, las concentraciones de los elementos As, Cd, Pb y Tl, más tóxicos en potencia, se mantuvieron por debajo de los límites de fitotoxicidad correspondientes, situándose en general dentro de los intervalos considerados normales en plantas superiores. En conjunto, los resultados obtenidos parecen indicar que los niveles de elementos traza encontrados en hojas y ramas no son problemáticas para el álamo blanco, aunque su monitorización debe continuar a más largo plazo.

## Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado dentro del marco del Programa de Investigación del Corredor Verde (PICOVER) y financiado por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. La determinación de elementos traza en la planta fue realizada en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada (Dr. O. Cazalla). Mi agradecimiento al Dr. J.M. Murillo por la revisión del artículo, A «Chona», M.C. Grande y J.M. Alegre por la ayuda prestada.

## Referencias bibliográficas

- ADRIANO D.C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag, New York, 533 pp.
- ALASTUEY A., GARCÍA-SÁNCHEZ A., LÓPEZ F., QUEROL X., 1999. Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcóllar spill, South-west Spain. *Sci. Total Environ.* 242, 41-55.
- AYORA C., BARETTINO D., CARRERA J., MANZANO M., MEDIAVILLA C., 2001. Las aguas y los suelos tras el accidente de Aznalcóllar. *Boletín Geológico y Minero* 112 (número especial): 1-294 pp.
- BARGAGLI R., 1998. Trace Elements in Terrestrial Plants: An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer-Verlag, Berlin, 324 pp.
- BÖHN P., WOLTERBEEK H., VERBURG T., MUSÍLEK L., 1998. The use of tree bark for environmental pollution monitoring in the Czech Republic. *Environ. Poll.* 102, 243-250.
- BOWEN H.J.M., 1979. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London, 333 pp.
- CABRERA F., CLEMENTE L., CORDÓN R., HURTADO M.D., LÓPEZ R., MADEJÓN P., MARAÑÓN T., MORENO F., MURILLO J.M., NAGEL I., 2003. Heavy metals pollution in soils of the Guadiamar River Valley. En: Integrated Assessment and Management of the Ecosystems Affected by the Aznalcóllar Mining Spill (SW, Spain). Del Valls A, Blasco J, editors. IOC/ICAM/UNESCO, Technical Report (en prensa).
- CABRERA F., 2000. La contaminación por metales pesados en el Valle del Guadiamar tras el vertido de Aznalcóllar. *Retema* 74, 37-48.
- CABRERA F., CLEMENTE L., DÍAZ BARRIENTOS E., LÓPEZ R., MURILLO J.M., 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiamar toxic flood. *Sci. Total Environ.* 242, 117-129.
- CHANEY R.L., 1989. Toxic element accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food-chains. En: Inorganic Contaminants in the Vadose Zone. Bar-Yosef, B., Barrow, N.J., Goldshmid, J., eds. Springer-Verlag, Berlin, pp.140-158.
- CMA (Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía), 2001. Corredor Verde del Guadiamar. Abril 1998-Abril 2001. Secretaría General Técnica, Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía, Sevilla, 70 pp.
- DEMOLÓN A., LEROUX D., 1952. Guide pour l'Etude Experimental des Sols. Gautiers Villars, París. 251 pp.
- DJINGOVA R., WAGNER G., PESHEV D., 1995. Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica' as a biomonitor. *Sci. Total Environ.* 172, 151-158.
- DJINGOVA R., WAGNER G., KULEFF I., PESHEV D., 1996. Investigations on the time-dependant variations in metal concentration in the leaves of *Populus nigra* 'Italica'. *Environ. Pollut.* 184, 197-202.
- DJINGOVA R., WAGNER G., KULEFF I., 1999. Screening of heavy metal pollution in Bulgaria using *Populus nigra* 'Italica'. *Sci. Total Environ.* 234, 175-184.
- GALÁN E., GONZÁLEZ I., FERNÁNDEZ-CALIANI J.C., 2002. Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. *Sci. Total Environ.* 286, 167-179.
- GEE G.W., BAUDER J.W., 1979. Particle-size analysis hydrometer: a simplified method for routine textural analysis and a sensitive test of measurement parameters. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 1004-1007.
- GRATTON W.S., NKONGOLO K.K., SPIERS G.A., 2000. Heavy metal accumulation in soil and Jack pine (*Pinus banksiana*) needles in sudbury, Ontario, Canada. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 550-557.
- GRIEPINK B., MUNTAU H., 1987. The certification of the contents (mass fractions) of arsenic, cadmium, copper, lead, selenium and zinc in a sea lettuce (*Ulva lactuca*). CRM no. 279. BCR Information (reference materials), Report no. EUR 11185 EN, CEC, Brussels.
- GRIEPINK B., MUNTAU H., 1988. The certification of the contents (mass fractions) of As, B, Cd, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Zn in rye grass CRM 281. BCR Information (reference materials), Report no. EUR 11839 EN, CEC, Brussels.

- GRIMALT J.O., MACPHERSON E., eds., 1999. The Environmental impact of the mine tailing accident in Aznalcóllar (Volumen especial). *Sci. Total Environ.* 242, 1-337 pp.
- GUPTA U.C., GUPTA S.C., 1998. Trace element toxicity relationships to crop production and livestock and human health: implications for management. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29, 1491-1522.
- ITGE (INSTITUTO TECNOLÓGICO GEOMINERO DE ESPAÑA), 1998. Contribución al establecimiento del fondo geoquímico previo a la rotura de la balsa minera de Aznalcóllar, en el aluvial del río Guadiamar (Sector Aznalcóllar-Entremuros). ITGE, Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 31 pp.
- JE-MP (JUNTA DE EXTREMADURA-MUNDI PRENSA), 1992. Interpretación de Análisis de Suelo, Foliar y Agua de Riego. Consejo de Abonado (Normas Básicas). Coedición de la Consejería de Agricultura y Comercio de la Junta de Extremadura y Ed. Mundi-Prensa. Madrid, 280 pp.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1992. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. 365 pp.
- KOZLOV M.V., HAUKIOJA E., BAKHTIAROV A.V., STROGANOV D.N., 1995. Heavy metals in birch leaves around a nickel-copper smelter at Monchegorsk, North-western Russia. *Environ. Pollut.* 90, 291-299.
- MACPHERSON E., FERRER M., GRIMALT J., 2001. El accidente de las minas de Aznalcóllar. *Investigación y Ciencia.* Octubre 2001, 24-35.
- MADEJÓN P., MURILLO J.M., MARAÑÓN T., CABRERA F., LÓPEZ R., 2001a. Elementos traça en gramíneas afectadas por el vertido tóxico de las minas de Aznalcóllar. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.* 16, 429-446.
- MADEJÓN P., MARAÑÓN T., MURILLO J.M., CABRERA F., LÓPEZ R., ROBINSON B., 2001b *Populus alba* L. as a biological heavy metal indicator in the Guadiamar riparian forest affected by the spill. 11<sup>th</sup> Annual Meeting SETAC Europe, Madrid. Abstracts, p. 241 (W/MF182).
- MADEJÓN P., MURILLO J.M., MARAÑÓN T., CABRERA F., LÓPEZ R., 2002. Bioaccumulation of As, Cd, Cu, Fe and Pb in wild grasses affected by the Aznalcóllar mine spill (SW Spain). *Sci. Total Environ.* 290, 105-120.
- MADEJÓN P., MARAÑÓN T., MURILLO J.M., CABRERA F., 2003. Evolution of arsenic, lead, iron and manganese in evergreen trees affected by the Aznalcóllar mine spill. En: *Integrated Assessment and Management of the Ecosystems Affected by the Aznalcóllar Mining Spill (SW, Spain)*. Del Valls, T.A., Blasco, J., eds.. UNESCO Publication (en prensa).
- MAKRIDIS Ch., AMBERGER A., 1996. Thallium concentration in soils and crops and critical values with respect to food chain. En: *Fertilizers and Environment*. Rodríguez-Barrueco, C., ed. Kluwer, Dordrecht, pp. 443-448.
- MURILLO J.M., MARAÑÓN T., CABRERA F., LÓPEZ R., 1999. Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guadiamar spill. *Sci. Total Environ.* 242, 281-292.
- PUNSHON T., 2001. Tree crops. En: *Metals in the Environment. Analysis by Biodiversity*. Prasad, M.N.V., ed. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 321-351.
- REIMANN C., CARITAT P., 1998. Chemical Elements in the Environment. Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. Springer-Verlag, Berlin, 398 pp.
- REIMANN C., KOLLER F., KASHULINA G., NISKA-VAARA H., ENGLMAIER, P., 2001. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. *Environ. Pollut.* 115, 239-252.
- REUTER D.J., ROBINSON J.B., 1997. *Plant Analysis. An Interpretation Manual*. CSIRO Publishing, Collingwood, Australia, 572 pp.
- ROBINSON B., MILLS T. M., PETIT D., FUNG L. E., GREEN F. S., CLOTHIER, B. E., 2000. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation. *Plant Soil* 227, 301-306.
- ROSS S.M., 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. En: *Toxic Metals in Soil-Plant System*. Ross, S.M., ed. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp 3-25.
- RUIZ DE LA TORRE J., 2001. Árboles y Arbustos de la España Peninsular. Coedición de la fundación del Conde del Valle de Salazar y Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, 512 pp.
- SAWIDIS T., MARNASIDIS A., ZACHARIADIS G., STRATIS J., 1995. A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki City (Greece) using trees as biological indicators. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 28, 118-124.
- SPSS, 1999. SPSS para Windows. ©SPSS Inc., (1989-1999), Headquarters, Illinois, USA.
- STRATIS J.A., ZACHARIADIS G., SIMEONOV V., MANDJUKOVL P., SAWIDIS T., 1996. Chemometrical classification of biomonitoring analytical data for heavy metals. Part I. Tress (leaves) as bioindicators. *Toxicol. Environ. Chem.* 54, 29-37.
- VIDAL M., LÓPEZ-SÁNCHEZ J.F., SASTRE J., JIMENEZ G., DAGNAC T., RUBIO R., RAURET G., 1999. Prediction of the impact of the Aznalcóllar toxic spill on the trace element contamination of agricultural soils. *Sci. Total Environ.* 242, 131-148.
- WAGNER G. 1993. Large-scale screening of heavy metals burdens in higher plants. En: Markert, B. (ed), *Plants as Biomonitors*. Weinheim, VCH, 425-434.