

Dentro de la gran diversidad de agentes contaminantes, en esta Normativa se van a establecer dos grupos con propiedades y casuísticas muy diferentes: los elementos traza y los compuestos orgánicos.

### 3.1.- ELEMENTOS TRAZA

#### 3.1.1.- **Conceptos**

Los *elementos traza* son elementos que están normalmente presentes en relativamente bajas concentraciones en suelos o plantas. Pueden ser o no esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y el hombre. *Micronutrientes* y *metales pesados* son dos términos que a veces se usan para describir categorías de elementos traza, y no se deben usar en sustitución de estos últimos porque *los micronutrientes* implican siempre que los elementos son necesarios para el organismo y muchos *elementos traza* no son micronutrientes, y respecto a los *metales pesados*, sólo se consideran aquellos con peso atómico mayor que el hierro (55.8 g/mol), o con una densidad mayor que 5.0 g/cm<sup>3</sup> y ésto

excluiría a muchos elementos traza (Peierzynski et al., 1994). Otros términos que se pueden incluir como elementos traza son metales traza, microelementos, elementos menores, trazas inorgánicas, etc.

Las altas concentraciones de ciertos elementos, normalmente minoritarios, que se presentan en un suelo pueden ser por causas naturales (por ejemplo, los suelos desarrollados sobre serpentinas, con altos contenidos en elementos como Cr, Ni, Cu y Mn). Los metales pesados son muy estables en el suelo y en el proceso natural de transformación de las rocas para originar a los suelos suelen concentrarse, pero, en general, sin rebasar los umbrales de toxicidad y además los metales pesados presentes en las rocas se encuentran bajo formas muy poco asimilables para los organismos. Sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas en suelos son las derivadas de las acciones antrópicas.

Las rocas ígneas ultrabásicas (como las peridotitas) presentan los más altos contenidos en metales pesados, seguidas de las ígneas básicas (como los gabros y basaltos). Las menores concentraciones se encuentran en las rocas ígneas ácidas (como el granito) y en las sedimentarias (areniscas y calizas). Los porcentajes más altos se dan para el Cr, Mn y Ni, mientras que el Co, Cu, Zn y Pb se presentan en menores cantidades, siendo mínimos los contenidos de As, Cd y Hg.

En los suelos, los elementos traza más abundantes son el Cr, Zn, Ni y Pb (1-1.500 mg/kg). En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu y As (0,1-250 mg/kg) y con mínimos porcentajes el Cd y Hg (0,01-2 mg/kg), según Bowen (1979). Normalmente se encuentran en solución como cationes  $\text{Cd}_2^+$ ,  $\text{Co}_2^+$ ,  $\text{Cr}_3^+$ ,  $\text{Cu}_2^+$ ,  $\text{Hg}_2^+$ ,  $\text{Ni}_2^+$ ,  $\text{Pb}_2^+$  y  $\text{Zn}_2^+$ , o como oxianiones  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^-$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$ .

Los elementos traza podemos dividirlos en dos grupos según su actividad biológica:

- i) Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. En general, pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- ii) Elementos sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Ba, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb y Tl.

Las actividades humanas han ejercido un efecto considerable en la concentración y movilidad de los metales en suelos. Las causas de contaminación por elementos traza en suelos son diversas:

i) Actividades agrícolas. El riego y la aplicación de fertilizantes inorgánicos, estiércol, enmiendas calizas y, sobre todo, lodos residuales de depuradoras, produce un incremento de la concentración de metales pesados en los suelos.

ii) Actividades de minería y fundición. El proceso de minería implica la extracción de las menas, el procesado preliminar, la evacuación de los residuos y transporte de los productos semiprocesados. Todas estas operaciones pueden producir una contaminación de metales que repercute en el aire, aguas y suelos de la región. El polvo originado puede ser depositado en los suelos a muchos kilómetros de distancia. En áreas mineras, las capas superiores de suelos presentan concentraciones elevadas de cobre, níquel, arsénico, selenio, hierro y cadmio, dependiendo lógicamente del tipo de mineralización explotada.

iii) Generación de electricidad. La combustión de carbón es una de las principales fuentes de deposición de metales en suelos. Las centrales térmicas de combustión de petróleo pueden ser fuentes de plomo, níquel y vanadio.

iv) Actividades industriales. Las mayores fuentes industriales de contaminación por metales incluyen fábricas de hierro y acero que emiten metales asociados con las menas de hierro y níquel. Las fábricas de baterías pueden emitir cantidades considerables de plomo. Las áreas altamente industrializadas incluyen arsénico, cadmio, cromo, hierro, níquel, plomo, zinc y mercurio.

v) Residuos domésticos. Aproximadamente el 10% de la basura está compuesta por metales. Uno de los problemas más serios de las sociedades modernas es como deshacerse de este volumen de basuras. Las dos alternativas usuales son enterrar o incinerar. El enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar algunos de los metales volátiles.

### 3.1.2.- Evaluación de la contaminación por elementos traza

Las cantidades totales presentes en un suelo constituye un medida poco representativa de la posible toxicidad de un metal. Resulta fundamental conocer la forma química bajo la que se presenta, es decir la especiación, pues la toxicidad de un elemento es muy distinta dependiendo de su presentación, que va a regular no sólo su disponibilidad (según se encuentre disuelto, adsorbido, ligado o precipitado) sino que también el grado de toxicidad.

No obstante, por su facilidad de medida y reproductibilidad, en los estudios de contaminación se utilizan, muy frecuentemente, los valores totales para definir los umbrales de contaminación.

Pero, para mayor complejidad, la toxicidad de un agente contaminante no sólo va a depender de sí mismo sino que las características del suelo donde se encuentre van a ser decisivas.

La sensibilidad de los suelos a la agresión de los agentes contaminantes va a ser muy distinta dependiendo de una serie de características edáficas.

i) pH. Es un factor esencial. La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a ser más móviles a pH alcalino.

ii) Textura. La arcilla tiende a adsorber a los metales pesados, que pueden quedar retenidos en la superficie o en posiciones de cambio. Por el contrario los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación de los metales pesados, los cuales pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos.

iii) Mineralogía de las arcillas. Cada especie mineral tiene unos determinados valores de superficie específica y descompensación eléctrica. Ambas características son las responsables del poder sorcitivo de estos minerales. La capacidad de cambio de cationes es mínima para los minerales del grupo de la caolinita, baja para las micas, alta para las esmectitas y máxima para las vermiculitas.

iv) Materia Orgánica. Reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Los metales una vez que forman complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, como el Cu, que pueden quedar en posición no disponible para las plantas. Por eso algunas plantas en los suelos ricos en materia orgánica presentan carencia de ciertos elementos (como el Cu). El Pb y el Zn forman quelatos solubles muy estables.

La complejación por la materia orgánica del suelo es una de los procesos que gobierna la solubilidad y la bioasimilación de metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo.

La estabilidad de los complejos tiende a seguir la siguiente secuencia:



v) Capacidad de cambio. Es función del contenido de arcilla y, sobre todo, de la materia orgánica. En general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo para fijar metales. El poder sorcitivo para los distintos metales pesados depende de su valencia y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, menos fuertemente quedan retenidos.

vi) Condiciones redox. El potencial de oxidación-reducción es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas Eh-pH se utilizan para mostrar la estabilidad de compuestos metálicos y proporciona un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un de cambio en las condiciones ambientales.

Muy ilustrativa es la tabla que Plant y Raiswell (1983) han desarrollado sobre la movilidad de los metales pesados y elementos asociados en función de las condiciones de pH y Eh (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.- Movilidad relativa de los metales pesados según el Eh y pH del suelo.**

Movilidad	Oxidante	Acido	Neutro y alcalino	Reductor
Alta	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
Media	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baja	Pb	Pb	Pb	
Muy baja	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

vii) Oxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Juegan un importante papel en la retención de los metales pesados. Tienen una alta capacidad de fijar a los metales e inmovilizarlos. Además, estos compuestos se presentan finamente diseminados en la masa del suelo por lo que son muy activos. Los suelos con altos contenidos de Fe y Mn tienen una gran capacidad para adsorber metales divalentes, especialmente Cu, Pb y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo y Ni.

viii) Carbonatos. La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos valores de pH, y en estas condiciones tienden a precipitar los metales pesados. El Cd y otros metales presentan una marcada tendencia a quedar adsorbido por los carbonatos.

ix) Salinidad. El aumento en salinidad puede incrementar la movilización de metales pesados y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes asociados con las sales (Na, K) pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En segundo lugar, los aniones cloruro pueden formar complejos solubles estables con metales pesados tales como Cd, Zn y Hg. Por otra parte, normalmente, las sales tienden a dar pH alcalinos.

En definitiva, según la forma en la que se encuentre el metal retenido en el suelo, así será la disponibilidad relativa por las plantas y por tanto la incorporación en los organismos (Tabla 3.2).

**Tabla 3.2.- Disponibilidad relativa de los metales retenidos en el suelo por las plantas.**

<b>Forma de retención en el suelo</b>	<b>Disponibilidad relativa</b>
Iones en solución del suelo	Fácilmente disponible
Ión en complejo de cambio	Relativamente disponibles, pues estos metales, por su pequeño tamaño y altas cargas, quedan fuertemente adsorbidos
Metales quelados por compuestos orgánicos	Menos disponibles
Metal precipitado o coprecipitado	Disponible sólo si ocurre alguna alteración química
Incorporado a la matriz biológica	Disponible después de la descomposición
Metal en la estructura mineral	Disponible sólo después de la meteorización

En general se considera que la movilidad de los metales pesados es muy baja, quedando acumulados en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes subsuperficiales en muy pequeñas cantidades. Es por ello que la presencia de altas concentraciones en el horizonte superficial seguida de un drástico decrecimiento a los pocos centímetros de profundidad es un buen criterio de diagnóstico de contaminación antrópica.

Otro aspecto importante para evaluar la posible peligrosidad es la capacidad de las plantas para absorber determinadas cantidades de metales pesados y otros elementos asociados. Klocke et al (1994) definen el coeficiente de transferencia como la concentración de un determinado metal en el tejido de las plantas frente a la concentración de este metal en el suelo. Este índice es máximo para el Cd, Tl, Zn, Se y Cu; al Ni le corresponde un valor medio mientras que los mínimos son para el Co, Cr, Hg, Pb, As, Se y Sn.

### 3.1.3.- Umbrales de contaminación

Para definir los umbrales de toxicidad para los distintos contaminantes, un primer paso, muy útil, es calcular los valores normales que presentan los suelos naturales, no contaminados. A partir de este fondo geoquímico se puede establecer los umbrales mínimos que pueden representar contaminación y definir los niveles de toxicidad. Estos niveles han de ser contrastados con estudios sobre las repercusiones en vegetales y animales.

Para el reconocimiento de la contaminación se utilizan los "niveles de referencia" que conllevan sistemas de alerta, vigilancia y control. Por encima de estas guías se encuentran los "niveles de intervención" que obligan ya a tomar medidas correctoras.

La toxicidad de un suelo debida a los metales pesados y elementos asociados es una consecuencia directa de sus concentraciones en las fases bioasimilables; es decir, la solución del suelo y las formas adsorbidas. Esta fracción asimilable se equipara a la extraída por DTPA o por EDTA y a ella se deberían referir los diferentes niveles de toxicidad. Pero como ya se ha indicado debido a las dificultades de extracción, las normativas prefieren evaluar la cantidad total de elemento tóxico presente. Se supone que existe un equilibrio entre la fase soluble y la cantidad total presente (Lindsay, 1979, calcula que al menos el 10% del total se encuentra en fase soluble). Pero en esta correspondencia intervienen numerosos factores tanto del elemento tóxico en sí como de las características del propio suelo (conceptos ya expuestos anteriormente). Por ejemplo, para una misma concentración de elementos tóxicos en un suelo, la concentración de la fase asimilable será mucho más elevada para un suelo ácido que para uno neutro o alcalino.

Sería correcto indicar que la concentración en la fase asimilable es una medida directa de la peligrosidad real o presente, mientras que la concentración total es válida para evaluar la peligrosidad potencial o futura y solo representa de una manera indirecta y aproximada de la toxicidad actual de un suelo.

No obstante, de todo lo ya anteriormente expuesto, y teniendo en cuenta la gran variedad de suelos encontrados en la Comunidad Andaluza (capítulo 2) se deduce que para cada agente contaminante un sólo valor no puede representar el

nivel de toxicidad válido para todos los tipos de suelos, para todos los cultivos y para todos los diferentes usos. Reconociendo estas dificultades ***se establece esta normativa como una primera aproximación para control de la contaminación del suelo en Andalucía.***

En esta normativa se proponen valores para los distintos niveles de contaminación, utilizando como base los resultados de un extensa revisión bibliográfica sobre los umbrales de toxicidad definidos en las normativas actuales de diferentes países, extrapolando a la Comunidad Andaluza teniendo en cuenta una serie de factores:

- i) características de los suelos andaluces y sus propiedades,*
- ii) los resultados experimentales obtenidos en los suelos afectados por los vertidos tóxicos en la cuenca de los ríos Agrio y Guadiamar,*
- iii) haciendo simulaciones de equilibrios químicos.*

Es evidente que el tipo de utilización del suelo encierra distinto grado de peligrosidad para los posibles elementos tóxicos presentes en él. La situación será crítica en los jardines en los que los niños juegan con la tierra y las plantas y será mínima para los suelos de las áreas industriales. En esta normativa se han considerado tres tipos básicos de usos del suelo: agricultura, parques y zonas forestales, y áreas industriales.

Para los suelos de uso agrícola se establecen tres niveles y se diferencian los suelos ácidos de los neutros/alcalinos:

### ***1. Nivel de referencia.***

Representa el máximo valor admisible para los suelos no contaminados. Normalmente se calcula por el percentil del 90 de los valores correspondientes a los suelos naturales, no contaminados. Indica que el 90% de los suelos presentan valores inferiores a él. Para este umbral se debe conocer el pH del suelo y el contenido total de As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Tl y Zn.

### ***2. Nivel de investigación.***

En este nivel los suelos se encuentran contaminados y se proponen una serie de determinaciones para evaluar la posible toxicidad de la contaminación. Se establecen dos niveles de peligrosidad.

#### ***2.1. Nivel de investigación recomendable.***

Es el nivel de alerta a partir del cual se sospecha que puede existir una contaminación peligrosa. A este nivel se recomienda realizar una serie de



determinaciones para precisar la posible toxicidad de la contaminación (además de las determinaciones reguladas en el nivel anterior):

- Parámetros del suelo: textura, contenidos en materia orgánica, carbonatos y óxi-hidróxidos de Fe libre.

- Elementos traza. Se recomienda determinar el contenido de metales solubles en agua y extraíbles por EDTA.

## 2.2. Nivel de Investigación obligatoria.

Se supone que a partir de este umbral el suelo se encuentra contaminado y se establece la obligatoriedad de investigar adecuadamente esta contaminación.

Se han de realizar con carácter obligatorio todas las determinaciones referidas en el umbral anterior. Además se recomienda la extracción secuencial propuesta por Tessier (et al., 1979).

## 3. Nivel de intervención.

Se admite que el suelo se encuentra contaminado a niveles peligrosos y es procedimiento urgente su remediación.

Para los suelos de los parques y zonas forestales y para las áreas industriales se establece un sólo umbral, el nivel de intervención, con valores únicos, sin tener en cuenta el pH.

### 3.1.3.1.- Arsénico

El arsénico es de todos los elementos trazas que no son metales pesados al que se le ha prestado mayor atención en los estudios de contaminación, debido a su extrema toxicidad. Se presenta bajo una gran diversidad de compuestos con grados de toxicidad muy variables. Afortunadamente, sus formas más tóxicas son muy poco frecuentes en los suelos. Es un elemento esencial para el desarrollo de algunos organismos (p.e. el hombre) y promueve el crecimiento en ciertos animales.

La movilidad del arsénico en los suelos es mínima. La concentración de arsénico disuelto disminuye en condiciones reductoras. En medios oxidantes, el  $\text{AsO}_4^{3-}$  es un anión debilmente soluble con comportamiento de ácido débil que tiende a ser ligando de unión y formar sales insolubles (Bohn et al., 1985).

A diferencia de la mayoría de los metales pesados las variaciones de pH afectan poco su solubilidad. Su disponibilidad disminuye al aumentar los oxihidróxidos de Fe y Al.

Las concentraciones altas de As en el medio ambiente se deben a la presencia de sulfuros y sulfoarseniuros, principalmente arsenopirita. En los

suelos se encuentra como  $\text{As}^{5+}$  y  $\text{As}^{3+}$ , éste último es más tóxico que el primero. El estado de oxidación está influenciado por la materia orgánica y los óxidos de Fe y Al.

El As puede sufrir metilación por los microorganismos del suelo formando compuestos volátiles, como el  $\text{CH}_3\text{As}$ , y constituyendo una importante vía de eliminación del As. La intensidad de la metilación depende de determinados parámetros del suelo: temperatura, potencial redox y pH.

En suelos arenosos el As es cinco veces más biodisponible que en los arcillosos (O'Neill, 1995). Aunque no existe una buena correlación entre el contenido de As en las plantas y el de los suelos se citan valores de 3 mg/kg en plantas desarrolladas en suelos que contenían 20 mg/kg; para suelos de minas con valores de 35-108 mg/kg las plantas contenían de 0,8-21 mg/kg.

Se presenta en muy bajos contenidos en los materiales originales que dan origen a los suelos. De 1 a 2 mg/kg es el contenido más representativo para las rocas. Las pizarras y algunos tipos de arcillas pueden presentar contenidos sensiblemente más altos.

En los suelos naturales, no contaminados, valores muy frecuentes son de 2 a 5 mg/kg. Los niveles de referencia, a partir de los cuales se sospecha la presencia de contaminación, se sitúan entre 10 y 30 mg/kg en la mayoría de los países (Tabla 3.3). Los niveles de intervención, a partir de los cuales se admite que el suelo se encuentra peligrosamente contaminado y es necesario un tratamiento adecuado, oscilan entre 20-300 mg/kg; reservándose el espacio entre 20-50 mg/kg para los suelos de cultivo y de 50-300 para las situaciones menos peligrosas representadas por las áreas residenciales, comerciales e industriales.

En la tabla 3.3 se observa que hay bastante disparidad entre los distintos umbrales establecidos. La diversidad de los suelos y sus propiedades son los principales responsables de esta variedad, pero también la ausencia de una casuística amplia ha impedido la deseable unificación de criterios.

Los umbrales que se proponen en esta normativa para este contaminante se indican en la tabla 3.4. Dado el poco efecto que tiene el pH sobre el comportamiento de este elemento se definen los mismos valores para los suelos ácidos y los neutros/alcalinos.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 10 mg/kg para el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) hasta 29 mg/kg para la normativa holandesa recientemente revisada (NMHPPE, 1994). El límite inferior de 10 mg/kg parece demasiado bajo si se considera que: este es el valor medio para los suelos

naturales, no contaminados, según Alloway (1995); 9,2 es el valor medio de los suelos de China (Chen et al., 1991); 13 es el valor medio representativo para las rocas metamórficas (Azcue, 1993) y para las arcillas (Alloway, 1995). Por todo ello, se propone 20 mg/kg como valor límite para este umbral.

\* 3. Nivel de intervención. Los valores en el ámbito europeo se sitúan entre los 20 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y Alemania (Kloke, 1980) y los 50 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Si se revisan los valores de otras normativas reproducidos en la tabla 3.3, parece que la cifra de 50 mg/kg es válida para definir este umbral.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.3.

\* Para suelos de **parques naturales** y **zonas forestales** el nivel de intervención se eleva a 100 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se fija el nivel de intervención en 300 mg/kg, valor que está de acuerdo con la normativa de Bélgica (Adriano et al., 1997).

**Tabla 3.3. -Valores característicos para el arsénico.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

16 ng/m <sup>3</sup>	aire en la UE (Bowen, 1979)
0,5-3 µg/L	aguas de riego (Azcue, 1993; O'Neill, 1995)
25 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,02-7	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993; O'Neill, 1995)
0,05-0,06	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , valor de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,1mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,1	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,1-20	suelos naturales (O'Neill, 1995)
0,1-25	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,2 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,2-10	peces (Azcue, 1993)
0,7	límite de detección de ICP-MS
0,8	suelos, extracto con HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Ordonance OSOL, 1986)
1	rocas calizas y areniscas (Azcue, 1993)
1-900	arcillas y pizarras, rango de valores (Alloway, 1995)
1,5	rocas ígneas (Azcue, 1993)
1,5	corteza terrestre (Alloway, 1995)
1,5	mamíferos (Azcue, 1993)
1-25	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
1-50	suelos naturales, rango (Alloway, 1968)
2	suelos naturales arenosos en Polonia (Dudka y Markert, 1992)
2 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
2	rocas ígneas (Alloway, 1995)
2-20	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
2-52	compost (Alloway, 1995)
2-1.200	fertilizantes (Alloway, 1995)
2,6	suelos naturales en Polonia (Dudka y Markert, 1992)
3	límite de detección para fluorescencia de rayos X
3-25	estiércol (Alloway, 1995)
3-30	lodos (Alloway, 1995)
4,6	suelos naturales limosos en Polonia (Dudka y Markert, 1992)
5	suelos naturales (Alloway, 1968)
5	suelos en RU (Barth y Hermite, 1987)
5	suelos, en Canadá (ICEQC, 1991)
5,2	suelos naturales en USA (Schacklette y Boerngen, 1984)
5-20	vegetales, nivel tóxico (McNichol y Beckett, 1985; Kabata Pendias y Pendias, 1992)
6	suelos (Azcue, 1993)
9	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
9,2	suelos naturales en China (Chen et al., 1991)
10	suelos, nivel máximo "trigger" para jardines en RU (ICRCL, 1987)
10	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
10	suelos naturales (Alloway, 1995)
10 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH <sup>37</sup> , máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
10	lodos, contenido máximo en Bélgica, Holanda y Noruega (O'Neill, 1995)
13	rocas metamórficas (Azcue, 1993)

13	arcillas y pizarras (Alloway, 1995)
14	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
19	suelos, valor de referencia en Bélgica (BWRHABTGG, 1995)
20	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
20	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
20	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
20	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en la UE (O'Neill, 1995)
20-25	suelos, nivel de intervención en áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
20-50	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
25-30	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
29	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
30-60	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
40	suelos, nivel máximo "trigger" para parques y zonas recreativas en RU (ICRCL, 1987)
40	suelos arenosos, nivel de toxicidad (O'Neill, 1995)
40	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
45	suelos, nivel de intervención para Parques Naturales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
45	suelos, nivel de intervención para agricultura en Bélgica (Stringer, 1990)
50	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
50	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
50	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Canadá (ICEQC, 1991)
60-230	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
75	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (USEPA, 1993) y Canadá (O'Neill, 1995)
110	suelos, nivel de intervención en áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
200	suelos arcillosos, nivel de toxicidad (O'Neill, 1995)
200	suelos, nivel de intervención en áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
300	suelos, nivel de intervención en áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
680	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.4.- Umbrales propuestos para el As. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

<b>Suelos agrícolas</b>		
1	Nivel de referencia	<20
2.1	Nivel de investigación recomendable	20-30
2.2	Nivel de investigación obligatoria	30-50
3	Nivel de intervención	>50
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		>100
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		>300

### 3.1.3.2.- *Cadmio*

Se trata de un metal pesado de muy alta peligrosidad, dada su elevada capacidad de acumulación en los organismos y su fuerte toxicidad. Por otra parte no es un elemento necesario para los organismos.

El pH afecta sensiblemente a la solubilidad del Cd (Alloway, 1995); su retención, por la fase sólida, aumenta fuertemente al incrementarse el pH. Tiende a ser más móvil que la mayoría de los metales pesados.

Su comportamiento es similar al  $\text{Ca}^{2+}$  (Bohn et al., 1985) y está ligado al Zn (Alloway, 1995). Los suelos con  $\text{CaCO}_3$  adsorben el Cd y reducen sensiblemente su biodisponibilidad. Al aumentar la materia orgánica y la capacidad de cambio del suelo se incrementa la adsorción del Cd. Con la materia orgánica forma complejos menos estables que los de otros metales pesados, como el Pb o Cu. Los óxidos de Fe también adsorben al Cd (García-Miragua y Page 1978). Son varios los autores que han encontrado una relación inversa entre la capacidad de cambio de los suelos y el contenido en Cd de las plantas (Alloway, 1995).

La forma más usual de presentarse el Cd disuelto en la solución del suelo es como  $\text{Cd}^{2+}$ , pero también puede encontrarse formando iones complejos:  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ , junto a complejos orgánicos. La forma más frecuente de precipitación es como octavita ( $\text{CdCO}_3$ ).

El origen más frecuente de Cd son los sulfuros de cinc, concretamente la esfalerita y la greenockita. Como fuente de contaminación son las actividades mineras tipo Zn-Cu-Pb y las fundiciones de Pb y Zn.

Se presenta en pequeñas cantidades en la corteza terrestre y en los materiales originales que dan origen a los suelos 0,03-0,2 mg/kg (Tabla 3.5). Los suelos presentan normalmente una media de alrededor de 0,05-0,3 mg/kg. Los niveles de referencia se sitúan sobre los 0,5-3,0 mg/kg y los niveles de intervención para zonas agrícolas entre 2-12 mg/kg.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.6.

### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Las normativas europeas van, para este nivel, desde un valor mínimo de 0,7 mg/kg para Francia (Norma ASPITET; Baize, 1997) hasta 3,5 mg/kg para el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987). En consecuencia se propone el valor de 2 mg/kg como límite para este umbral para los suelos ácidos y 3 mg/kg para los neutros y básicos.

\* 3. Nivel de intervención. Los valores en el ámbito europeo se sitúan entre los 2 mg/kg en Bélgica (Adriano et al., 1997) y los 12 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone la cifra de 7 para los suelos ácidos y de 10 mg/kg para los neutros y básicos.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se han establecido promediándolos entre los valores fijados para los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.5.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 15 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el valor de 30 mg/kg para la intervención, coincidiendo con el umbral definido para las áreas industriales de Bélgica (Adriano et al., 1997).

**Tabla 3.5.- Valores característicos para el cadmio.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,5-620 ng/m <sup>3</sup>	aire en Europa (Bowen, 1979)
0,02-0,06 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
0,1 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,4 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,003-0,08	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,01 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
<0,01-2	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
0,01-0,76	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
0,01-7	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Alloway, 1968; Bowen, 1979)
0,01-100	compost para agricultura (Alloway, 1995)
0,03	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers, 1991)
0,03-0,05	calizas y areniscas (Alloway, 1995)
0,03-0,2	rocas ígneas y sedimentarias (Ross, 1996)
0,04-0,1	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,05	aguas de riego (Ross, 1996)
0,05	límite de detección para ICP-MS
0,05 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH <sup>3</sup> 7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,05 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,05-0,45	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,05-190	fertilizantes (Ross, 1996; Alloway, 1995)
0,06	suelos naturales (Swaine, 1955; Alloway, 1968)
0,08	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,09-2	rocas ígneas (Alloway, 1995; Ross, 1996)
0,1-0,2	corteza terrestre (Bohn et al. 1985; Alloway, 1995; Baize, 1997)
0,1-0,8	estiércol (Alloway, 1995)
0,1-1	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,1-2,4	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,1-3,2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,13	suelos en Francia (Baize, 1997)
0,15	suelos cultivados, extraíble con HNO <sub>3</sub> , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
0,2	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en USA (Holmgren et al., 1993)
0,2	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
0,2-41	suelos, rango para el Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)
0,2-139	organismos del suelo, rango (Martin y Coughtrey, 1982)
0,22	suelos cultivados de Francia (Baize, 1997)
0,22	arcillas (Alloway, 1995)
0,26	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
0,31	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Meyer, 1991)
0,41	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
0,44	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
0,45	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
0,5	suelos, valor de referencia para Canadá (ICEQC, 1991)
0,7	suelos, valor de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
0,7-2	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)



0,8	suelos, Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)
0,8	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
0,8	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
0,8	suelos, extraíble por HNO <sub>3</sub> , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
<1-240	arcillas, rango (Alloway, 1995)
<1-3410	lodos, rango de los utilizados en agricultura (Alloway, 1995)
1	suelos, en RU (Barth y Hermite, 1987)
1	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
1	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
1-3	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
1-3	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
1,6	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
2	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
2	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
2	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Francia (AFNOR NF U 44-041, 1985)
2	suelos, valor de referencia en Francia (Barth y Hermite, 1987)
2	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
2-7	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
2,5	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
3	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Reino Unido (Ross, 1996)
3	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
3	suelos, nivel máximo “trigger” para jardines en Reino Unido (ICRCL, 1987)
3	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
3	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
3	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
3,5	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
3-8	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
3-10	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
4	límite de detección para fluorescencia de rayos X
4	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales, Ontario (Sheppard et al., 1992)
4	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
5-30	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
5,4	suelos, extractos HNO <sub>3</sub> , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
6	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
6-8	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
10	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
10-50	suelos, contaminación fuerte, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
12	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
12	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
15	suelos, nivel máximo “trigger” para parques y zonas recreativas RU (ICRCL, 1987)
15	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
20	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
20	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
20	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
20-40	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
30	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
35	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)
40	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
>50	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
85	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)

**Tabla 3.6.- Umbrales propuestos para el Cd. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

		<b>Suelos agrícolas</b>	
		pH < 7	pH > 7
1	Nivel de referencia	<2	<3
2.1	Nivel de investigación recomendable	2-3	3-5
2.2	Nivel de investigación obligatoria	3-7	5-10
3	Nivel de intervención	>7	>10
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		<b>&gt;15</b>	
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		<b>&gt;30</b>	

### 3.1.3.3.- *Cobalto*

Por alteración de los minerales de Co (arseniuros, sulfuros y ciertos silicatos) se libera  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Co}^{3+}$  que son bastante móviles en medios oxidantes y ácidos. Pero el Co no migra normalmente como fase soluble pues el  $\text{Co}^{2+}$  y el  $\text{Co}^{3+}$  son fuertemente adsorbidos por los óxidos de Fe y Mn y por la materia orgánica. Los quelatos de Co son muy móviles y muy disponibles para los organismos (Baize, 1997). Los óxidos, hidróxidos y carbonatos de Co son muy insolubles.

Se trata de un elemento necesario, en muy bajas concentraciones, para el crecimiento de plantas y animales. En dosis mayores de 25 mg/día es tóxico. Valores altos de Co en suelos pueden impedir la asimilación por las plantas de Fe y Cu.

La disponibilidad del Co es muy dependiente del pH. Siendo más móvil conforme el pH descende (Prueb, 1997). En medios alcalinos es muy poco móvil. Frecuentemente el Co está contenido o asociado a los minerales de Mn, mostrando ambos elementos un comportamiento similar en los suelos.

Como se desprende de la tabla 3.7, el contenido medio representativo de Co en la corteza terrestre es 20-23 mg/kg, correspondiendo valores más altos a las rocas ígneas ultrabásicas y básicas, como las peridotitas y los gabros, (150 mg/kg) y los valores más bajos a las rocas ígneas ácidas, como los granitos, y rocas sedimentarias, como areniscas y calizas, (1 mg/kg).

Los suelos naturales presentan concentraciones medias de 1-300, con valores frecuentes de 8-16 mg/kg. Los niveles de contaminación empiezan a partir de 10 mg/kg y los umbrales de intervención se sitúan entre 40-240 mg/kg.

Los valores propuestos para este contaminante se indican en la tabla 3.8.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. La reciente normativa holandesa (NMHPPE, 1994) fija el valor de referencia para este metal pesado en 20 mg/kg. Dado el carácter ácido de los suelos de este país, se propone este límite de 20 mg/kg para los suelos ácidos, ampliando a 50 mg/kg para los suelos neutros y alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Holanda sitúa este umbral en 240 mg/kg (NMHPPE, 1994). En la presente normativa se fija el valor de este límite en 100 para los suelos ácidos y de 300 mg/kg para los neutros y básicos.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se han establecido promediándolos entre los

valores fijados para los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.7.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 300 mg/kg, independientemente del pH del suelo.

\* Para los suelos de las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 400 mg/kg.

**Tabla 3.7.- Valores característicos para el cobalto.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,2-37 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,2 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,2-1 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
0,2 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
2,8 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,01 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,02-0,5	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,02-1	vegetales (Allaway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,05 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,1-4	calizas (Ross, 1996; Alloway, 1995)
0,1-20	rocas sedimentarias (Baize, 1997)
0,2-322	suelos, rango para Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
0,3	areniscas (Ross, 1996; Alloway, 1995)
0,3-24	estiércol (Alloway, 1995)
0,4-3	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,5	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
<1-35	suelos, rango en Francia (Baize, 1997)
<1	mamíferos (Azcue, 1993)
1	granitos (Ross, 1996)
1 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
1-10	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1-12	fertilizantes (Alloway, 1995)
1-40	suelos naturales, rango (Allaway, 1968)
1-50	suelos naturales, rango (Bohn et al. 1985)
1-70	suelos naturales (Swaine, 1955; Bowen, 1979; Baize, 1997; Azcue, 1993)
1-110	rocas ígneas (Alloway, 1995)
1-260	lodos, rango (Alloway, 1995)
2-23	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
4-40	vegetales, nivel de toxicidad (McNichol y Beckett, 1985)
5 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH <sup>7</sup> , máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
8	suelos naturales (Allaway, 1968)
8-17	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
10	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
11	suelos, en Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
14	suelos, en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
15-50	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
19	arcillas (Alloway, 1995)
20	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
20	suelos, nivel máximo con aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
20-23	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)

23-90	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
25	suelos, nivel de toxicidad extraíble con HNO <sub>3</sub> en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
25-50	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
35-50	basaltos (Ross, 1996)
30	suelos, nivel de anomalía en Francia (Godin, 1983)
30	suelos, nivel de investigación (Baize, 1997)
40	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
40	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (Sheppard et al., 1992)
50	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
50	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
50-40	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
60	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
80-100	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
100-200	gabros y peridotitas (Baize, 1997)
105-148	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
110-150	serpentininas (Ross, 1996)
150	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
240	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
240	suelos, nivel de ecotoxicidad (van der Berg, 1993)
300	suelos, nivel de urgencia en Francia (Godin, 1983)
300	suelos, nivel de intervención en áreas industriales en Canadá (ICEQC, 1991)
450	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.8.- Umbrales propuestos para el Co. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

<b>Suelos agrícolas</b>			
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<20	<50
2.1	Nivel de investigación recomendable	20-50	50-150
2.2	Nivel de investigación obligatoria	50-100	150-300
3	Nivel de intervención	>100	>300
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		>300	
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		>400	

#### 3.1.3.4.- **Cromo**

Es un elemento esencial para los organismos.

El Cr puede presentarse bajo diferentes estados de oxidación en los suelos, sus formas más estables son el  $\text{Cr}^{3+}$  y el  $\text{Cr}^{6+}$ , siendo el primero el más estable (McGrath, 1995). El  $\text{Cr}^{3+}$  es poco tóxico y es relativamente inmóvil, mientras que el  $\text{Cr}^{6+}$  es muy tóxico y se mueve con facilidad en los suelos porosos y con pH de moderado a alto (Baize, 1997), por lo que llega a estar presente en el horizonte subsuperficial de los suelos contaminados. La movilidad del Cr aumenta al disminuir el pH, pero es mucho menos sensible a las variaciones del pH que el Pb, Zn, Cd y Co (Prueb, 1997). El Cr (IV) existe como anión, es un oxidante fuerte y tiene una marcada tendencia a reducirse (sobre todo en presencia de materia orgánica y de óxidos de Mn) en grandes concentraciones (Bohn et al., 1985).

En la corteza terrestre se presenta con una composición media de 100 mg/kg, siendo mucho más abundante en las rocas ígneas ultramáficas, como serpentinas (que puede llegar a 2980 mg/kg ) que en las rocas ígneas ácidas, y sedimentarias, como areniscas y calizas (11-35 mg/kg). En los suelos los valores representativos pueden estar entre 80-20 mg/kg, pero los contenidos van a variar mucho en función del material original del que proceda el suelo, por ejemplo los suelos desarrollados sobre serpentinas presentan rangos de 100-7000 (McGrath, 1995).

Los niveles de referencia se sitúan en el intervalo de 37-600 y los de intervención en 130-1000 (Tabla 3.9). En la tabla 3.10 se reproduce los límites a cumplir por la presente normativa.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 37 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) hasta los 150 mg/kg de Francia (Norma AFNOR, 1985). El límite inferior de 37 mg/kg parece demasiado bajo si se considera que: 41 es el valor medio de los suelos de Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992); 65 es el valor medio representativo para los suelos de Francia (Baize, 1997) y 100 es la media de los suelos del Reino Unido (Barth y Hermite, 1987). Por todo ello, se propone 100 mg/kg como umbral y dado que es un metal pesado muy poco sensible a las variaciones del pH no se establecen diferencias entre los suelos ácidos y los alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo presenta una amplia dispersión, situándose entre los 100 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y los 750 mg/kg de Francia, según la propuesta de Godin

(1983). Se propone el valor de 450 mg/kg para definir este umbral en la presente normativa.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.9.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 500 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 1000 mg/kg.



**Tabla 3.9.- Valores característicos para el cromo.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

25 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
1,0 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
8,7 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,01-33	mamíferos (Azcue, 1993)
0,015-0,05	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,02	nivel mínimo de detección con ICP-MS
0,03-14	vegetales (Bowen 1979; Azcue,1993)
0,1 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,1	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,2-838	suelos, rango para Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
0,7	extractos DTPA en suelos, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent,1981)
1 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
1 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
1-55	estiércol (Alloway, 1995)
1,8-410	compost (Alloway, 1995)
2	nivel mínimo de detección con Fluorescencia de Rayos-X
2-50	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
2-118	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
4	granitos (Alloway, 1995)
3,8	suelos, extractos HNO <sub>3</sub> , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent,1981)
5-30	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
5-1000	suelos naturales, rango (Allaway, 1968)
5-1500	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
5-3000	suelos naturales, rango (Bohn et al. 1985)
8-40600	lodos, rango (Alloway, 1995)
10	nivel mínimo de detección con Espectroscopía de Absorción Atómica
10-15	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
10-90	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
11	calizas (Alloway, 1995)
16,8	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
19	suelos cultivados, extraíble con HNO <sub>3</sub> , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
20	suelos naturales (Allaway, 1968)
30	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Meyer,1991)
30	suelos, en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
35	arenisca (Alloway, 1995)
37	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
41	suelos, de Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
60-70	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
35	64 suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
65	suelos en Francia (Baize, 1997)
66-245	fertilizantes (Alloway, 1995)
75	suelos, extracto con HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
75-100	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
90	arcillas (Alloway, 1995)

90-150	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
100	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
100	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
100	suelos, valor de referencia (suelos normales) en Holanda (NMHPPE, 1994)
100	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
100	suelos, en RU (Barth y Hermite, 1987)
100	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
100	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
100	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
100-150	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
100-200	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
100-200	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
120	suelos, máximo permitido para aplicar lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
130	suelos, nivel de intervención para Parques Naturales en Bélgica (Adriano et al., 1977)
130	suelos, nivel de intervención para agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1977)
150	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
150	suelos, nivel de anomalía en Francia (Godin, 1983)
150	suelos, valor de referencia en Francia (AFNOR, 1985)
150-534	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
200	basaltos (Alloway, 1995)
200-500	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
230	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
300	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
300	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
380	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
400	suelos, nivel de contaminación en RU (Alloway, 1995)
500	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500-2500	suelos, fuerte contaminación, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
600	lodos, para aplicar en agricultura en UE (Alloway, 1995)
600	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
600	suelos, nivel máximo “trigger” para jardines en RU (ICRCL, 1987)
600	suelos, jardines familiares en Inglaterra (Baize, 1997)
750	suelos, nivel de intervención en Canadá (Sheppard et al., 1992)
750	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
800	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
838	suelos, en Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
1000	suelos, nivel máximo “trigger” para parques y espacios abiertos en RU (ICRCL, 1987)
1000	suelos, nivel de intervención, ár. residenc. y comerc. en Ontario (Sheppard et al., 1992)
1000	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE 1/10/90)
1500	suelos, nivel máximo permitido para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
1500	suelos, nivel de urgencia en Francia (Godin, 1983)
1500	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE 1/10/90)
2000-2980	serpentinicas (Alloway, 1995)
2250	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)
>2500	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
3000	lodos, para aplicar en agricultura en USA (Alloway, 1995)

**Tabla 3.10.- Umbrales propuestos para el Cr. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

---

<b>Suelos agrícolas</b>	
	pH <7
1	Nivel de referencia <100
2.1	Nivel de investigación recomendable 100-250
2.2	Nivel de investigación obligatoria 250-450
3	Nivel de intervención >450
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales &gt;500</b>	
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales &gt;1000</b>	

---

### 3.1.3.5.- *Cobre*

El cobre es uno de los más importantes elementos para las plantas y los animales. El exceso de Cu puede producir deficiencia de Zn y viceversa. Las formas asimilables por las plantas son el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  para los suelos ácidos y como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  en los neutros y alcalinos. El Cu es fuertemente fijado en los suelos y por tanto es un metal muy poco móvil (Baker y Senft, 1995) y muy poco sensible a los cambios de pH (Prueb, 1997). La materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn son los parámetros más importantes para la adsorción del Cu, jugando las arcillas y la capacidad de cambio acciones mucho menos decisivas. Los ácidos húmicos y fúlvicos se unen fuertemente al  $\text{Cu}^{2+}$  formando quelatos solubles.

Son muy numerosos los minerales que por alteración liberan Cu, como son los sulfuros, sulfatos, sulfosales y carbonatos; principalmente: calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$ , malaquita  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  y azurita  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ .

En los suelos podemos encontrar el Cu como: iones solubles, complejos inorgánicos solubles, complejos orgánicos solubles, formando complejos orgánicos estables, adsorbido por los óxidos de Mn, Fe y Al, adsorbido por la materia orgánica y por las arcillas, y formando parte de las estructuras de los minerales. En general el Cu se encuentra unido al complejo de cambio más que formando minerales. Los suelos con altos contenidos en materia orgánica toleran altas concentraciones de Cu.

En la corteza terrestre se presenta con una concentración media de 45-50 mg/kg (Alloway, 1995; Baize, 1997). En cuanto a las rocas, como ocurre con muchos de los metales pesados, los contenidos más bajos se presentan en las rocas ígneas ácidas y en las sedimentarias tipo calizas y areniscas, con valores desde los 5,5 mg/kg de las calizas, hasta los 30 mg/kg. Los contenidos de las rocas ígneas básicas, como los basaltos, los valores se suben hasta los 90 mg/kg de media (Baker y Senft, 1995).

En los suelos naturales los valores más frecuentes son de 10-30 mg/kg (tabla 3.11). Los niveles de referencia se sitúan entre 17-100 mg/kg y los de intervención oscilan entre 100-800, quedando los umbrales para los suelos agrícolas reducidos a 100-200.

En la tabla 3.12 se reproducen los umbrales que fija esta normativa.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas comienzan con el valor mínimo de 17 mg/kg para Bélgica (BVRHA BTGG, 1995) y terminan con 100 mg/kg para Francia (Norma AFNOR, 1985) y Alemania (Barth y Hermite, 1987). El límite inferior de 17 mg/kg parece

demasiado bajo si se considera que: 20 mg/kg es el valor medio para los suelos naturales, no contaminados, según Allaway (1968); 23 es el valor medio de los suelos de Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992); 30 es el valor medio representativo para los suelos agrícolas de USA (Holmgren et al., 1993), para los suelos de Alemania (Barth y Hermite, 1987) y también para los suelos en general según Azcue (1993). Por todo ello, se propone 50 mg/kg como umbral para los suelos ácidos y de 100 para los neutros y alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en la Unión Europea se sitúan entre los 100 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y los 500 mg/kg de Francia, según la propuesta de Godin (1983). Se propone el valor de 300 mg/kg para los suelos ácidos y de 500 mg/kg para los neutros y alcalinos.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.11.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 500 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 1000 mg/kg.

**Tabla 3.11.- Valores característicos para el cobre.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

340 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,01-15 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
1,5 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
3 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,02	nivel mínimo de detección con ICP-MS
0,03-0,3mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,2 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,2-538	rango para organismos del suelo (Martin y Coughtrey, 1982)
0,25-0,4	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,5 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,5-495	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
0,7	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers,1991)
1	nivel mínimo de detección con Fluorescencia de Rayos-X
1	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
1-20	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1-26	mamíferos (Azcue, 1993)
1-300	fertilizantes (Alloway, 1995)
1-1508	suelos, rango para Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
2-20	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
2-28	suelos naturales, rango normal para Francia (Baize, 1997)
2-100	suelos naturales, rango (Alloway, 1968; Bohn et al. 1985)
2-172	estiércol (Alloway, 1995)
2-250	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
4-20	vegetales, (Alloway, 1968; Bowen 1979; Azcue, 1993)
4,2	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
5	nivel mínimo de detección con Espectroscopía de Absorción Atómica
5	suelos, extraíble con EDTA en RU (Barth y Hermite, 1987)
5 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
5,5	calizas (Alloway, 1995)
6,3	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
8,8	suelos cultivados, extraíble con HNO <sub>3</sub> , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
12,4	suelos naturales, en Francia (Baize, 1997)
13-90	rocas ígneas (Alloway, 1995)
13-3580	compost (Alloway, 1995)
15	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
17	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
18,5	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en USA (Holmgren et al., 1993)
20	suelos naturales (Alloway, 1968)
20-25	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
20-62	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
20-100	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
21,5	suelos, extractos HNO <sub>3</sub> , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
23	suelos, Inglaterra y Gales (McGrath y Loveland, 1992)
23,6	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Meyer, 1991)
30	arenisca (Alloway, 1995)
30	suelos agrícolas de USA (Holmgren et al., 1993)

30	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
30	suelos (Azcue, 1993)
32	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
35	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPTTET, Baize, 1997)
36	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1991)
39	arcillas (Alloway, 1995)
45-50	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
50	suelos, extraíble con EDTA, nivel máximo ("trigger") RU (ICRCL, 1978)
50	suelos, nivel máximo con $\text{pH} < 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
50	suelos, extracto con $\text{HNO}_3$ , en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
50	suelos agrícolas, extraíble con EDTA, Inglaterra (Baize, 1997)
50-140	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
60-125	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
70	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
100	suelos, máximo permitido para aplicar lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
100	suelos, nivel de anomalía en Francia (Godin, 1983)
100	suelos, valor de referencia en Francia (AFNOR, 1985)
100	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
100-200	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
100	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
100	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
130	suelos, nivel máximo "trigger" para usos varios en RU (ICRCL, 1978)
140	suelos no calcáreos, extr. con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
150	suelos, nivel de intervención en Canadá (Sheppard et al., 1992)
190	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
190	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1991)
200	suelos, nivel de intervención para Parques Naturales y agric. en Bélgica (Stringer, 1990)
200	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
200	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
200-500	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
210	suelos, nivel máximo con $\text{pH} > 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
280	suelos calcáreos, extraíble con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
300	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
400	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
500-2500	suelos, fuerte contaminación, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
800	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
1000	suelos, nivel de urgencia en Francia (Godin, 1983)
1000	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} < 7$ en España (BOE 1/10/90)
1000-1750	lodos, para aplicar en agricultura en Unión Europea (Alloway, 1995)
1500	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
1750	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} > 7$ en España (BOE 1/10/90)
>2500	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
3000	lodos, nivel máximo permitido para agricultura en USA (Alloway, 1995)
4300	lodos, para aplicar en agricultura en USA (Alloway, 1995)
16000	suelos, nivel toxicológico humano (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.12.- Umbrales propuestos para el Cu. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

		<b>Suelos agrícolas</b>	
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<50	<100
2.1	Nivel de investigación recomendable	50-150	100-300
2.2	Nivel de investigación obligatoria	150-300	300-500
3	Nivel de intervención	>300	>500
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		>500	
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		>1000	



### 3.1.3.6.- Mercurio

Las formas de mercurio en suelos son Hg,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Hg}_2^{2+}$ , dependiendo de las condiciones de oxidación-reducción, siendo las dos primeras las formas más frecuentes. Su forma de presentación está regulada por las condiciones de pH, Eh concentración de  $\text{Cl}^-$  y actividad microbiana (Steinnes, 1995).

Debido a su tendencia a formar complejos el  $\text{Hg}^{2+}$  ocurre muy raramente como ión en los suelos. A pH ácido la forma más estable son los complejos de  $\text{HgCl}_2$ . Por encima de pH de 7 es el  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  la forma estable. En la formación de complejos la materia orgánica juega un importante papel. Su disponibilidad no está influenciada por el pH.

El Hg también tiene tendencia a unirse al  $\text{S}^{2-}$ . En condiciones fuertemente reductoras el Hg es estable en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{HS}^-$ , pero al aumentar el potencial redox se produce la precipitación del  $\text{HgS}$ . En el horizonte superficial de los suelos el Hg pasa a  $\text{Hg}^{2+}$  (Steinnes, 1995).

Cuando su concentración es suficientemente alta forma haluros complejos,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ .

No es considerado como elemento necesario para los organismos.

En los suelos el Hg normalmente está inmovilizado, adsorbido o unido a la fracción mineral y a la orgánica, quedando solo una muy pequeña parte disuelto. También presenta una determinada tendencia a volatilizarse. La metilación de metales inorgánicos por bacterias es un fenómeno geoquímico relativamente importante que puede afectar a elementos traza como Hg, As y Sn. Especialmente importante es la metilación de Hg resultando  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  que es un compuesto mucho más tóxico que el mercurio.

Los contenidos medios de Hg de la corteza terrestre oscilan alrededor de los 0,05 mg/kg. Sus contenidos son muy bajos en las rocas ígneas (0,004-0,08 mg/kg) y más altos en las sedimentarias (tabla 3.13), como las areniscas y también en las pizarras (0,3 mg/kg).

En suelos un contenido representativo es 0,05 mg/kg, pero la concentración de mercurio puede variar ampliamente, dentro del rango de 0,005-4,6 (tabla 3.13). Los niveles de referencia oscilan entre 0,3 y 2 mg/kg y los de intervención, para suelos agrícolas, alcanzan los 10 mg/kg en algunas normativas.

En la tabla 3.14 se reproduce los límites a cumplir por la presente normativa.

### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 0,3 mg/kg para Holanda (NMHPPE, 1994) hasta el valor de 2 mg/kg establecido por Alemania (Barth y Hermite, 1987). 0,3 mg/kg resulta algo bajo y la cifra de 1 mg/kg parece más correcta ya que es la aceptada para este umbral por las normativas francesa y del Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) y también es éste el límite para aplicar lodos a suelos ácidos en España (BOE 1/10/90). Como en la biodisponibilidad del Hg apenas depende del pH, no se establecen escalas para los suelos ácidos y los neutros o alcalinos. Se propone, pues, el valor de 1 mg/kg para este umbral.

\* 3. Nivel de intervención. En la definición del nivel de intervención de las normativas europeas hay bastante convergencia situándose en 10 mg/kg (tabla 3.13), por lo que este es el valor establecido en esta normativa.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 11.

\* Los **parques y zonas forestales** presentan un valor de intervención de 15 mg/kg.

\* Para los suelos de las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 30 mg/kg, de acuerdo con la normativa belga (Adriano et al., 1997).

**Tabla 3.13.- Valores característicos para el mercurio.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

<3 ng/m <sup>3</sup>	aire en Europa (Bowen, 1979)
0,1 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,2 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,001	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,004-0,08	rocas ígneas (Alloway, 1995)
0,005	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
0,005-0,1	suelos naturales, rango (Bohn et al. 1985)
0,005-0,17	vegetales (Bowen, 1979)
0,01 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,01-0,36	estiércol (Alloway, 1995)
0,01-0,5	suelos naturales, rango (Bowen, 1979)
0,01-2,9	fertilizantes (Alloway, 1995)
0,01-4,6	suelos en USA, rango (Shacklette et al., 1971)
0,02-0,2	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,02-0,2	suelos naturales, rango (Alloway, 1968)
0,05	suelos naturales (Alloway, 1968)
0,05	corteza terrestre (Alloway, 1995)
0,05	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,06	suelos en Suecia (Andersson, 1967)
0,09-21	compost para agricultura (Alloway, 1995)
0,1	límite de detección para ICP-MS
0,1	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
0,1	suelos en RU (Barth y Hermite, 1987)
0,1	suelos en USA (Shacklette et al., 1971)
0,1	suelos en Canadá (Frank et al., 1971)
0,1-1	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,13	Suelos en RU (Ure y Berrow, 1982)
0,16	calizas (Alloway, 1995)
0,18	arcillas (Alloway, 1995)
0,19	suelos en Noruega (Lag y Steinnes, 1978)
0,2-0,45	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,29	areniscas (Alloway, 1995)
0,3	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
0,3-5	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
0,32	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
0,5	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
0,55	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
0,8	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
0,8	suelos, extraible por HNO <sub>3</sub> , nivel máximo para Suiza (Ewers, 1991)
1	suelos, valor de referencia en Francia (Barth y Hermite, 1987)
1	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
1	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
1	suelos, nivel máximo "trigger" para jardines en Reino Unido (ICRCL, 1987)
1	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Canadá (Sheppard et al., 1992)

1	suelos extraíble por HNO <sub>3</sub> , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
1-1,5	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
1,5	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
1-3	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
1-3	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
2	suelos, nivel de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
2	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXI.XG, 1997)
2	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Canadá (Sheppard et al., 1992)
2	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
3	límite de detección para fluorescencia de rayos X
3-10	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
8	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la USA (McGrath et al., 1994)
10	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
10	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
10	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
10-50	suelos, contaminación fuerte, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
15	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
16	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
16-25	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
20	suelos, nivel máximo "trigger" para parques y zonas recreativas RU (ICRCL, 1978)
20	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
25	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
30	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
>50	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
57	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)
200	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.14.- Umbrales propuestos para el Hg. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

<b>Suelos agrícolas</b>		
1	Nivel de referencia	<1
2.1	Nivel de investigación recomendable	1-3
2.2	Nivel de investigación obligatoria	3-10
3	Nivel de intervención	>10
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales &gt;15</b>		
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales &gt;30</b>		

### 3.1.3.7.- *Molibdeno*

Se presenta en forma aniónica en los suelos y es , junto al Se, uno de los pocos metales pesados que muestra un aumento de su solubilidad al incrementarse el pH. Se puede estabilizar en condiciones reductoras al disminuir su solubilidad; también en presencia de Pb, Fe y carbonatos.

Presenta tendencia a unirse a los óxidos de Fe y Al y a la materia orgánica. En los suelos se encuentra oxidado en formas desde  $\text{Mo}^{3+}$  a  $\text{Mo}^{6+}$ , predominando  $\text{Mo}^{4+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$  (Edwards et al., 1995).

En muy pequeñas concentraciones es un elemento beneficioso para el desarrollo de los organismos.

En las rocas se encuentra en bajas concentraciones, valores usuales son desde <1 hasta 3 mg/kg. Aunque en las pizarras bituminosas se han citado valores hasta 70 mg/kg (Wedepohl, 1978).

En suelos no contaminados los valores oscilan normalmente entre 1 y 5 mg/kg (tabla 3.15). Su exceso en suelos puede inducir deficiencia de Cu en las plantas.

Se trata de un elemento que ha sido poco tratado por las normativas reguladoras de la contaminación de los suelos, existiendo pocas coincidencias en los valores de los umbrales de toxicidad establecidos. Los niveles de referencia se sitúan entre 1 y 10 mg/kg. Los de intervención muestran una gran dispersión con valores entre 4 y 200 mg/kg.

En la tabla 3.16 se reproducen los umbrales que fija esta normativa.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia van desde los 2 mg/kg para Canadá (ICEQC, 1991) hasta los 10 de la normativa holandesa (NMHPPE, 1994). Se propone 10 mg/kg como umbral y su baja dependencia del pH no hace aconsejable diferenciar los suelos ácidos de los alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo oscilan ampliamente entre los 4 mg/kg en el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) hasta los 200 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone el valor de 200 mg/kg.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.15.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 200 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 500 mg/kg.

**Tabla 3.15.- Valores característicos para el molibdeno.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,2-3,2 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,5 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,01-12 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
2,9 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
290 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,01-0,1	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,01 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,02-0,7	mamíferos (Azcue, 1993)
0,03-5	vegetales (Allaway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,05 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,05-3	estiércol (Alloway, 1995)
0,1-15	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,1-40	suelos naturales, rango (Alloway, 1968; Bowen, 1979)
0,1-60	fertilizantes (Alloway, 1995)
0,2	calizas y areniscas (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
0,5	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
<1-5	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1,5	corteza terrestre (Alloway, 1995)
1	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
1-40	lodos, rango (Alloway, 1995)
1,2	suelos naturales (Azcue, 1993)
2	granitos (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
2	suelos, nivel de toxicidad extraíble con HNO <sub>3</sub> en Suiza (Ordonnance OSOL, 1986)
2	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
2-10	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
2,6	esquistos (Azcue, 1993)
4	suelos, nivel de intervención en RU (Barth y Hermite, 1987)
4	suelos, nivel máximo con aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
5	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (ICEQC, 1991)
5	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
5	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
10	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
10-50	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
40	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
75	lodos para aplicar a suelos, nivel máximo en USA (Alloway, 1995)
200	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
480	suelos, nivel de ecotoxicidad (van der Berg, 1993)
910	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.16.- Umbrales propuestos para el Mo. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

---

<b>Suelos agrícolas</b>		
1	Nivel de referencia	<10
2.1	Nivel de investigación recomendable	10-40
2.2	Nivel de investigación obligatoria	40-200
3	Nivel de intervención	>200
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		>200
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		>500

---



### 3.1.3.8.- *Níquel*

El níquel se presenta en los suelos en diversos estados de oxidación, pero sólo el  $\text{Ni}^{2+}$  es estable en un amplio margen de valores de pH y de potencial redox.

Es considerado un elemento esencial para los organismos del suelo.

El contenido medio en la corteza terrestre es de 80 mg/kg (tabla 3.17). Las rocas ultramáficas, como las serpentinas y peridotitas presentan unos contenidos muy altos, del orden de 2000 mg/kg, mientras que en las ígneas ácidas, como los granitos, sus proporciones bajan hasta los 0,5 mg/kg.

En suelos no contaminados las concentraciones son muy variables dependiendo del tipo de material original. En la bibliografía se encuentran valores entre 1 y 1000 e incluso llegan a los 7000 mg/kg (Brooks, 1987). Los valores más usuales se agrupan entre 10-40 mg/kg. De 10 a 50 para los niveles de referencia y de 70 a 700 para los de intervención, limitándose a 70-210 para los suelos agrícolas.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.18.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en Europa comienzan con el valor mínimo de 9 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) y llegan hasta 50 mg/kg para Alemania (Barth y Hermite, 1987). En esta normativa se propone 40 mg/kg como umbral para los suelos ácidos y de 50 para los neutros y alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo se sitúan entre los 70 mg/kg en el Reino Unido (ICRCL, 1987) y en Francia (Norma ASPITET, Baize, 1997) y los 250 mg/kg de Francia, según la propuesta de Godin (1983). Se propone el valor de 200 mg/kg para los suelos ácidos y de 300 mg/kg para los neutros y alcalinos.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.17.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 500 mg/kg.

\* Para las **áreas industriales** el nivel de intervención se establece en 750 mg/kg.

**Tabla 3.17.- Valores característicos para el níquel.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

25 ng/m <sup>3</sup>	aire en Europa (Alloway, 1995)
0,5 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
5,1 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,05 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,02	límite de detección para ICP-MS
0,02-5	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,2-1	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,2 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,2	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers, 1991)
0,5	granitos (Alloway, 1995)
0,7-1,2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,7-269	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
0,8-440	suelos, rango para el RU (McGrath y Loveland, 1992)
0,9-279	compost (Alloway, 1995)
1	límite de detección para fluorescencia de rayos X
1	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
1	suelos, extraible con EDTA en RU (Barth y Hermite, 1987)
1-90	suelos, rango normal para Francia (Braize, 1997)
2 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
2-50	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
2-60	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
2-750	suelos naturales, rango (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
2,1-30	estiércol (Alloway, 1995)
7	calizas (Alloway, 1995)
7-34	fertilizantes (Alloway, 1995)
7,4	suelos cultivados, extraible con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
9	areniscas (Alloway, 1995)
9	suelos, valor de referencia en Belgica (BWRHABTGG, 1995)
10-20	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
10-100	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
10-1000	suelos naturales, rango (Alloway, 1968)
11	suelos cultivados, extraible con HNO <sub>3</sub> , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
15	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
15	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
18,2	suelos cultivados, extraible por HNO <sub>3</sub> , en USA (Holmgren et al., 1993)
20	suelos, extraible por EDTA, nivel máximo "trigger" en Reino Unido (ICRCL, 1987)
23,9	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
24,5	suelos, en RU (McGrath y Loveland, 1992)
29,8	suelos cultivados, extraible por HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Meyer, 1991)
30	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
30	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
30-75	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
32	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
35	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
35	suelos no calcáreos, extr.con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)

39	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
40	suelos naturales (Alloway, 1968)
50	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
50	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Francia (AFNOR NF U 44-041, 1985)
50	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
50	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
50	suelos, extraíble por HNO <sub>3</sub> , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
60-130	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
68	arcillas (Alloway, 1995)
70	suelos, nivel máximo “trigger” en RU (ICRCL, 1987)
70	suelos calcáreos, extr. con EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
70	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
75-100	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
80	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
100	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
100	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
100	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
100	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
110	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
112	suelos, nivel máximo con suelos de pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
130-480	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
150	basaltos (Alloway, 1995)
150	suelos, nivel de intervención en agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
200	suelos, nivel de intervención, áreas resid. y comerc. en Ontario (Sheppard et al., 1992)
210	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
210	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
210	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
250	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
300	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
300-400	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos en UE (Alloway, 1995)
400	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
420	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos en USA (Alloway, 1995)
470	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
550	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
700	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
2000	serpentinias y peridotitas (Alloway, 1995)
6600	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.18.- Umbrales propuestos para el Ni. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

		<b>Suelos agrícolas</b>	
		pH < 7	pH > 7
1	Nivel de referencia	<40	<50
2.1	Nivel de investigación recomendable	40-80	50-100
2.2	Nivel de investigación obligatoria	80-200	100-300
3	Nivel de intervención	>200	>300
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		<b>&gt;500</b>	
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		<b>&gt;750</b>	

### 3.1.3.9.- **Plomo**

El plomo se presenta en suelos bajo las formas de  $Pb^{2+}$  y  $Pb^{4+}$ , especialmente el primero.

Su biodisponibilidad está fuertemente condicionada por el pH del suelo. Su movilidad se va volviendo cada vez mas alta conforme va disminuyendo el valor del pH, siendo especialmente móvil para pHs extremadamente ácidos (Prueb, 1997). Los compuestos de Fe, Mn y Al presentan una fuerte afinidad para adsorber Pb. Con la materia orgánica forma complejos más estables a pH altos. Los quelatos de Pb solubles representan un alto porcentaje entre las especies solubles de Pb. Tiene una fuerte tendencia a unirse a los fosfatos para formar compuestos insolubles como el  $Pb_5(PO_4)_3OH$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$  y  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (Alloway, 1995).

Se trata de un metal pesado carente de acciones benéficas para los organismos. Es un elemento escaso en las rocas (1-20 mg/kg) con un promedio de 14 mg/kg.

En suelos se encuentran amplios rangos, de 2-16000 mg/kg, siendo de 10-50 mg/kg unos valores normales (tabla 3.19). Los niveles de referencia, en las distintas normativas, se sitúan entre 40 y 550 mg/kg, mientras que los de intervención van de 60 a 2500 mg/kg, de 60-200 mg/kg para la actividad agrícola. Existe pues una fuerte disparidad de criterios para definir los umbrales tóxicos de este elemento.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.20.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas oscila ampliamente entre un valor mínimo de 40 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) hasta los 550 mg/kg del Reino Unido (Barth y Hermite, 1987). Este último umbral parece estar sobrevalorado según se desprende de la lectura de la tabla 17 (valores de referencia para Holanda y Alemania de 85 y 100 mg/kg, respectivamente; valores de intervención en Italia de 100, nivel máximo para aplicar lodos en Francia de también fijado en 100 mg/kg). Por todo ello, se propone 100 mg/kg para los suelos ácidos y de 200 mg/kg para los neutros y alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención que se definen en el ámbito europeo oscilan entre los 200 mg/kg de Bélgica (Adriano et al., 1997) y los 530 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone el valor de 350 mg/kg para definir este umbral para los suelos ácidos y de 500 mg/kg para los neutros y alcalinos.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.19.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 1000 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 2000 mg/kg.

**Tabla 3.19.- Valores característicos para el plomo.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

120 ng/m <sup>3</sup>	aire en Europa (Bowen, 1979)
0,001 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
3 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
11 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,003-3	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,03	límite de detección para ICP-MS
0,1 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
0,1-120	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,2-20	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,2-30	mamíferos (Azcue, 1993)
1	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers,1991)
1,1-27	estiércol (Alloway, 1995)
1,3-2240	compost para agricultura (Alloway, 1995)
2	límite de detección para fluorescencia de rayos X
2-200	suelos naturales (Alloway, 1968; Bohn et al. 1985)
2-300	suelos naturales (Swaine, 1955; Bowen, 1979)
2-93	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
3	basaltos (Alloway, 1995)
3	suelos, extraible con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
3-16338	suelos, rango para el RU (McGrath y Loveland, 1992)
5 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
5,5	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
5,7	calizas (Alloway, 1995)
7-225	fertilizantes (Ross, 1996; Alloway, 1995)
7,5-135	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
9-50	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
10	suelos naturales (Alloway, 1968)
10	areniscas (Alloway, 1995)
10	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
10 mg/L	agua de riego, corto plazo en suelo de pH≥7, máximo US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
11	suelos cultivados, extraible por HNO <sub>3</sub> , en USA (Holmgren et al., 1993)
12,3	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
14-15	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
14	serpentinás y peridotitas (Alloway, 1995)
15	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
17	suelos cultivados, extraible con HNO <sub>3</sub> , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
18,8	suelos cultivados, extraible con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
<20	agua de riego (Ross, 1996)
20-1250	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
20,4	suelos, extractos HNO <sub>3</sub> , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
22,6	suelos cultivados, extraible por HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Meyer, 1991)

22-34	suelos, valor de referencia NI en Galicia (CICDXI.XG, 1997)
23	arcillas (Alloway, 1995)
24	granitos (Alloway, 1995)
29	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
30	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
30-300	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
36	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
40	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
50	suelos, nivel máximo con pH<7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
50	suelos en RU (Barth y Hermite, 1987)
50	suelos, extraíble por HNO <sub>3</sub> , nivel máximo para Suiza (Baize, 1977)
50-300	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
60	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
60	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
60-90	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
85	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1991)
100	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
100	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
100	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
100	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
100	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en Francia (AFNOR NF U 44-041, 1985)
100-400	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
100-3000	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
200	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
200	suelos, nivel de investigación en Francia (Godin, 1983)
290	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
300	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)
300	suelos, nivel máximo con pH>7 para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
375	suelos, nivel de intervención en agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
400	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
500	suelos, nivel máximo "trigger" para jardines en RU (ICRCL, 1987)
500	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
500	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
530	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1991)
550	suelos, valor de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
750	lodos, nivel máximo en lodos para aplicar a suelos con pH<7 en España (BOE1/10/90)
750-1200	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
840	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)
1000	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
1000	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
1200	lodos, nivel máximo en lodos para aplicar a suelos con pH>7 en España (BOE1/10/90)
1500	suelos, nivel de intervención para áreas recreativas en Bélgica (Adriano et al., 1997)
2000	suelos, nivel máximo ("trigger") para parques y zonas recreativas RU (ICRCL, 1978)
2500	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)



**Tabla 3.20.- Umbrales propuestos para el Pb.Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

---

		<b>Suelos agrícolas</b>	
		pH <7	pH >7
1	Nivel de referencia	<100	<200
2.1	Nivel de investigación recomendable	100-250	200-400
2.2	Nivel de investigación obligatoria	250-350	400-500
3	Nivel de intervención	>350	>500

**Nivel de intervención en suelos de parques naturales >1000**

**Nivel de intervención en suelos de áreas industriales >2000**

---

### 3.1.3.10.- Selenio

Es un elemento beneficioso para los organismos pero que presenta un margen muy estrecho para producir efectos tóxicos.

En los suelos se presenta con diferentes estados de oxidación:  $\text{Se}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$  y  $\text{Se}^{6+}$ , dependiendo de las condiciones de pH y Eh. Normalmente se encuentra asociado a los sulfuros. Con la materia orgánica forma complejos organominerales. Su reactividad y movilidad dependen en gran medida de su especiación química. Los selenatos prevalecen bajo condiciones alcalinas ácidas y son más solubles y se encuentran menos adsorbidos que los selenitos (Edwards et al., 1995).

El Se es (junto al molibdeno) uno de los pocos metales pesados que aumenta su solubilidad al incrementar el pH.

En la corteza se presenta en cantidades bajas, un valor medio es de 0,05 mg/kg (tabla 3.21). En las rocas ígneas se encuentra con unos contenidos medios del 0,35. Las sedimentarias contienen menores concentraciones (0,01 a 0,03 mg/kg para calizas y areniscas).

Los suelos presentan contenidos medios representativos de 0,5 mg/kg, con un rango de variación entre 0,1 y 5000 mg/kg. En cuanto a los umbrales de toxicidad se tienen pocos datos pues se trata de un elemento no muy frecuentemente considerado en las normativas reguladoras. Los niveles de referencia se sitúan entre 0,5 y 1,0 mg/kg. Los de intervención van de 2 a 10 mg/kg.

En la tabla 3.22 se reproduce los límites a cumplir por la presente normativa.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia se fijan en 0,5 en el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) y en 1 mg/kg para Canadá (ICEQC, 1991). Se propone 2 mg/kg como umbral y dado que es un metal pesado poco sensible a las variaciones del pH no se establecen diferencias entre los suelos ácidos y los alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Como valor para el nivel de intervención tenemos el valor de 3 para el Reino Unido (Barth y Hermite, 1987) y de 10 mg/kg para Alemania (Kloke, 1980) y Francia (Barth y Hermite, 1987). Se propone el valor de 10 mg/kg para definir este umbral en la presente normativa.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los

niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.21.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 20 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 30 mg/kg.

**Tabla 3.21.- Valores característicos para el selenio.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,1-800 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,2 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,01-0,8 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
0,05 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steefwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
5,3 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,001-2	vegetales (Alloway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,01-0,03	calizas y areniscas (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
0,01-2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,02 mg/L	agua de riego, uso continuo, máximo recomendado por US-EPA (Crook y Bastian, 1992)
0,05 mg/L	agua potable para ganado (WQC, 1972)
0,05	corteza terrestre (Alloway, 1995)
0,05	granitos (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
0,08-0,1	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
0,1-0,7	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,1-5	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,1-20	suelos naturales, rango (Alloway, 1968; Bowen, 1979)
0,1-5000	suelos de USA (Swaine, 1978)
0,2-2,0	suelos de RU (Archer y Hogdson, 1987)
0,35	rocas ígneas (Berrow y Ure, 1989)
0,4	suelos naturales (Azcue, 1993)
0,5	suelos naturales, (Alloway, 1968)
0,5	suelos de RU (Archer y Hogdson, 1987)
0,5	esquistos (Azcue, 1993)
0,5	fertilizantes (Alloway, 1995)
0,5	suelos, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
0,8-2,0	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
1	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
1-10	lodos, rango (Alloway, 1995)
1,6	suelos, nivel máximo con aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
2	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (ICEQC, 1991)
2	suelos, nivel de intervención para áreas residenciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
2-4,5	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
3	suelos, nivel de intervención en RU (Barth y Hermite, 1987)
5-30	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
5-10	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
6	suelos de parques, nivel máximo "trigger" en RU (ICRCL, 1987)
10	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
10	suelos, nivel de intervención en Francia (Barth y Hermite, 1987)
10	suelos, nivel de intervención para áreas comerciales en Ontario (Sheppard et al., 1992)
100	lodos para aplicar a suelos, nivel máximo en Francia (Baize, 1997)
100	lodos para aplicar a suelos, nivel máximo en USA (Alloway, 1995)

**Tabla 3.22.- Umbrales propuestos para el Se. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

---

<b>Suelos agrícolas</b>		
1	Nivel de referencia	<2
2.1	Nivel de investigación recomendable	2-5
2.2	Nivel de investigación obligatoria	5-10
3	Nivel de intervención	>10
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		<b>&gt;20</b>
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		<b>&gt;30</b>

---

### 3.1.3.11.- *Estaño*

Se presenta en los suelos formando compuestos simples: óxidos, haluros, sulfatos y carbonatos. Su estado de oxidación es de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ . Forma compuestos solubles con la materia orgánica.

Presenta una movilidad muy baja y está poco afectado por el pH.

Su acción sobre los organismos no está todavía hoy dilucidada, hasta el punto de que para unos autores el Sn tiene una acción beneficiosa, mientras que otros lo consideran perjudicial (Edwards et al., 1995).

En la corteza se presenta con un contenido medio de 2,2 mg/kg (tabla 3.23). Las calizas y las areniscas contienen porcentajes más bajos (0,5 mg/kg) que los esquistos y las arcillas (6 mg/kg).

En los suelos no contaminados el valor de 4 mg/kg puede ser un valor muy representativo, pero se citan valores de hasta 200 mg/kg.

Es un metal pesado muy poco tenido en cuenta en los estudios de contaminación de suelos, por lo que se tienen pocos datos sobre umbrales tóxicos. Como ejemplos tenemos a la antigua normativa holandesa que sitúa el nivel de referencia en 20 mg/kg (NMHPPE, 1986) y el de intervención en 300 mg/kg, y también en Alemania se cifra en 50 mg/kg el nivel de intervención (Kloke, 1980).

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.24.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Sobre la base de los datos que se acaban de reproducir, se propone 20 mg/kg como umbral.

\* 3. Nivel de intervención. Se propone el valor de 150 mg/kg.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.23.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 300 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 500 mg/kg.

**Tabla 3.23. -Valores característicos para el estaño.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

1-8000 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
<0,01 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
<0,01 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
18 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,01-2	mamíferos (Azcue, 1993)
0,02-6,8	vegetales (Alloway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
0,2	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaard" en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,5	calizas (Ross, 1996; Alloway, 1995; Azcue, 1993)
0,5	areniscas (Alloway, 1995)
0,5-3,5	rocas ígneas (Alloway, 1995)
1-20	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
1-200	suelos naturales, rango (Bowen, 1979)
2,2	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
4	suelos naturales (Azcue, 1993)
5	suelos, nivel de referencia en Canadá (ICEQC, 1991)
5	suelos agrícolas, nivel de intervención en Canadá (ICEQC, 1991)
6	arcillas (Alloway, 1995)
6	esquistos (Azcue, 1993)
20	suelos, nivel de referencia para Holanda (NMHPPE, 1986)
25-50	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
50	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
50	suelos, nivel de intervención, áreas residenciales en Canadá (ICEQC, 1991)
63	vegetales, nivel de toxicidad (McNichol y Beckett, 1985)
300	suelos, nivel de intervención para Holanda (NMHPPE, 1986)
300	suelos, nivel de intervención, áreas industriales en Canadá (ICEQC, 1991)
650000	suelos, nivel de toxicidad humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.24.- Umbrales propuestos para el Sn. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

---

<b>Suelos agrícolas</b>		
1	Nivel de referencia	<20
2.1	Nivel de investigación recomendable	20-50
2.2	Nivel de investigación obligatoria	50-150
3	Nivel de intervención	>150
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		>300
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		>500

---



### 3.1.3.12.-*Talio*

Existe hoy día muy poca información sobre las formas de talio en el suelo. En general se admite que está presente como  $Tl^{2+}$  y bajo esta forma es soluble en la solución del suelo. En condiciones fuertemente oxidantes puede transformarse a  $Tl^{3+}$  (Edwards et al., 1995). En algunos suelos se presenta como sulfato (Crafts, 1934).

Se trata de un elemento muy móvil y poco sensible a las variaciones de pH.

En la corteza terrestre se presenta con un concentración de 0,6 mg/ kg. En los granitos se cita un valor medio de 1,1 mg/kg; 0,14 para las calizas y de 0,36 mg/kg en las areniscas (Alloway, 1995).

En lo que respecta a los suelos, se dan valores de <0,1-0,5 mg/kg para los suelos agrícolas de Alemania (Kloke, 1980); de 0,1-0,8 para los suelos naturales, según Bowen (1979); y 0,1-1,7 mg/kg de para los suelos de Francia sin anomalías (Baize, 1997), según se indica en la tabla 3.25.

Aunque es generalmente admitida la peligrosidad de este elemento, apenas si queda recogido en las normativas actuales. De la bibliografía especializada destaca los valores de: 1 mg/kg para el nivel de intervención en Alemania para suelos agrícolas (Kloke, 1980); este mismo umbral es definido como nivel de toxicidad por Kabata Pendias y Pendias (1992); de 2,5 a 4,4 para suelos naturales con moderadas anomalías en Francia (Baize, 1997); y de 7 a 55 mg/kg para los suelos naturales con fuertes anomalías en Francia (Baize, 1997).

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.26.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Se fija en 1 mg/kg y dada su baja dependencia del pH no se establecen diferencias entre los suelos ácidos y los alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Se propone el valor de 5 mg/kg para definir este umbral.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de Investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.25.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 10 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el valor de 30 mg/kg, como nivel de intervención.

**Tabla 3.25.- Valores característicos para el talio.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

0,06 ng/m <sup>3</sup>	aire, en Europa (Bowen, 1979)
0,04 µg/L	solución del suelo, máximo recomendable "Steeffwaarden" en Holanda (NMHPPE, 1998)
1,6 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
0,03-3	vegetales (Alloway, 1968; Bowen, 1979; Azcue, 1993)
<0,1-0,5	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
0,1-0,8	suelos naturales, rango (Bowen, 1979)
0,1-1,7	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
0,14	calizas (Alloway, 1995)
0,36	areniscas (Alloway, 1995)
0,6	corteza terrestre (Alloway, 1995)
1	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
1	suelos, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)
1,1	granitos (Azcue, 1993; Alloway, 1995)
2,5-4,4	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
7-55	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
20	vegetales, nivel de toxicidad (Kabata Pendias y Pendias, 1992)

**Tabla 3.26.- Umbrales propuestos para el Tl. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

<b>Suelos agrícolas</b>		
1	Nivel de referencia	<1
2.1	Nivel de investigación recomendable	1-3
2.2	Nivel de investigación obligatoria	3-5
3	Nivel de intervención	>5
<b>Nivel de intervención en suelos de parques naturales</b>		>10
<b>Nivel de intervención en suelos de áreas industriales</b>		>30

### 3.1.3.13.- Zinc

La forma soluble del Zn en soluciones de suelos es el  $Zn^{2+}$ . Parte de él puede ser adsorbido por las arcillas, la materia orgánica y los hidróxidos de Fe y Al. Comparado con su concentración total en los suelos (50 mg/kg) su solubilidad en la solución del suelo es muy baja ( $3 \times 10^{-8}$  a  $3 \times 10^{-6}$  M), según Hodgson et al. (1966). La solubilidad de los distintos compuestos de Zn es muy diferente y depende de las concentraciones de  $SO_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_4SiO_4$ ,  $Fe^{3+}$  y fosfatos. Cuando la solución se satura precipita con los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, molibdatos y con otros aniones, como los humatos, pero en general la unión al complejo de cambio es más estable que cualquier compuesto mineral.

Su comportamiento geoquímico está ligado al Cd.

Su biodisponibilidad está fuertemente influenciada por el valor del pH del suelo. Es mucho más móvil en los suelos ácidos que en los neutros y alcalinos (Prueb, 1997). Su adsorción aumenta con la capacidad de cambio, con la arcilla y con la materia orgánica. Los fulvatos de Zn juegan un importante papel en la solubilidad del Zn en el suelo.

Es considerado como un elemento esencial para los organismos. Es poco tóxico, pero en cantidades  $>350$  mg/Kg puede ocasionar retrasos en el crecimiento de la planta.

En la corteza terrestre se presenta con unos contenidos medios de 80 mg/kg (tabla 3.27). Para las rocas ígneas presentan valores medios de 50-100 mg/kg, para las arcillas de 120 mg/kg y para las areniscas y calizas de 20-30 mg/kg.

Valores normales para suelos son de 10-100 mg/kg. Los niveles referenciales entre 60-300 mg/kg y los de intervención de 120-3000 para todos los usos y de 120-700 para los agrícolas.

Los valores que se proponen para este contaminante se indican en la tabla 3.28.

#### **Para suelos agrícolas.**

\* 1. Nivel de referencia. Los valores de referencia que se establecen en las normativas europeas van desde un valor mínimo de 62 mg/kg para Bélgica (BVRHABTGG, 1995) hasta los 300 mg/kg de Alemania (Barth y Hermite, 1987). El límite inferior de 62 mg/kg parece demasiado bajo si se considera que: 67 es el valor medio de los suelos de Alemania (Crossman y Wustermann, 1992), 72 es el valor medio fijado para los suelos de Francia (Baize, 1997) y 97 es la media de los suelos del Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992). Por todo ello,

se propone 200 mg/kg para los suelos ácidos y de 300 mg/kg para los neutros y alcalinos.

\* 3. Nivel de intervención. Los niveles de intervención en los países europeos se, sitúan entre los 120 mg/kg en Italia (GRER, 1996) y los 720 mg/kg de Holanda (NMHPPE, 1994). Se propone el valor de 600 mg/kg para definir este umbral en los suelos ácidos y de 1000 para los neutros y alcalinos.

\* Los umbrales de toxicidad: 2.1. Nivel de investigación recomendable y 2.2. Nivel de investigación obligatoria, se promedian entre los valores otorgados a los niveles de referencia y de intervención, teniendo en cuenta los valores que se reproducen en la tabla 3.27.

\* Para suelos de **parques y zonas forestales** el valor de intervención se fija en 1000 mg/kg.

\* En las **áreas industriales** se establece el nivel de intervención en 3000 mg/kg.

**Tabla 3.27.- Valores característicos para el zinc.**

Las cifras están expresadas en mg/kg, excepto en las ocasiones en que se indican otras unidades. Suelos naturales = suelos sin contaminación antrópica. Valor de referencia = valor máximo para suelos normales. Nivel de intervención = suelos a descontaminar. Lodos = lodos residuales de depuradoras. Los valores en suelos se refieren siempre al horizonte superficial. Las cifras representan valores normales (medios o medianas), si no hay otra especificación. UE = Unión Europea. RU=Reino Unido. USA = Estados Unidos de Norteamérica.

1200 ng/m <sup>3</sup>	aire en Europa (Bowen, 1979)
<0,005 mg/L	solución del suelo, nivel tóxico (Bohn et al. 1985)
0,05-100 µg/L	agua de lluvia (Azcue, 1993)
9,4 µg/L	agua en el suelo, valor de referencia MTR en Holanda (NMHPPE, 1998)
10 µg/L	agua de riego (Azcue, 1993)
0,1-5	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de referencia en Alemania (Prueb, 1997)
0,3	límite de detección para ICP-MS
0,5	solución del suelo, nivel tóxico en Suiza (Ewers, 1991)
1	límite de detección para fluorescencia de rayos X
1-400	vegetales (Bowen, 1979; Azcue, 1993)
1-900	suelos naturales (Bowen, 1979)
1-1450	fertilizantes (Ross, 1996; Alloway, 1995)
2	límite de detección para Espectroscopía de absorción atómica
2-264	suelos agrícolas, rango para USA (Holmgren et al., 1993)
2,5	suelos, extraíble por EDTA, en RU (Barth y Hermite, 1987)
3-50	suelos agrícolas, rango para Alemania (Kloke, 1980)
4-351	suelos, rango normal para Francia (Baize, 1997)
5	suelos, extraíble con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , nivel de intervención en Alemania (Prueb, 1997)
5-3648	suelos, rango para el Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)
6,3	suelos, extractos DTPA, nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
10-100	suelos naturales sin anomalías, en Francia (Baize, 1997)
10-300	suelos naturales (Swaine, 1955; Alloway, 1968)
10-450	enmiendas calizas (Alloway, 1995)
15-566	estiércol (Alloway, 1995)
17,4	suelos, extractos HNO <sub>3</sub> , nivel de toxicidad (Chang y Broadbent, 1981)
20	calizas (Alloway, 1995)
24 mg/L	agua potable para ganado, máximo WQC (ESB, 1972)
30	areniscas (Alloway, 1995)
34	suelos cultivados, extraíble con HNO <sub>3</sub> , Rep. Democ. Alemana (Machelett et al., 1993)
40	suelos cultivados, extraíble con agua regia, en Polonia (Ducka, 1992)
50	suelos naturales (Alloway, 1968)
50	suelos en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
50-100	rocas ígneas (Alloway, 1995)
53	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en USA (Holmgren et al., 1993)
56	suelos agrícolas, en USA (Holmgren et al., 1993)
62	suelos, valor de referencia en Bélgica (BVRHABTGG, 1995)
62	suelos cultivados, extraíble por HNO <sub>3</sub> , en Suiza (Meyer, 1991)
65-75	corteza terrestre (Alloway, 1995; Baize, 1997)
67	suelos cultivados, República Federal Alemana (Crossman y Wustermann, 1992)
70-400	suelos, nivel tóxico (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
72	suelos en Francia (Baize, 1997)
75-250	mamíferos (Azcue, 1993)
80	corteza terrestre (Bohn et al. 1985)
82-5894	compost para agricultura (Alloway, 1995)
97	suelos, Reino Unido (McGrath y Loveland, 1992)

99	suelos naturales hidromorfos en Japón (Kitagishi y Yamane, 1981)
100-250	suelos naturales con moderadas anomalías, en Francia (Baize, 1997)
100-400	vegetales contaminados (Kabata Pendias y Pendias, 1984)
120	arcillas (Alloway, 1995)
120	suelos, nivel de intervención en Italia (GRER, 1996)
130	suelos, extraíble por EDTA, nivel máximo "trigger" en RU (ICRCL, 1987)
140	suelos, valor de referencia en Holanda (NMHPPE, 1994)
150	suelos, nivel máximo con $\text{pH} < 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
150	suelos, nivel de investigación en Francia (ASPITET, Baize, 1997)
150-300	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en la UE (McGrath et al., 1994)
200	suelos, extraíble por $\text{HNO}_3$ , nivel tóxico para Suiza (Baize, 1977)
220	suelos, nivel máximo para aplicación de lodos en Canadá (Sheppard et al., 1992)
250-500	suelos, ligera contaminación, clase 1 del GLC del RU (Kelly, 1979)
250-3800	suelos naturales con fuertes anomalías, en Francia (Baize, 1997)
280	suelos no calcáreos, extr. por EDTA, nivel referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
300	suelos, nivel máximo "trigger" para cualquier uso en RU (ICRCL, 1987)
300	suelos, nivel de anomalía para los suelos de Francia (Godin, 1983)
300	suelos agrícolas, nivel de intervención para Alemania (Kloke, 1980)
300	suelos, valor de referencia en Alemania (Barth y Hermite, 1987)
340-440	suelos, valor de referencia N1 en Galicia (CICDXLXG, 1997)
450	suelos, nivel máximo con $\text{pH} > 7$ para aplicar lodos en España (BOE 1/10/90)
500-1000	suelos, contaminación moderada, clase 2 del GLC del RU (Kelly, 1979)
560	suelos calcáreos, extr. por EDTA, nivel de referencia en RU (Barth y Hermite, 1987)
600	suelos, nivel de intervención, parques y agricultura en Bélgica (Adriano et al., 1997)
600	suelos, nivel de intervención para agricultura en Canadá (Sheppard et al., 1992)
600	suelos, nivel de investigación para los suelos de Francia (Godin, 1983)
720	suelos, nivel de intervención en Holanda (NMHPPE, 1994)
720	suelos, nivel ecotoxicológico (van der Berg, 1993)
800	suelos, nivel de intervención, áreas resid. y comerc. en Ontario (Sheppard et al., 1992)
1000	suelos, nivel de intervención, áreas resid. y recreat. en Bélgica (Adriano et al., 1997)
1000-5000	suelos, contaminación fuerte, clase 3 del GLC del RU (Kelly, 1979)
1400	suelos, nivel máximo para aplicar lodos en USA (McGrath et al., 1994)
1500	suelos, nivel de tratamiento en Francia (Godin, 1983)
2500	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} < 7$ en España (BOE1/10/90)
2500-4000	lodos, nivel máximo para agricultura en la UE (Alloway, 1995)
3000	suelos, nivel de intervención para áreas industriales en Bélgica (Adriano et al., 1997)
3000	suelos, nivel de urgencia para Francia (Godin, 1983)
4000	lodos, nivel máximo para aplicar a suelos con $\text{pH} > 7$ en España (BOE1/10/90)
>5000	suelos, contaminación inusualmente fuerte, clase B del GLC del RU (Kelly, 1979)
7500	lodos, nivel máximo para agricultura en USA (Alloway, 1995)
56000	suelos, umbral de toxicología humana (van der Berg, 1993)

**Tabla 3.28.- Umbrales propuestos para el Zn. Los valores representan concentraciones totales y están expresados en mg/kg.**

---

<b>Suelos agrícolas</b>			
		<b>pH &lt;7</b>	<b>pH &gt;7</b>
1	Nivel de referencia	<200	<300
2.1	Nivel de investigación recomendable	200-300	300-500
2.2	Nivel de investigación obligatoria	300-600	500-1000
3	Nivel de intervención	>600	>1000

**Nivel de intervención en suelos de parques naturales >1000**

**Nivel de intervención en suelos de áreas industriales >3000**

---