

Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible

NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA DE METALES PESADOS Y OTROS ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS DE GALICIA

XUNTA DE GALICIA

NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA DE METALES PESADOS Y OTROS ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS DE GALICIA

Autores: F. Macías Vázquez¹
R. Calvo de Anta¹

Colaboradores: C. Pérez Llaguno¹; N. Matilla Mosquera¹;
E. Luis Calvo¹; C. González Suárez¹; J. Pena Pérez¹;
L. Rodríguez-Lado²; X. Lomba Martínez¹.

¹*Departamento de Edafología y Química Agrícola.
Facultad de Biología. Universidad de Santiago de Compostela.*

²*European Commission, Directorate General JRC, Institute for Environment and
Sustainability, TP 280, Via E. Fermi 2749, I-21027 Ispra (VA), Italy*

Edita:  **XUNTA DE GALICIA**
CONSELLERÍA DE MEDIO AMBIENTE
E DESENVOLVEMENTO SOSTIBLE

XUNTA DE GALICIA 2009

Imprime: La Ibérica

Dep. Legal: C 4046-2008

ISBN: 978-84-453-4664-8



© Todos los derechos reservados. Queda prohibida la reproducción, almacenaje o transmisión parcial de esta publicación, ya sea mediante el uso de sistemas eléctricos, mecánicos, ópticos, por fotocopia o cualquier otro, sin el consentimiento explícito y por escrito de los titulares del Copyright.

PRÓLOGO

La conservación del medio ambiente y el entorno natural es una labor de todos. Para la Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible de la Xunta de Galicia es una obligación que nos exige un esfuerzo constante en su protección, conservación y regeneración.

En este sentido, uno de los pilares de la protección es el suelo. El suelo representa un medio receptor de contaminación sensible y vulnerable. Por este motivo la protección de la calidad del suelo es fundamental para evitar efectos nocivos sobre otros medios de los ecosistemas, como son el agua y los organismos vivos.

El Real decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de solos contaminados, establece la competencia de nuestra comunidad autónoma para definir los niveles de referencia en metales pesados y otros elementos traza en los suelos de Galicia.

Este documento describe los pasos y la metodología utilizada en su cálculo así como los valores límite a partir de los cuales se considera que existen riesgos para la protección de los ecosistemas y de la salud humana, teniendo en cuenta los diferentes usos del suelo.

Este trabajo es fruto de la colaboración entre la Universidad de Santiago y la Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible. Agradezco a los autores el esfuerzo y dedicación en la elaboración de este documento, que es resultado de años de investigación. Estoy seguro de que será en beneficio de todos.

Manuel Vázquez Fernández
Conselleiro de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible

ÍNDICE

	pag.
1. JUSTIFICACIÓN	9
2. LISTA DE ABREVIATURAS UTILIZADAS EN EL TEXTO	10
3. INTRODUCCIÓN	12
3.1. Antecedentes	12
3.2. El Real decreto 9/2005	14
3.3. Algunos conceptos básicos	16
4. MODELOS PARA EL ESTABLECIMIENTO DE RIESGOS EN SUELOS CONTAMINADOS	28
5. CRITERIOS PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LOS NGR EN ESPAÑA	31
6. METODOLOGÍA PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LOS NGR DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS DE GALICIA	33
6.1. Consideraciones previas	33
6.2. Procedimiento seguido para el establecimiento de los NGR	35
7. RESULTADOS	45
7.1. FONDO EDAFOGEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAZA EN SUELOS DE GALICIA	45
7.1.1. Rocas y suelos de Galicia. Formación de anomalías geoquímicas	45
7.1.2. Contenido y distribución de elementos traza en suelos naturales de Galicia	51
7.2. CÁLCULO DE NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA	52
7.2.1. Antimonio	52
7.2.2. Arsénico	57
7.2.3. Bario	63
7.2.4. Berilio	67
7.2.5. Bismuto	72
7.2.6. Cadmio	74
7.2.7. Cobalto	80
7.2.8. Cobre	85
7.2.9. Cromo	90
7.2.10. Manganeseo	96
7.2.11. Mercurio	101
7.2.12. Molibdeno	106
7.2.13. Níquel	110
7.2.14. Plata	115
7.2.15. Plomo	119
7.2.16. Selenio	124
7.2.17. Talio	129
7.2.18. Vanadio	132
7.2.19. Zinc	136
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
9. ANEXOS	151
Antimonio	151
Arsénico	155
Bario	159
Berilio	163

Bismuto	167
Cadmio	171
Cobalto	175
Cobre	179
Cromo	183
Manganeso	187
Mercurio	191
Molibdeno	195
Níquel	199
Plata	203
Plomo	207
Selenio	211
Talio	215
Vanadio	219
Zinc	223
Elementos traza en los suelos de Europa	227

1. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo se presenta como texto explicativo al establecimiento de los Niveles Genéricos de Referencia (NGR) para elementos traza en suelos de Galicia, en el marco del Real decreto 9/2005.

Los NGR representan la *“concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas”*.

Se calculan teniendo en consideración las posibles rutas de exposición de humanos (o de organismos del medio) con el suelo, los umbrales toxicológicos para cada sustancia o elemento y cada vía de entrada y, en el caso de elementos traza, del nivel de fondo edafogeoquímico, natural en los suelos. El NGR representa el nivel de concentración para el que el riesgo resultante es aceptable, aunque no presupone que a valores superiores exista un riesgo inaceptable, para lo que se requiere un estudio específico (local) de riesgos.

Los NGR se establecen teniendo en cuenta diferentes usos del suelo (industrial, urbano y otros usos) y las afecciones que pueden ocurrirle al individuo más expuesto o a los organismos del medio, según se consideren los riesgos para la salud humana o los ecosistemas. En el Real decreto 9/2005 se establecen los NGR para compuestos orgánicos y se publican las directrices para el establecimiento de los NGR para metales pesados, a desarrollar por las Comunidades Autónomas, teniendo en cuenta la variabilidad geológica y, por lo tanto, el fondo natural de los metales pesados en los suelos.

El trabajo ha sido realizado por investigadores del Departamento de Edafología de la Universidad de Santiago de Compostela (USC) a solicitud de la Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible de la Xunta de Galicia.

escenario. El SSL para ingestión de suelo es 31 mg/kg, y, para la ingestión de aguas superficiales (Dil 1:20 y pH 6,8), es 5 mg/kg (US.EPA, 2001). No nos consta un cálculo para ingestión de planta para este elemento. En áreas industriales, el SSL calculado para ingestión de suelo oscila entre 450 y 820 mg/kg. La propuesta realizada en Australia no es muy diferente. Para áreas urbanas con ingesta de planta, el HIL para antimonio es 30 mg/kg y, para zonas comerciales e industriales, es 820 mg/kg. Por último, el Nivel de Investigación para ecosistemas es 20 mg/kg (DoE, 2003). En Holanda, a partir de un *target* de 3 mg/kg, se propone, para todos los usos, un nivel de Intervención (IV-integrado) de 15 mg/kg (VROM, 2000). En el documento posterior (RIVM, 2001), en el que se establecen niveles de Concentración de Serio Riesgo (SRC), para el hombre y los ecosistemas, el antimonio no es considerado.

En España, en la Comunidad de Madrid, a partir de un nivel de fondo VR90 de 0,48 mg/kg, se fijan NGRs de 0,8, 8,0 y 80 mg/kg (para los escenarios Otros usos, Uso Urbano e Industrial, respectivamente). En Cataluña, con un nivel de fondo de 1,4 mg/kg, los NGR propuestos, para los mismos usos, son 6, 6 y 30 mg/kg, respectivamente y, para protección de ecosistemas, 1,4 mg/kg.

7.2.2. ARSÉNICO

GENERALIDADES

El arsénico es uno de los elementos de mayor peligrosidad por la toxicidad de sus compuestos naturales mayoritarios y su carácter carcinogénico. Es un metaloide que aparece en la litosfera en una concentración media de 1,5-2 mg/kg, siendo más abundante en rocas con altos contenidos de sulfuros, como rejalgar (As_4S_4) y oropimente (As_2S_3), sulfoarseniuros, como arsenopirita (mispiquel, $FeAsS$), o arseniuros, como la loellingita ($FeAs_2$). En rocas ígneas la concentración oscila entre <1 y 15 mg/kg; en areniscas y calizas puede llegar a 20 mg/kg y, en pizarras y filitas, a 900 mg/kg (en áreas mineralizadas) (Alloway, 1990).

La concentración de As en suelos es normalmente superior a la de la roca subyacente, lo que indica una retención relativa mayor a la de otros elementos, durante la alteración. El contenido total oscila entre 0,1 y 48 mg/kg, con la máxima frecuencia entre 4-10 mg/kg, en áreas no mineralizadas. En áreas de mineralización vulcano-sedimentaria pueden aparecer anomalías con muy altas concentraciones, citándose como habituales valores superiores a 400 mg/kg (Culbard y Johnson, 1984); en la Faja Pirítica Ibérica se superan con frecuencia las 1000 ppm. Su concentración en agua dulce oscila entre 0,1 y 800 μ g/kg, valor este último que supera los niveles de referencia considerados adecuados para aguas superficiales (50 ppb). En agua de mar la concentración media es próxima a 1 ppb.

En las condiciones redox habituales en los suelos, el estado de valencia más estable es el AsV, como oxianión arsenato ($H_2AsO_4^-$, a pH <7, y $HAsO_4^{2-}$, a pH >7) (Brookins, 1988). En escenarios Eh-pH entre +300mV/pH4 y -100 mV/pH8, la especie termodinámicamente más estable es el AsIII, como ácido arsenioso (H_3AsO_3) o como oxianión arsenito ($H_2AsO_3^-$). En medios ácidos y reductores, y en presencia de S, predominan las formas AsIII-sulfuro (As_2S_3) (Brookins, 1988; Moore et al., 1988). Además, hay suficientes datos acerca de la presencia en determinados suelos de complejos As-orgánicos así como de la formación de compuestos volátiles inorgánicos, tales como las arsinas (AsH_3) y sus formas

metiladas o dimetiladas), en cuya formación intervienen procesos biocatalizados por bacterias y hongos.

En general, la fracción biodisponible de As es elevada, pudiendo superar el 40% del As total del suelo (Pais y Jones, 2000); a igual contenido total, la solubilidad-biodisponibilidad asciende en medios aireados (como arsenato), sobre todo en suelos con baja capacidad adsorbente, generalmente con texturas arenosas y franco-arenosas, descendiendo bruscamente en áreas encharcadas y/o en suelos arcillosos y limosos. La solubilidad es elevada a medida que el pH aumenta, por encima de 7, al incrementarse la concentración de oxianiones solubles. También aumenta la solubilidad (y toxicidad) a valores de pH < 5, a medida que se vuelven más solubles las especies ligadas a óxidos de Al (y Fe). Habitualmente se considera tóxica una disolución del suelo con concentraciones superiores a 0,02 mg/L, aunque algunas plantas más tolerantes pueden no mostrar síntomas de toxicidad hasta valores mayores de 2 mg/L. La presencia de elevados contenidos de fosfatos puede incrementar la solubilidad de las formas arsenato, por competencia sobre las superficies adsorbentes, y, en contraste, reducir la toxicidad, al competir por la absorción sobre tejidos vegetales.

La concentración en plantas varía entre 0,009 y 1,7 mg/kg, considerándose efectos tóxicos cuando se superan concentraciones en planta de 2-10 mg/kg (Pais y Jones, 2000), si bien hay grandes diferencias dependiendo del contenido de materia orgánica y de otras superficies reactivas, en especial las oxídicas. Es moderadamente bioacumulable, no suele acumularse a lo largo de la cadena trófica.

Las formas iónicas más peligrosas son los arseniatos y, sobre todo, los arsenitos seguido de las arsinas que pueden ser muy tóxicas en medios cerrados. La dosis de referencia oral indicada para humanos en la mayoría de los estudios es de 0,3 µg/kg.día (IRIS-USEPA 2001-07; -Holanda, 2004; DEFRA y EA, 2002-06). En aguas de bebida no debe superarse una concentración de 10 µg/L.

Los mayores riesgos de contaminación de suelos por As se encuentran en zonas donde se hayan realizado actividades mineras y siderúrgicas, procesos de combustión, gestión de residuos o utilización de pesticidas para la conservación de madera o la eliminación de plagas recalcitrantes.

Su concentración en suelos naturales de Galicia es relativamente baja, con la mayor parte de los datos en concentraciones inferiores a 60 ppm, siendo los valores más altos los que se encuentran en algunas zonas de pizarras carbonosas debido a su acumulación preferencial, como elemento calcófilo, en los sedimentos finos, de tipo reduzato, que se formaron en ambientes marinos y fueron posteriormente metamorfizados en procesos de bajo grado. También es en los suelos derivados de estas rocas en las que son relativamente frecuentes los valores más altos, de hasta 170 ppm. En los suelos derivados de otras rocas este valor es mucho más bajo y con frecuencia (< 40 ppm).

En los suelos de Galicia, la concentración media de arsénico es muy variable, desde 7 mg/kg en rocas ultrabásicas a 44,5 mg/kg en pizarras, aunque no en todos los tipos de pizarra (hay una fuerte oscilación, desde 3 a 168 mg/kg, dependiendo de la presencia de mineralizaciones). Las anomalías de concentración aparecen claramente asociadas a dos tipos de emplazamientos geológicos, las pizarras del paleozoico oriental y el complejo de rocas básicas y esquistosas de Bergantiños (Anexo-As). El percentil 90, considerando ponderadamente todos los suelos de Galicia, es 54 mg/kg (17-139 mg/kg, en rocas ultrabásicas y pizarras, respectivamente); el percentil 95 es 64 mg/kg (18-144 mg/kg) y el

parámetro Media+2DT 60 mg/kg (17 mg/kg en suelos sobre rocas ultrabásicas a 135 mg/kg en pizarras). Las especies en que se puede aparecer como forma estable en suelos naturales son las de $H_2AsO_4^-$ en la mayor parte de los suelos y sólo cuando el pH es mayor de 6,0 la forma estable sería el $HAsO_4^{2-}$. En medios anóxicos puede presentarse como As_2S_3 (Fig. 12).

Tabla 16.- Síntesis de los principales parámetros estadísticos del contenido de As en suelos de Galicia (horizontes superficiales)(mg/kg).

Arsénico	Granitos	Pizarras	Esquistos	Básicas	Sedimentos	Ultrabásicas	Calizas	Cuarcitas	Total/ponderado
Media	12,3	44,5	22,4	9,8	14,8	6,9	19,0	25,1	21,03
Mediana	8,0	22,5	18,5	7,5	11,0	6,0	17,8	12,2	13,56
D.típica	11,8	45,3	17,7	8,4	12,3	4,9	11,8	33,4	19,61
M+2DT	35,9	135,1	57,7	26,5	39,4	16,7	42,5	92,0	60,25

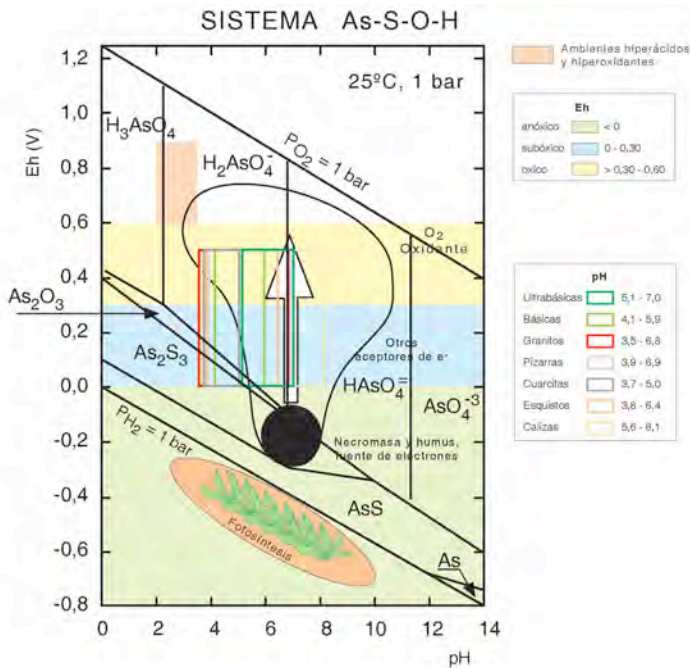


Fig. 12.- Especies estables en las condiciones Eh-pH de los suelos de Galicia.

NIVELES GENÉRICOS DE REFERENCIA

NGR litológicos (1ª Aproximación)

Considerando globalmente todos los resultados del apartado anterior y ponderando la superficie ocupada de los diferentes materiales geológicos, el NGR_L para As en suelos de Galicia se ha fijado en 45 mg/kg, (140 mg/kg en suelos sobre pizarras con arsenopirita), genérico para todos los usos y objeto de protección (salud humana y ecosistemas).

NGR basados en riesgos

Se han establecido teniendo en cuenta el NGR_L en los suelos de Galicia y los cálculos y/o aproximaciones realizadas para protección de la salud humana y los ecosistemas.

1) Protección de la salud humana

- *Otros Usos*: Los cálculos realizados considerando exclusivamente las rutas de entrada ingestión de suelo, inhalación de partículas, contacto dérmico e ingestión de planta, dan como resultado que el parámetro limitante para la definición del $NGR(As)_{otros\ usos}$ es el valor obtenido para la ruta ingestión de planta, y considerando el As por sus efectos cancerígenos. Para un nivel aceptable de riesgo de cáncer de $1:10^5$, el umbral de referencia resulta 1,4 mg/kg de suelo (se consideró una tasa de ingestión de vegetales de 0,26 kg/día y una fracción de ingestión desde la fuente contaminada del 30%). El valor obtenido para ingestión de suelo, para As-cáncer, es también muy bajo (4 mg/kg). Los valores obtenidos para contacto dérmico e inhalación de partículas son considerablemente más elevados (45 y 6099 mg/kg, respectivamente). Para esta última ruta, el valor obtenido para toxicidad crónica resulta más limitante que para efectos cancerígenos, al aceptarse un riesgo de 10^{-5} (no lo sería para un riesgo de 10^{-6}).

Tal como ha sido señalado anteriormente, en este trabajo se ha tenido en cuenta, como ruta de riesgo, la contaminación de acuíferos superficiales o subsuperficiales, dado el elevado índice de calidad general de las aguas fluviales y freáticas de Galicia y el uso que habitualmente se hace de los acuíferos naturales en, prácticamente, todo el territorio y que pueden afectar a la salud humana tanto directa como indirectamente (por ingestión de peces). El procedimiento de cálculo utilizado sigue, en líneas generales, el modelo propuesto por US.EPA (2001) adaptado a las condiciones generales de los suelos de Galicia. De todas formas, debe señalarse que el valor obtenido para este elemento presenta incertidumbres, por una parte, debido a que se utiliza un método que considera el As solamente en cuanto a sus efectos sistémicos. Por otra, debido a que el coeficiente de reparto sólido/soluble (K_p) es fuertemente dependiente de las propiedades físico-químicas de cada suelo, así como de otros aspectos propios del emplazamiento (climáticos y fisiográficos). El valor estimado para la protección de acuíferos sirve como referencia útil que, en todo caso, podrá ser mejor ajustado a medida que se disponga de una base de datos más amplia.

Considerando el riesgo de migración a aguas superficiales (ingestión de agua), para un factor de dilución de 20 y tomando un valor de pH de 5,5 para la disolución de suelos de Galicia, el nivel de referencia para As resulta entre 5 y 26 mg/kg, según se considere como objetivo de calidad de aguas una concentración de 0,01 o de 0,05 mg/L (OMS y EPA, respectivamente); para una dilución 10, el nivel de referencia calculado oscila entre 2,5 y 13 mg/kg.

Teniendo en cuenta todos estos resultados, el $NGR(As)$ para protección de la salud humana no debería exceder de 1,5 mg/kg. Considerando que el nivel edafogeoquímico de fondo de los suelos de Galicia es 45 mg/kg (y mayor de 60 mg/kg en esquistos y pizarras de áreas mineralizadas), se ha optado por establecer un $NGR(As)_{otros\ usos}$ de 50 mg/kg, para todos los materiales, solo superable en zonas de demostrada presencia de arsenopirita (que deberían ser consideradas para estudios de riesgo natural). En cualquier caso, la elevada peligrosidad del As debe tenerse en cuenta y la contaminación por este elemento fuertemente controlada y, en lo posible, minimizada.

- *Uso Urbano*: Los cálculos realizados para el establecimiento de los niveles de referencia dan como resultado que la ruta limitante, en este escenario, es la ingestión de suelo (24 mg/kg, si se considera As-efectos sistémicos, 4 mg/kg si se considera As-cáncer, a un nivel de riesgo aceptable de 10^{-5}). Haciendo el mismo razonamiento que en el escenario anterior, dado que el valor calculado es considerablemente más bajo que el existente en el fondo edafogeoquímico de los suelos de Galicia, el $NGR(As)_{urbano}$ propuesto finalmente es 50 mg/kg (en pizarras con arsenopirita, 140 mg/kg).

- *Uso Industrial*: La ingestión de suelo es la ruta dominante en la definición del nivel de referencia para este escenario, resultando un valor de 6 mg/kg (As-cáncer), inferior al fondo edafogeoquímico de los suelos de Galicia. Por ello, se propone un $NGR(As)_{industrial}$ de 50 mg/kg (140 mg/kg, en pizarras con arsenopirita).

Tabla 17.- Cálculo de los niveles de referencia para arsénico en diferentes rutas y escenarios y propuesta de NGR_{As} para suelos de Galicia (análisis de suelo: digestión en microondas de muestra triturada, fracción <2mm; determinación por espectrometría de AA). FEG: Fondo edafogeoquímico; S:efectos sistémicos; C:efectos cancerígenos ($nra=10^{-5}$).

Arsénico (mg/kg)		O.USOS	URBANO	INDUSTRIAL	
FEG (NGR_L)	45*				
Protección Salud Humana	Ingestión de suelo	S	49	24	613
		C	4	4	6
	Inhalación de partículas	S	6099	6099	8538
		C	7696	7696	12930
	Contacto dérmico	S	1830	279	-
		C	45	45	-
	Ingestión de cultivos	S	92	-	-
		C	1,4	-	-
	Ingestión de aguas ^d		26-5 (13^1 - $2,5^1$)		
	$NGR_{S, Humana}$		50^(A)	50^(A)	50^(A)
Protección Ecosistemas	Protección de aguas ^d		26		
	Protección de organismos (Disolución del Suelo 1:1)		1,3		
	Fitotoxicidad		15-50 ^a 10 ^b		
$NGR_{ecosistemas}$		50^(A)			

*: es superado en algunos tipos de esquisto (60 mg/kg) y pizarras (140 mg/kg), en áreas mineralizadas

^(A): 140 mg/kg en suelos sobre pizarras con arsenopirita

^a: Kabata Pendias y Pendias (1992)

^b: LOAEL (US.EPA,1996) (Woolson et al., 1971)

^d: calculado para concentraciones objetivo de 0,05 y 0,01 mg/L, disoluciones de suelo de pH 5,5 y un factor de dilución 20; (¹: factor de dilución 10)

2) Protección de ecosistemas

Para el establecimiento de los niveles de referencia para la protección de ecosistemas se han utilizado diferentes aproximaciones, como la calidad de aguas fluviales (protección de peces y vertebrados de vida libre), la calidad de disoluciones del suelo (protección de

organismos del suelo) y el nivel de referencia obtenido para la ruta ingesta de vegetales-salud humana (protección de herbívoros), considerando una exposición y sensibilidad similares a la de humanos. Asimismo, se han tenido en cuenta datos existentes en la bibliografía sobre los umbrales de fitotoxicidad más frecuentemente detectados en distintos suelos del mundo.

Los niveles de referencia estimados resultan, de mayor a menor, 26 mg/kg para la protección de cauces (aplicando un factor de dilución 20 y calculado para As-efectos sistémicos), 10 mg/kg, teniendo en cuenta el umbral mínimo (observado) de fitotoxicidad, y, 1,4 mg/kg, para la protección de la disolución del suelo y para la protección de herbívoros por ingesta de planta (para As-cáncer). Teniendo en cuenta estas aproximaciones se propone un NGR(Sb)_{eco} de 50 mg/kg, que cubre el percentil 95 de los suelos naturales en todas las rocas de Galicia, excepto algunas pizarras de áreas mineralizadas, para las que se podría llegar a su nivel máximo de fondo (140 mg/kg).

Otras normativas

El SSL establecido por EPA para la protección de la salud humana, en áreas urbanas, es 0,4 mg/kg para la ruta ingestión de suelo y calculado para As-cáncer con un nivel de riesgo aceptable de 10^{-6} . El mismo valor es obtenido para ingestión de planta. La inhalación de partículas representa un riesgo mucho menor (SSL: 770 mg/kg) y para la migración a aguas (consumo de agua) oscila desde un valor de 29 mg/kg (para FD: 20 y pH de la disolución 6,8) a 1 mg/kg (dilución 1). Para suelos industriales, los SSL propuestos son 2-4 mg/kg, para ingestión accidental de suelo, 1400 mg/kg, para inhalación de partículas y 29-1 mg/kg para migración a aguas (FD 20 o 1, respectivamente) (US.EPA, 1996-2001).

En Alemania, los niveles de posible riesgo (TV) establecidos para recreo infantil, áreas residenciales, parques y zonas industriales son, respectivamente, 25, 50, 125 y 140 mg/kg (Soil Protection Act, FSPA, 1998; CSO, 1999). En el Reino Unido, se establece un valor SGV (Soil Guideline Value) de 20 mg/kg, tanto para usos genéricos, que incluyen el cultivo de plantas, jardines y bosques, como para uso urbano, con y sin ingestión de plantas. El modelo aplicado para estos cálculos (CLEA) considera el As exclusivamente en cuanto a sus efectos sistémicos, como ruta de exposición, únicamente la ingestión oral y, como receptor, un receptor infantil (tanto para escenarios urbanos como para otros usos). Para zonas industriales, el SGV(As) es 500 mg/kg (DEFRA y Environmental Agency, 2006). La propuesta de Australia no es muy diferente. Para uso residencial, el HIL(As) es 100 mg/kg, y para uso industrial, 500 mg/kg. El Nivel de Investigación para protección de ecosistemas es 20 mg/kg (DoE, 2003).

Los valores establecidos en Holanda son todavía más elevados. A partir de un nivel de fondo de 29 mg/kg, se establece un valor de intervención (IV) para la protección de la salud humana de 678 mg/kg, para todos los usos de suelo (considerando ingestión de suelo + consumo de plantas + inhalación de partículas). La propuesta integrada incluye consideraciones ecotoxicológicas, de manera que el IV-integrado resulta, finalmente, de 55 mg/kg (VROM, 2000). En 2001 se establecieron los niveles SRC (concentración de serio riesgo de contaminación) en suelos. El SRC_{humanos} es más elevado que el IV_{humanos}, 576 mg/kg, aunque la propuesta final que integra consideraciones de ecotoxicidad, es de 85 mg/kg, para todos los usos (RIVM, 2001).

En España, los NGR(As) propuestos en la Comunidad de Madrid, con un VR90 de 24 mg/kg, son 24, 24 y 40 mg/kg, para Otros Usos, Uso Urbano e Industrial, respectivamente.

En la Comunidad de Cataluña, el nivel de fondo de As en suelos es 10 mg/kg; el NGR propuesto para la protección de la salud humana, en todos los escenarios, es 30 mg/kg, y, para la protección de ecosistemas, 10 mg/kg. En el País Vasco, los valores indicativos de evaluación para As son 30 mg/kg, para zonas de juego infantil, suelo urbano, parque público y otros usos, y 200 mg/kg, para zonas industriales, pero se reconoce que los niveles de riesgo de este elemento son muy elevados y que las concentraciones existentes en los suelos naturales (fondo edafogeoquímico) superan lo deseable en muchas situaciones.

7.2.3. BARIO

GENERALIDADES

El bario es un elemento de carácter metálico, litófilo, que aparece en la corteza en concentraciones relativamente altas como constituyente de distintos minerales (siempre con un estado de valencia Ba^{2+}), en combinaciones carbonatadas, como witerita ($BaCO_3$), sulfatadas, como barita ($BaSO_4$), o silicatadas, como la berilita ($Be_2BaSi_2O_7$), así como en sustitución isomórfica de elementos de radio atómico elevado, como Ca o K, con índice de coordinación 12. El contenido medio es 425 mg/kg (Pais y Jones, 2000), con una fuerte oscilación, entre 0,5-1200 mg/kg, en rocas magmáticas, y entre 50-800 mg/kg, en rocas sedimentarias.

La concentración en suelos varía entre 20 y 3000 mg/kg, señalándose un valor medio en torno a 500 mg/kg (Kabata Pendias y Pendias, 1992). La fracción biodisponible es generalmente baja, sobre todo en medios de pH neutro a básico y con contenidos altos de Ca y Mg. También en presencia de azufre y medio oxidado se favorece la formación de precipitados ($BaSO_4$) estables, prácticamente inmóviles en un amplio campo Eh-pH. La biodisponibilidad aumenta en medios ácidos, desaturados, con bajos niveles de sulfatos, fosfatos y materia orgánica y textura arenosa a franco arenosa. La especie soluble es el Ba^{+2} y su concentración en agua dulce suele ser inferior a 3 $\mu g/L$, con un valor de referencia de 10 $\mu g/L$. En agua de mar es ligeramente más elevada con valores medios de 13 $\mu g/L$.

La concentración media en plantas es 15 mg/kg, en un intervalo que puede variar entre 1 y 198 mg/kg, con un índice de bioacumulación bajo a moderado; se cita como valor de referencia en plantas una concentración de 40 mg/kg (Pais y Jones 2000). La fitotoxicidad es baja, considerándose un elemento fisiológicamente inactivo, en condiciones normales. Se señala como referencia de toxicidad moderada un contenido de 200 mg/kg y como referencia tóxica absoluta, 500 mg/kg en planta.

En los suelos naturales de Galicia su concentración suele ser inferior a 300 ppm, con los valores más bajos en suelos derivados de rocas básicas, ultrabásicas y granitos y, los más elevados, en suelos derivados de calizas y pizarras (en ocasiones valores de hasta 500 ppm), reflejando su relación con los materiales calcáreos que se intercalan entre las pizarras. Esto lleva a que las anomalías de mayor concentración aparezcan asociadas al Paleozoico oriental rico en formaciones calcáreas de Lugo y Orense, si bien también aparecen otras dos zonas anómalas de menor intensidad y extensión en los esquistos de Ordenes y en el entorno de As Pontes pudiendo estar influidas por los procesos de combustión de carbón. La concentración media en el conjunto de los suelos analizados es 124 mg/kg (64 mg/kg en suelos sobre rocas básicas y 207 mg/kg en suelos sobre