

Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia

Methods for establishing baseline values for heavy metals in agricultural soils: Prospects for Colombia

Germán Rueda Saa^{1}, Jenny Alexandra Rodríguez Victoria^{2†}, y Raúl Madriñán Molina^{3‡}.*

¹ Ingeniero Sanitario, M.Sc. Profesor Asistente Universidad Nacional de Colombia sede Palmira, Colombia.

² PhD., Ingeniera Sanitaria de la Universidad del Valle, Colombia. Profesora Asociada de la Universidad del Valle, Escuela EIDENAR, Colombia.

³ PhD., Ingeniero Agrónomo de la Universidad Nacional de Colombia. Profesor Asociado de la Universidad Nacional de Colombia sede Palmira, Colombia.

*Autor para correspondencia: ghruedas@palmira.unal.edu.co; †jennyrodriguez@correounivalle.edu.co; ‡rmadrinanm@palmira.unal.edu.co

Rec.: 04.04.11 Acept.: 07.10.11

Resumen

Los problemas ambientales de los metales pesados en los suelos están relacionados con su carácter tóxico cuando se acumulan o cuando interactúan con algunas propiedades específicas, se movilizan a través del perfil a la cadena trófica mediante los cuerpos de agua o los cultivos y pueden llegar a afectar la salud humana. En países desarrollados el establecimiento de valores de referencia de estos metales ha permitido el mejoramiento de la planeación y la gestión ambiental del recurso suelo, y se ha convertido en un instrumento de control para las entidades ambientales que ha permitido evaluar el impacto en diferentes actividades agrícolas.

En este artículo se analizan diferentes conceptos relacionados con los niveles de metales pesados en suelos agrícolas y la incidencia de las características edafológicas en su concentración. Se revisan, igualmente, algunas metodologías para derivar valores de referencia específicos aplicables a suelos agrícolas colombianos, y se plantean algunas perspectivas orientadas a la protección y recuperación de suelos en el país. En Colombia en la actualidad no se cuenta con criterios y estándares de calidad para metales pesados en suelos agrícolas; por esto se hace necesario gestionar el apoyo de entidades gubernamentales con el fin de iniciar y desarrollar investigaciones en diferentes sectores agrícolas primarios, contribuyendo de esta forma a garantizar la producción agrícola y la sostenibilidad ambiental del recurso suelo.

Palabras clave: Contaminación de suelos, metales pesados, recuperación de suelos.

Abstract

From an environmental perspective, the importance of heavy metals in soils is related with their toxicity either due to accumulation or to any interaction between them and some of the specific properties. In each case, heavy metals can move through soil profile and transfer into the trofic chain by using water bodies or crops affecting de human health. In developed countries, the establishment of baseline values has permitted improvements in the environmental management plans of soils. Baseline values are transforming in a control tool for environmental agencies for test the impact of heavy metals in a variety of agricultural activities. This article analyses different concepts related with heavy metals

levels in agricultural soils and its incidents of the soil characteristics over the concentration, at the same time some methodologies to obtain specific baseline values from identification of the natural concentration are reviewed. Also included are some prospects for Colombia related to the soil protection and remediation. Currently, in Colombia there are no studies related to obtain baseline values of heavy metals in agricultural soils. For this reason the need to find support from government agencies such as the Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial y el Ministerio de Agricultura, in order to start and develop research in some primary agricultural sectors to guarantee the production and the environmental sustainability of soils.

Key words: Heavy metals, soil pollution, soil remediation.

Introducción

Las propiedades y características de los suelos agrícolas y las condiciones ambientales imperantes en el medio afectan las propiedades fisicoquímicas de las sustancias almacenadas y condicionan su capacidad amortiguadora hasta un punto tal que llegan a comportarse como sustancias tóxicas o contaminantes, lo cual a su vez afecta la sostenibilidad y la preservación de los ecosistemas y la biodiversidad (Valladares *et al.*, 2009).

Debido a las necesidades tecnológicas de la agricultura moderna y a los cambios en los patrones en los usos del suelo las diferentes prácticas agronómicas se han centrado en el aumento de la productividad y el control de plagas y enfermedades, empleando para ello productos fitosanitarios con consecuencias positivas para el rendimiento de los cultivos, pero que debido a su uso indiscriminado han acelerado la incorporación de diferentes sustancias que contienen metales pesados, los cuales pueden llegar a ser tóxicos para los cultivos, degradar los suelos, disminuir la biodiversidad y contaminar los cuerpos de agua (Micó, 2005; Díez, 2006; Díez *et al.*, 2009).

El interés ambiental por los metales pesados en suelos agrícolas está relacionado con su carácter acumulativo, su no biodegradabilidad, su capacidad de inadvertida acumulación en el perfil del suelo hasta concentraciones tóxicas y su interacción con diferentes propiedades del suelo que determinan su acumulación, movilidad y biodisponibilidad hacia otros componentes del ecosistema (Alloway 1995; Assadian *et al.*, 1998; García y Dorransoro, 2005; Miller *et al.*, 2004; Dach y Starmans, 2005; Abreu

et al., 2005; Mapanda *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2006; Micó *et al.*, 2006; Hernández *et al.*, 2007; Yay *et al.*, 2008).

La contaminación por metales pesados en el suelo puede llegar a persistir cientos y miles de años, aun después de que su incorporación se haya detenido. En el caso de metales como el Cd, Cu y Pb pueden llegar a tener una vida media en el suelo de 15 a 1100, 310 a 1.500 y 740 a 5.900 años, respectivamente, y sus concentraciones están influenciadas por el tipo de suelo y la movilidad relativa en función de las características fisicoquímicas, el clima y la topografía (Alloway 1995; Mapanda *et al.*, 2005; Peris, 2006; Borges Júnior *et al.*, 2008; Krishna y Govil, 2008; Dantu, 2009).

En relación con la toxicidad, los metales pesados pueden ser absorbidos por las raíces de los cultivos o lixiviados hasta los acuíferos, causar así la contaminación de las aguas subterráneas, y de esta forma ser tóxicos para las plantas, los animales y los humanos, a través de la cadena alimentaria. En los últimos años ha existido un mayor reconocimiento de los efectos adversos que tienen estos metales, principalmente en la población infantil; esto ha llevado a que los gobiernos de los países más industrializados, en especial en regiones con alta densidad poblacional, donde los suelos son intensamente utilizados, hayan actualizado sus legislaciones con el fin de reducir las concentraciones de metales pesados en el ambiente (Granero y Domingo, 2002; Hernández *et al.*, 2007; Udovic *et al.*, 2007; Borges Júnior *et al.*, 2008; Krishna y Govil, 2008; Dantu, 2009; Sun *et al.*, 2010).

En la Unión Europea, por ejemplo, en las últimas dos décadas el problema de la con-

taminación de metales pesados ha llevado a los tomadores de decisión y planificadores de este recurso a requerir mayor información de la calidad de los suelos para diferentes propósitos (agricultura orgánica, agroturismo, urbanización, zona de protección de aguas subterráneas, remediación, entre otros usos). Esto ha permitido una adecuada planeación y desarrollo del recurso suelo en diferentes países identificando la carga antropogénica de metales pesados en los ecosistemas, elaborando mapas de riesgo de contaminación para identificar zonas aptas para diferentes usos agrícolas y determinando las concentraciones máximas permisibles de metales pesados en las áreas definidas. No obstante, antes de plantear cualquier solución al problema de la contaminación por metales pesados del suelo se debe establecer una distinción entre aquellos que provienen de fuentes naturales y los derivados de actividades humanas (Micó, 2005; Romic *et al.*, 2007).

Los criterios de calidad para metales pesados en el suelo –valores de referencia– se han convertido en el principal requisito para la protección y preservación de los suelos agrícolas y posibilitan el conocimiento de los niveles de fondo o niveles naturales asociados con el material parental, con poca o mínima intervención antropogénica (Pérez *et al.*, 2000; Fadigas *et al.*, 2006; Micó *et al.*, 2007). Por esta razón en diferentes países se han adelantado investigaciones con objetivos orientados a proponer valores de referencia adaptados a las características específicas de los suelos en un área geográfica, su nivel de degradación, el grado de desarrollo tecnológico y el marco normativo para la preservación y conservación del medio edáfico (Pérez *et al.*, 2000; Castillo Carrión *et al.*, 2002; Gil *et al.*, 2002; Sánchez, 2003; Fadigas *et al.*, 2006; Peris, 2006; Micó *et al.*, 2007; Borges Júnior *et al.*, 2008; Brus *et al.*, 2009; Díez *et al.*, 2009; Gallardo y González, 2009; Gjoka *et al.*, 2010).

De acuerdo con las consideraciones anteriores, y teniendo en cuenta que la agricultura en el presente siglo debe responder por la sostenibilidad de la cadena alimentaria y garantizar que las tecnologías de producción no degraden el ambiente y cumplan con los

requerimientos ambientales (Dach y Starman, 2005), en esta revisión de bibliografía se hace un análisis del marco referencial de la contaminación por metales pesados en suelos agrícolas, considerando para ello los criterios de definición de valores de referencia y las metodologías adoptadas en diferentes países para establecer estos estándares de calidad, orientados a preservar y mejorar la calidad de los suelos. Finalmente, se espera que este análisis sirva de base conceptual para explorar diferentes perspectivas que permitan el desarrollo científico del marco normativo específico para metales pesados en suelos de diferentes subsectores agrícolas en Colombia.

Metales pesados en suelos agrícolas

Los metales pesados son elementos con densidad superior a 5 g/cm^{-3} . Generalmente se encuentran en pequeñas cantidades y pasan a ser tóxicos a partir de un determinado umbral de concentración. Entre ellos se encuentran más de 20 elementos que tienen relación con los seres vivos por ser esenciales para que los organismos completen su ciclo vital (Díez, 2006; Camilotti *et al.*, 2007). Estos metales se clasifican en dos grupos: el primero considera los micronutrientes esenciales para los organismos vivos (plantas, animales y humanos), como Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn, pero pueden producir efectos tóxicos cuando sobrepasan determinados niveles, y el segundo lo componen aquellos que no presentan una función biológica conocida y que después de determinados niveles provocan disfunciones graves en los organismos, incluidos los seres humanos, como es el caso de Cd, Pb, As y Hg (Moolenaar *et al.*, 1997; García y Dorronsoro, 2005; Granero y Domingo, 2002; Peris, 2006; Recatalá *et al.*, 2010). En el Cuadro 1 se presentan las características principales de algunos metales pesados de interés agrícola y ambiental.

Los metales pesados en suelos agrícolas generalmente aparecen en bajas concentraciones y presentan una gran variabilidad debido a la composición del material parental y los procesos de formación y evolución del suelo. Estas concentraciones se pueden modificar e incrementar por diversas prácticas agronómi-

Cuadro 1. Características principales de algunos metales pesados.

Metal pesado	Densidad (g/cm)	Número atómico	Nivel típico en suelos (mg/kg)	Esencial para organismos vivos	Tóxico
Pb	11.3	82	20	-	A, P, H
Cd	8.7	48	0.35	-	A, P, H
Cu	8.9	29	30	A, P, H	P
Zn	7.1	30	90	A, P, H	P
Cr	7.2	24	40	A, H	P, H
Ni	8.9	28	20	A, P, H	A, P, H

A: Animales; P: Plantas; H: Humanos.

Fuente: Micó (2005).

cas, como la aplicación de fertilizantes minerales y agroquímicos, fertilizantes orgánicos de origen animal o vegetal, enmiendas orgánicas, lodos de plantas de tratamiento de aguas y aguas residuales domésticas utilizadas para riego, que constituyen las principales fuentes de estos metales (Alloway 1995; Granero y Domingo, 2002; Nicholson *et al.*, 2003; Sánchez, 2003; Alonso-Rojo *et al.*, 2004; García y Dorronsoro, 2005; Abreu *et al.*, 2005; Peris, 2006; Battaglia *et al.*, 2007 Battaglia *et al.*, 2007; Camilotti *et al.*, 2007; Rodríguez *et al.*, 2008; Yay *et al.*, 2008; Díez *et al.*, 2009; Valladares *et al.*, 2009; Gjoka *et al.*, 2010). En el Cuadro 2 se presenta una estimación de las cantidades de metales pesados adicionadas al suelo a través de diversas fuentes.

La acumulación de metales pesados en suelos agrícolas es un riesgo para la vida de los organismos y la salud humana, y sus efectos negativos dependen de la concentración del metal y las propiedades específicas del suelo (Gjoka *et al.*, 2010). Para evaluar el impacto ambiental de estas sustancias contaminantes, en los últimos años diferentes investigaciones han estudiado esta

problemática y su correlación con los niveles encontrados en condiciones naturales (Mooleenaar *et al.*, 1997; Granero y Domingo, 2002; Sánchez, 2003; Liu *et al.*, 2005; Mapanda *et al.*, 2005; Fadigas *et al.*, 2006; Micó *et al.*, 2006; Peris, 2006; Hernández *et al.*, 2007; Krishna y Govil, 2008; Dantu, 2009; Sun *et al.*, 2010), lo que ha permitido la identificación de suelos contaminados a partir de la definición de criterios de umbral de contaminación, los que, a su vez, han permitido diferenciar entre las concentraciones de estos elementos en un suelo natural y uno alterado por la actividad antropogénica, su nivel de riesgo, a quién afecta, el nivel de tolerancia y las prioridades de recuperación (Castillo Carrión *et al.*, 2002; Fadigas *et al.*, 2006).

En este sentido, cuando se supera la capacidad amortiguadora por una carga continua de sustancias contaminantes o cambios en el pH del suelo, los metales pesados pueden liberarse y migrar a las aguas subterráneas o quedar biodisponibles en la solución del suelo para ser absorbidos por las plantas a través de las raíces (Micó, 2005). Adicionalmente, el riesgo de movilización de los metales pesados

Cuadro 2. Aportes estimados de metales pesados agregados a suelos agrícolas por diferentes fuentes (mg/kg).

Metal pesado¹	Fertilizantes fosfatados	Fertilizantes nitrogenados	Fitosanitarios	Estiércol	Lodos de aguas residuales
Pb	7 - 225	2 - 27	60	6.6 - 15	50 - 3000
Cd	0.1 - 170	0.05 - 8.5	1.38 - 1.94	0.3 - 0.8	2 - 1500
Cu	1 - 300	1 - 15	12 - 50	2 - 60	50 - 3300
Zn	50 - 1450	1 - 42	1.3 - 25	15 - 250	700 - 49000
Cr	66 - 245	3.2 - 19	13	5.2 - 55	20 - 40600
Ni	7 - 38	7 - 34	0.8 - 14	7.8 - 30	16 - 5300

¹ Fuentes de estos metales: Fertilizantes, residuos de PTAR, agroquímicos, compostaje, aguas de riego.

Fuente: Sánchez, 2003; Micó, 2005; Peris, 2006; Delgado, 2008.

a otros componentes del ecosistema (agua y alimentos) es función de las características específicas de cada suelo, como el contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico y otras propiedades características del tipo de suelo (Mapanda *et al.*, 2005). Es importante considerar, cuando se realicen investigaciones de metales pesados en suelos, que los niveles totales son una medida de la peligrosidad potencial de un suelo a futuro; sin embargo, si se quiere medir la peligrosidad real en el momento de la determinación se debe medir los metales en la fase disponible o asimilable del suelo (Tack *et al.*, 1997; Sánchez, 2003).

Niveles de fondo y valores de referencia de metales pesados

Como los metales pesados están presentes en la corteza terrestre de forma natural, su distribución en los suelos está condicionada por la concentración natural del material parental y por aportes antrópicos; por lo tanto, el establecimiento de niveles estándar de metales pesados o valores de referencia para la valoración de la contaminación del suelo es el principal requisito de calidad y protección de las funciones agrícolas y ecológicas y la principal herramienta de decisión para la planificación futura de los suelos. La definición de estos niveles estará relacionada con la dinámica de los metales pesados en el suelo y sus características, que pueden modificar los umbrales de toxicidad (Pérez *et al.*, 2000; Sánchez, 2003; Brus *et al.*, 2009).

El *background* geoquímico ha sido definido como la ausencia de anomalías en un elemento o compuesto en el medio suelo; pero que no necesariamente equivale a la definición de bajas concentraciones de tal elemento o compuesto. El *background* natural, o nivel de fondo, se define como la concentración natural de un elemento con poca o mínima intervención antropogénica, asociado principalmente al material parental del suelo (Díez, 2006). Por otro lado, debido a que es casi imposible encontrar suelos sin intervención humana, se han propuesto en diferentes investigaciones el uso de conceptos como *niveles de fondo* o *de referencia* para establecer las concentraciones de un elemento

con un grado de confianza significativo. Estos niveles establecen la concentración total de un elemento para una región y en un periodo dado, incluidas las actividades difusas o de área, como las deposiciones atmosféricas o la fertilización (Horckmans *et al.*, 2005; Peris, 2006; Micó *et al.*, 2007).

Los niveles de referencia son la máxima concentración admisible sin que se produzcan efectos adversos sobre los organismos en el suelo, y tienen en cuenta aspectos como la biodisponibilidad de los metales, sus propiedades fisicoquímicas y los usos del suelo (Micó *et al.*, 2007; Alloway 1995; Sánchez, 2003; Horckmans *et al.*, 2005; Díez, 2006; Fadigas *et al.*, 2006; Peris, 2006; Gjoka *et al.*, 2010).

Antes de que un suelo sea declarado contaminado se requiere establecer su calidad a través de la determinación de los niveles de fondo de metales pesados, lo cual posibilita la adopción de criterios adecuados en las labores de limpieza y remediación de suelos contaminados (Alonso-Rojo *et al.*, 2004; Díez, 2006; Micó *et al.*, 2007). La gran mayoría de valores de referencia propuestos en diferentes regiones del mundo, a partir del análisis de los niveles de fondo, se han establecido con base en la determinación de la concentración total de metales, sin considerar que la toxicidad de un metal es función de su movilidad o biodisponibilidad en el suelo (Díez, 2006; Micó *et al.*, 2007).

Para analizar el grado de avance en la investigación de los valores de referencia de metales pesados en suelos es necesario presentar la evolución que ha tenido el marco normativo de la contaminación por metales pesados en suelos, que se inició en los años setenta. Fue en Europa donde surgieron las mayores preocupaciones ambientales, a raíz del creciente desarrollo agrícola, que pasó de 200.000 hectáreas de cultivos orgánicos en 1980 a 3.8 millones de hectáreas en 2000, lo cual implicó un aumento en la vulnerabilidad de contaminación por metales pesados (Dach y Starmans, 2005).

Las directrices básicas en Europa sobre suelos se basan en la Carta del Suelo, promulgada por el Consejo de Europa en 1972 y reafirmada en el ámbito internacional a partir de la Cumbre de la Tierra en Río de Janeiro en

1992, en que los Estados participantes firmaron una serie de declaraciones relacionadas con la protección de suelos. En abril de 2002 la Comisión de las Comunidades Europeas en materia de medio ambiente promulgó el documento *Hacia una estrategia temática para la protección del suelo* en la Unión Europea, que incluyó entre sus objetivos prioritarios la evaluación de los contaminantes en el suelo a partir del análisis de las concentraciones, su comportamiento ambiental y los mecanismos de exposición. Sin embargo, en septiembre de 2006 la Comisión estableció que existen 3.5 millones de lugares potencialmente contaminados y que por lo tanto se debe continuar con la protección y utilización sostenible de los suelos adoptando para ello medidas en la fuente y restaurando los suelos degradados (Castillo Carrión *et al.*, 2002; COM, 2002; COM, 2006; Micó *et al.*, 2007).

El país con más experiencia y desarrollo en torno a la protección de la contaminación de los suelos es Holanda, que a través del Ministerio de Planificación de Vivienda y Medio Ambiente (NMHSPE) elaboró estándares de calidad de suelos y aguas en 1991 y valores de referencia y de intervención para la calidad de suelos en 1994. Los valores de referencia propuestos para suelos (Cuadro A-B-C, o "lista holandesa" del Ministerio de Salud Pública Holandés, publicadas en 1987 y revisadas en 1991 y 1994) corresponden al valor del percentil 95 de las concentraciones que se encuentran en diferentes reservas naturales de este país; en esta escala de valoración, el valor A de referencia representa el mínimo nivel de riesgo por debajo del cual es posible cualquier uso del suelo; los valores entre A y C definen la afectación de la calidad del suelo cuya remediación se debe considerar; por encima del valor C, o valor de intervención, es necesario emprender acciones de remediación (Pérez *et al.*, 2000; Castillo Carrión *et al.*, 2002; Sánchez, 2003; Brus *et al.*, 2009).

Para España, el Decreto Real Español 9/2005 estableció los criterios para declarar un suelo contaminado, que incluyen los niveles genéricos de referencia para la protección de ecosistemas y la salud humana en función de los usos del suelo, así como los criterios para su estimación, el desarrollo de pruebas

de toxicidad y el análisis de riesgos. De acuerdo con este decreto los valores de referencia para metales se adoptarán a partir de la suma de la concentración media más el doble de la desviación típica de las concentraciones existentes en suelos de zonas próximas no contaminadas y con sustratos geológicos de similares características (BOE, 2005; Micó *et al.*, 2007; Recatalá *et al.*, 2010).

Los criterios oficiales de la contaminación por metales pesados utilizados para evaluar la calidad del suelo en Polonia fueron desarrollados por el Instituto de Ciencias del Suelo en Pulawy; se incluyeron seis metales pesados (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn) y se establecieron categorías de contaminación: 1) ligera, 2) moderada, 3) considerable, 4) muy contaminados y 5) extremadamente contaminados. Las dos primeras categorías se consideran seguras para la salud humana y el ambiente (Sánchez, 2003; Dach y Starmans, 2005).

En Estados Unidos la USEPA elaboró en 1996 el documento *Soil Screening Guidance*, desarrollado para acelerar y facilitar la evaluación y limpieza de los suelos. En este documento se incluyó la metodología para determinar el riesgo y los niveles de exploración para contaminantes en suelos, que permite identificar las áreas de interés ambiental. Estas normas se basan en las políticas de determinación de la valoración del riesgo y establecen los niveles de fondo y el estudio de toxicidad de las personas y el ambiente (Sánchez, 2003).

En el Cuadro 3 se presentan diferentes valores de referencia de metales pesados que se han propuesto para la recuperación y protección de suelos agrícolas en diferentes regiones del mundo. Los valores establecidos están asociados a las condiciones naturales para cada tipo de suelo; de allí la importancia de su determinación local específica, por lo que no deben ser copiados de otros países o regiones, evitando así interpretaciones incorrectas de contenidos de metales pesados en suelos agrícolas. Así, pues, el establecimiento de la contaminación no puede realizarse de manera genérica para todos los suelos, sino que hay que tener presente el tipo, la composición y el uso actual o potencial de cada uno. Las interpretaciones anteriores llevan a

Cuadro 3. Valores de referencia de metales pesados en diferentes regiones (mg/kg).

Ciudad	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni	Referencia
Holanda	85	0.80	36	140	100	35	Lista Holandesa de Valores, 1994 (25% arcilla, 10% materia orgánica) citado por (Brus <i>et al.</i> , 2009)
Málaga - España	69	0.50	65	132	132	58	(Castillo Carrión <i>et al.</i> , 2002)
Granada - España	36	-	26	76	66	20	(Diez <i>et al.</i> , 2009)
Brasil	17	0.5	35.1	59.9	40.2	13.2	(Fadigas <i>et al.</i> , 2006)
Almería - España			25	394			(Gil <i>et al.</i> , 2002)
Alicante - España	28	0.7	28	83	36	31	(Micó <i>et al.</i> , 2007)
Comunidad de Madrid - España	88	0.84	34	109	-	-	(Pérez <i>et al.</i> , 2000)
Medina del Campo Valladolid - España	13.78	0.44	9.41	33.44	16.14	9.81	(Sánchez, 2003)
Tirana - Albania	85.5	0.7	36.3	151	113.7	41.9	(Gjoka <i>et al.</i> , 2010)
China	37.5	0.43	31.7	117.7	58.9	27.5	(Wei y Yang, 2010)
South Hyderabad - India	20	-	35	71	35	20	(Dantu, 2009)
Promedios mundiales en suelos	10 - 84	0.06 - 1.1	6 - 80	17 - 125	7 - 221	4 - 55	(McBride, 1994)

afirmar que el contenido natural de metales pesados en suelos es muy variable, por lo cual es inadecuado establecer criterios generales, en la medida que en algunos sitios los niveles de fondo podrán ser superiores o inferiores (Tack *et al.*, 1997; Sánchez, 2003; Horckmans *et al.*, 2005; Fadigas *et al.*, 2006).

Metodologías para obtener los valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas

Criterios para establecer los niveles de fondo

Los niveles de fondo de metales pesados en una zona geográfica pueden determinarse mediante un intervalo de valores de concentración, donde se ubicarán la mayoría de los datos de las muestras y se representarán los valores asociados principalmente al material parental del suelo o suelos con poca intervención antropogénica. Por esta razón diferentes actividades antropogénicas o prácticas agrícolas intensivas pueden elevar los contenidos totales de metales pesados, lo que conllevaría la obtención de valores discordantes, generalmente asociados a contaminación específica, y generalmente hace necesario un análisis cuidadoso para la adecuada determinación de los niveles de fondo (Brus *et al.*, 2002; Peris, 2006).

Antes de la derivación de los niveles de fondo de metales pesados en una región es necesario garantizar el desarrollo de una ade-

cuada fase de muestreo de suelos y análisis de las muestras. En el desarrollo del proceso es necesario garantizar tanto la calidad en la toma de las muestras como los aspectos relacionados con el procedimiento de muestreo, hipótesis de distribución de contaminantes y tamaño de muestra óptimo. Estos aspectos son de vital importancia para la obtención de recomendables resultados en la fase de análisis, que generalmente se realiza por espectrofotometría de absorción atómica (AAS) y espectrofotometría de emisión de plasma (ICP) (USEPA, 1996, USEPA, 1997; De Miguel *et al.*, 2002).

Los resultados de la fase de análisis de laboratorio son el insumo para la determinación de los niveles de fondo de metales pesados en suelos, y para su derivación se utilizan diferentes métodos estadísticos, como la media, la desviación estándar, el mínimo y el máximo. En algunas investigaciones se ha utilizado la media aritmética para determinar las concentraciones de metales pesados con distribución normal, la media geométrica para distribución log-normal y la mediana si la distribución es no normal. Otros autores utilizan los percentiles para el análisis de resultados en la distribución no normal (Esser, 1996; Díez, 2006; Peris, 2006). De igual manera, para declarar un suelo no contaminado por metales pesados se han utilizado ecuaciones de regresión para establecer la

correlación entre determinadas propiedades de los suelos, como el porcentaje de arcilla y contenido de materia orgánica y las máximas concentraciones de metales (Díez, 2006). En Holanda la determinación de los niveles de fondo se realizó teniendo en cuenta la naturaleza del suelo y el análisis se expresó en función del porcentaje de arcilla (H) y materia orgánica (L). En el Cuadro 4 se incluyen las ecuaciones utilizadas para la determinación de los niveles de fondo (mg kg⁻¹) de acuerdo con el criterio holandés (Sánchez, 2003).

Criterios para derivar los valores de referencia

Los valores de referencia resultan a partir de la determinación de los niveles de fondo de metales pesados en suelos no contaminados, al incrementar los niveles de fondo en un valor estadístico que refleja la variabilidad de las concentraciones normales en el suelo. En diferentes regiones del mundo se han propuesto diferentes metodologías (Cuadro 5) para determinar los valores de referencia que han permitido desarrollar el marco normativo de prevención y protección de la contaminación de metales pesados en suelos (De Miguel *et al.*, 2002; Peris, 2006; Gallardo y González, 2009).

Métodos estadísticos descriptivos

En el establecimiento de los valores de referencia de metales pesados en suelos se utilizan parámetros estadísticos descriptivos sencillos –como la media, la mediana y el valor máximo de los valores de concentración en una región–, y a partir de estos se derivan los

valores de referencia. En general se han propuesto valores de referencia genéricos que se aplican a cualquier área de estudio, independientemente de las características edáficas del suelo y valores de referencia específicos, cuyos valores se determinan en función de sus características edáficas (Peris, 2006).

El método estadístico más usado para la obtención de los valores de referencia es la ecuación $X+nDE$, donde X es el valor medio de los niveles de fondo y DE es la desviación estándar típica de las concentraciones del metal pesado. Cuando los datos siguen una distribución normal, el 95% de los datos se encontrarían incluidos en el intervalo $X\pm 2DE$, que es el valor adoptado en España por el Real Decreto 9/2005 para la determinación de los valores de referencia genéricos, mientras que el 99.7% estaría en el intervalo $X\pm 3DE$. En general se ha utilizado la media aritmética para el valor de X cuando los datos siguen una distribución normal. Para el caso de datos que no siguen una distribución normal se utilizan los cuartiles o los percentiles 90, 95 o 99 para proponer los valores de referencia (Pérez *et al.*, 2000; Facchinelli *et al.*, 2001; Castillo Carrión *et al.*, 2002; De Miguel *et al.*, 2002; Vázquez *et al.*, 2002; BOE, 2005; Micó, 2005; Fadigas *et al.*, 2006; Peris, 2006).

En la comunidad de Madrid, para calcular los valores de referencia se utilizó la fórmula de los cuartiles ($VR = [(3I-1I)*1.5]$) para poblaciones no normales, donde I es el cuartil correspondiente (De Miguel *et al.*, 2002; Micó, 2005). En Brasil se propusieron valores de referencia de metales pesados a partir de

Cuadro 4. Ecuaciones de cálculo para la determinación de los niveles de fondo (NF) de metales pesados en suelos de Holanda

Elemento	Ecuación de cálculo en suelos (NF)	Elemento	Ecuación de cálculo en suelos
Antimonio	3.0	Mercurio	0.2 + 0.0017 (2H + L)
Arsénico	15 + 0.4 (L+H)	Molibdeno	0.5
Bario	30 + 5H	Níquel	50 + L+H
Berilio	0.3 + 0.0333H	Selenio	0.7
Cadmio	0.4 + 0.007 (H + 3L)	Talio	-
Cromo	50 + 2H	Estaño	4 + 0.6H
Cobalto	2 + 0.28H	Vanadio	12 + 1.2H
Cobre	15 + 0.6 (L + H)	Zinc	50 + 1.5(2H + L)
Plomo	50 + L+H		

Fuente: Sánchez, 2003.

Cuadro 5. Resumen de metodologías utilizadas para determinar los valores de referencia.

Metodología	Tipo de análisis	Expresiones de los niveles de fondo o valores de referencia	Requisitos principales
Métodos estadísticos descriptivos	Análisis del contenido total de metales pesados para determinar la población de fondo. Correlación con los niveles de fondo de metales pesados.	Uso de parámetros estadísticos descriptivos (n , media, desviación estándar, mínimo, máximo). Uso del valor estadístico $X+nDE$ en función del tipo de distribución de la población de fondo con n igual a 2 o 3. Uso de X como media aritmética, media geométrica o mediana para distribución normal, log-normal y no-normal, respectivamente. Uso de los percentiles (P90, p95, p99). Uso de los cuartiles para poblaciones no normales.	Identificación de valores discordantes por diagramas de caja; uso de estadísticos descriptivos en función del tipo de distribución de los datos. Identificación del tipo de distribución (normal, log-normal y no normal) de los datos para cada uno de los metales pesados.
Gráficas probabilísticas	Identificación de población de fondo y población contaminada.	Representación gráfica de concentraciones de metales pesados en función del % de frecuencias acumuladas. Cálculo de la media y desviación estándar para ambas poblaciones. El valor de referencia estará dado por el límite superior dada por la ecuación $X+nDE$	Utilización de todos los datos (incluye valores discordantes). Identificación gráfica del punto de inflexión. Identificación del tipo de distribución de los datos. Si no se distingue punto de inflexión se tiene una única población que constituye la población de fondo. Requiere tamaños muestrales grandes.
Método del Bootstrap	Se obtienen los intervalos de confianza del valor de referencia.	Uso de los parámetros estadísticos media aritmética (X) y desviación estándar (DE). Cálculos repetitivos para obtener estadísticos asociados a una muestra (remuestreos). Obtención del histograma de distribución de los valores $X+nDE$ y cálculo de los intervalos de confianza. El valor medio del intervalo se asume con el valor de referencia.	Utilización de todos los datos (incluye valores discordantes). Los valores obtenidos son generalmente mayores porque consideran los valores discordantes.
Ecuaciones lineales	Ecuaciones que derivan valores de referencia específicos en función de las características edáficas de los suelos.	Uso del parámetro descriptivo de la población de fondo (media aritmética, media geométrica o mediana para distribución normal, log-normal y no-normal, respectivamente). Definición de la ecuación lineal a partir de la población de fondo, las características que influyen en la concentración de metales y el análisis de regresión lineal.	Identificación de parámetros edáficos que tengan alta correlación con los metales estudiados (materia orgánica, arcilla, carbonatos, capacidad de intercambio catiónico, etc.).

Fuente: Adaptado de Sánchez (2003); Micó (2005); Díez (2006); Fadigas *et al.* (2006) y Peris (2006).

la determinación del cuartil superior de los datos (75% de la distribución de frecuencia acumulada (Fadigas *et al.*, 2006).

Gráficas probabilísticas

Las relaciones probabilísticas permiten distinguir valores discordantes de metales pesados en suelos, para la separación de las poblaciones normales o no contaminadas de las contaminadas; sin embargo, esta metodología requiere tamaños de muestra grandes. El procedimiento consiste en representar gráficamente la concentración del elemento en función del porcentaje de frecuencias acumuladas mediante la aplicación de un

programa estadístico (Fleischhauer y Korte, 1990; Tobías *et al.*, 1997). Para la determinación de los valores de referencia mediante el uso de gráficas probabilísticas se representa en una escala aritmética o logarítmica la concentración de metal del suelo en función de la distribución de la población analizada versus la frecuencia acumulada de los valores. El punto de inflexión que aparece en la representación gráfica permite distinguir la población de fondo (población 1) de posibles datos de zonas con contaminación específica (población 2) por metales pesados - Figura 1 (Peris, 2006).

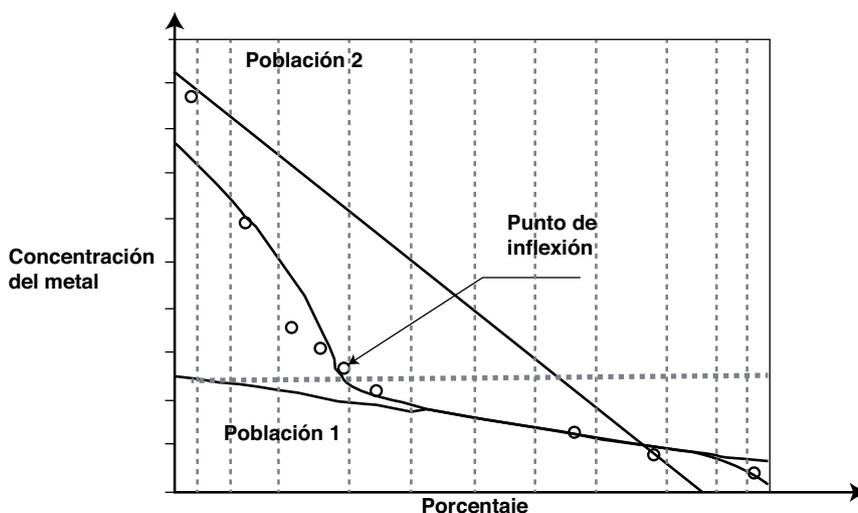


Figura 1. Probabilísticas para determinar valores de referencia.

En la obtención de los valores a partir del uso de gráficas probabilísticas se deben tener en cuenta los siguientes criterios: 1) El valor umbral corresponde con aquel valor o concentración de metal que hace la asimetría más próxima a cero, y por lo tanto los valores de metales pesados que quedan por debajo del punto de inflexión corresponden a la población normal o no contaminada; 2) Los datos por encima representan valores anómalos o procedentes de actividad antrópica; 3) Cuando se identifican las dos poblaciones se calcula la media aritmética y desviación estándar para cada una y se define el límite superior del valor de referencia con el valor $X \pm nDE$ para poblaciones con distribución normal y $\text{antilog } X \pm nDE$ para poblaciones con distribución log-normal; 4) Cuando la asimetría de los datos se aproxime a cero la población representa únicamente a la población de fondo. En este caso es más favorable el uso de la estadística descriptiva para obtener el valor de referencia (Micó, 2005; Peris, 2006).

Método del *Bootstrap*

Este método se basa en cálculos repetitivos destinados a obtener valores estadísticos (p. ej., media, mediana, valor máximo) asociados a una muestra de suelos; busca establecer la relación entre los datos obtenidos de la muestra y la población de la cual la muestra es extraída, suponiendo que existe similitud

entre la distribución muestral de los datos y la distribución muestral encontrada mediante este proceso iterativo. El método utiliza un número de cálculos repetitivos para estimar la distribución muestral del valor estadístico; por esta razón, esta metodología no obliga a la eliminación de los valores discordantes para conseguir que las poblaciones sigan una determinada distribución, por lo que resulta más adecuado extraer conclusiones sobre las características de la población a partir de todos los datos obtenidos en la zona de estudio (Efron y Tibshirani, 1998; Yu *et al.*, 1998).

En la provincia de Alicante, en España, se utilizó este método para calcular los intervalos de confianza del valor de referencia. Se obtuvo en cada remuestreo una media aritmética (X) y una desviación estándar (DE), y se calculó el valor de referencia mediante la fórmula $X+n*DE$. En esta investigación se determinaron 999 remuestreos, y con los datos se construyó el histograma de distribución de los valores $X+n*DE$; se calculó el límite inferior y superior para un nivel de confianza del 95%, y se definió el valor de referencia como el valor medio de cada metal. Los valores de referencia obtenidos en el *bootstrap* generalmente son ligeramente superiores a los calculados por los métodos estadísticos descriptivos, debido a que consideran los valores discordantes (Micó, 2005).

Ecuaciones Lineales

En el estudio del contenido de metales pesados en suelos se han utilizado las ecuaciones lineales para definir valores de referencia específicos de un área de estudio, relacionando en ellas las concentraciones de metales pesados y las características edafológicas asociadas con la retención-movilidad de los metales. Se considera que los valores de referencia derivados mediante esta metodología son similares a los hallados por otras metodologías (Vegter, 1995; Peris, 2006). Las ecuaciones lineales permiten derivar valores de referencia específicos para un caso concreto, al proponer el análisis de correlación entre las concentraciones de metales pesados y los contenidos típicos de algunas características y propiedades edafológicas como la materia orgánica, arcilla, carbonatos y otros parámetros que pueden afectar los niveles de metales pesados en el perfil del suelo. En el Cuadro 6 se resumen las características edafológicas utilizadas en diferentes trabajos para proponer los valores de referencia de metales pesados usando ecuaciones lineales para la correlación de variables.

Para el cálculo de los valores de referencia genéricos de metales pesados utilizando ecuaciones de regresión se ha propuesto la ecuación $VR = VP + aA + bB + \dots + zZ$, donde VR es el valor de referencia; VP es el valor medio del contenido del elemento traza en los suelos estudiados y se utiliza la media aritmética para metales pesados con distribución normal, la media geométrica para metales con distribución log-normal o la mediana para metales con distribución no normal; A , B ,

..., Z corresponden a los valores medios de los parámetros edáficos considerados y y ; a , b ,..., z son los coeficientes derivados de las pendientes de las rectas de regresión simple (IHOBE, 1998; Vázquez *et al.*, 2002; Micó, 2005; Peris, 2006).

De acuerdo con las diferentes metodologías analizadas, y teniendo en cuenta las tendencias que se proponen principalmente en países de la Comunidad Económica Europea, se recomienda en Colombia para las regiones donde no se tengan niveles de referencia adoptar los criterios establecidos en el Anexo VII del BOE (2005), que establece los criterios y estándares para declaración de suelos contaminados; sin embargo, antes de aplicar cualquiera de las metodologías descritas se deberán identificar los valores discordantes que pueden estar asociados a algún tipo de contaminación específica y la identificación el tipo de distribución (normal, log-normal, no-normal) de los datos obtenidos de metales pesados.

Perspectivas de implementación de valores de referencia en Colombia

En las sociedades modernas es necesario garantizar la sostenibilidad ambiental y agrícola del recurso suelo, cuyo deterioro y degradación han aumentado debido a la mayor demanda de recursos y a prácticas agronómicas inadecuadas. En este sentido, el estudio de la contaminación por metales pesados en suelos asociado a los sistemas intensivos de producción agrícola se ha convertido en un área de investigación que ha tenido gran desarrollo en las últimas décadas por los aportes signi-

Cuadro 6. Características edáficas utilizadas como suelo estándar en diferentes investigaciones para la proposición de valores de referencia utilizando ecuaciones lineales

Características edáficas principales del suelo		País / Región	Referencia
Materia orgánica %	Otras características		
10	25% Arcilla	Holanda	Vegter (1995)
5	30% Arcilla	País Vasco	IHOBE (1998)
2	30% Arcilla; 50% carbonatos	Provincia de Alicante	Micó (2005)
4.2	26% Arcilla; 18.3 cmolc(+) kg^{-1} (CIC)	Provincia de Castellón	Peris (2006)
1.25	7.9% carbonatos, 13.4% óxidos de Al; 5.8% óxidos de Fe; 0.15% óxidos de Mn; 37% esmectita.	Provincia de Málaga	Castillo Carrión <i>et al.</i> (2002)

ficativos de estas sustancias al medio edáfico a través de diversas fuentes orgánicas y químicas utilizadas en las diferentes prácticas agronómicas de los cultivos.

A partir de la década de los setenta, en Colombia se han expedido algunas directrices de orden general para la prevención y control de la contaminación de suelos en zonas de interés ambiental, con énfasis en la protección de los recursos naturales; sin embargo, aún no existen normas y políticas específicas que reglamenten la protección de los suelos como resultado de la contaminación antropogénica por metales pesados. En el Cuadro 7 se resumen las principales normas colombianas que incluyen acciones para prevenir y controlar la contaminación del recurso suelo.

Como herramientas de planeación y gestión ambiental, el Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial ha desarrollado las guías ambientales para los principales subsectores agrícolas del país (algodón, arroz, banano, caña de azúcar, café, papa, hortifrutícola); sin embargo, estas guías ambientales definen lineamientos de tipo general para protección de los ecosistemas y no establecen criterios para evaluar, prevenir y mitigar los

impactos por la acumulación o movilización de metales pesados aportados por sustancias fertilizantes y plaguicidas que se han aplicado por décadas para optimizar el rendimiento de los cultivos y sus posibles efectos a futuro.

En el marco de la responsabilidad ambiental y la prevención y protección de los recursos naturales, en Colombia son las universidades y los entes públicos ambientales los llamados a iniciar investigaciones orientadas a determinar los valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas. Entidades como el Ministerio de Agricultura y el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial son los entes gubernamentales que han liderado las políticas ambientales de protección del recurso suelo para los diferentes sectores agrícolas productivos del país.

Teniendo en cuenta que se desconoce la situación actual de acumulación de sustancias en suelos agrícolas colombianos –lo cual es un riesgo para la salud humana, los recursos hídricos y la agricultura–, las investigaciones deberán orientarse a definir un plan de gestión para la prevención de la contaminación de suelos por metales pesados y el saneamiento y la recuperación de suelos

Cuadro 7. Normatividad ambiental sobre el recurso suelo en Colombia.

Año	Norma	Alcance
1974	Decreto 2811 de 1974 Código de los recursos naturales; artículos 8, 178, 179, 180 y 182	Define los factores que deterioran el ambiente, como la degradación, la erosión y el revenimiento de suelo; también la acumulación o disposición inadecuada de residuos, basuras, desechos y desperdicios y el uso inadecuado de sustancias peligrosas. La obligación de aplicar normas técnicas de manejo para evitar la pérdida o degradación, lograr su recuperación y asegurar su conservación. Establece que las actividades agrícolas, pecuarias, forestales o de infraestructura que afecten o puedan afectar los suelos están obligadas a llevar a cabo las prácticas de conservación y recuperación que se determinen de acuerdo con las características regionales. De igual forma, plantea que los suelos que se encuentren con sujeción a limitaciones físico-químicas o biológicas que afecten la productividad se deben recuperar.
1991	Constitución Política de Colombia, artículos 360 y 361	Se definen las condiciones para la explotación de los recursos naturales no renovables y los derechos de las entidades territoriales sobre los mismos. De igual forma, se establece la necesidad de creación de fondo para la promoción de la minería, la preservación del ambiente y los proyectos de inversión.
1993	Ley 99 de 1993 disposiciones	Se crea el Ministerio del Ambiente, entidad en Colombia encargada de la gestión y conservación del medio ambiente y los recursos naturales renovables. También se organiza el Sistema Nacional Ambiental –SINA– y se establecen las funciones del Ministerio con relación a la protección y conservación del suelo.
2001	Ley 685 de agosto 15 de 2001, Código de Minas y se dictan otras disposiciones, artículo 194	Se define el concepto de sostenibilidad de los recursos naturales renovables en la actividad minera, con la obligatoriedad de adoptar y aplicar normas, medidas y decisiones que regulan dicha actividad.
2002	Decreto 1713 de 2002	Se reglamenta la Gestión Integral de Residuos Sólidos en Colombia y específicamente los procedimientos y métodos para prevenir riesgos en la disposición final en los recursos agua, aire y suelo.

contaminados. Este plan deberá ser liderado por las entidades ambientales en Colombia, incluir programas específicos de identificación e inventario de áreas contaminadas asociadas a diferentes actividades antrópicas y disponer de los recursos necesarios para la financiación y el cumplimiento de los objetivos. En el inventario de áreas contaminadas se establecerán las características físicas, químicas y mineralógicas de los suelos agrícolas y su influencia en los niveles de fondo de metales pesados.

Para la derivación de los valores de referencia de metales pesados se sugiere inicialmente realizar el análisis comparativo de las diferentes metodologías, lo que permitirá establecer el comportamiento de los datos y el establecimiento de estándares de calidad de metales pesados en suelos ajustados a las características edafológicas de los suelos colombianos.

Consideraciones finales

- A nivel mundial la proposición de valores de referencia de metales pesados se ha convertido en un instrumento de gestión de la calidad del recurso suelo, y constituye el principal requisito de calidad y protección de suelos de cultivo, ya que permite distinguir entre los aportes naturales de contaminantes asociados al material parental (niveles de fondo) y los derivados de diferentes fuentes antrópicas.
- Existen diferentes criterios estadísticos para la derivación de los valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas. La aplicación de una u otra metodología dependerá de las características edafológicas específicas en un área geográfica y del tipo de distribución de los datos de concentración de estos contaminantes.
- Es necesario desarrollar investigaciones en Colombia que establezcan valores de referencia específicos de metales pesados como instrumentos de prevención, protección y recuperación de suelos agrícolas, principalmente en subsectores agrícolas que tuvieron un gran desarrollo tecnológico y económico en el siglo pasado como el café, caña de azúcar, algodón, arroz, banano, papa y hortifrutícola.

Referencias

- Abreu, C.A., van Raij B., Abreu, M.F., and González, A.P. 2005. Routine soil testing to monitor heavy metals and boron. *Scientia Agricola* 62:564-571.
- Alonso-Rojo, P., F. Santos-Frances, A. García-Sánchez, and E. Álvarez-Ayuso. 2004. Baseline Concentrations of Heavy Metals in Native Soils of the Salamanca and Valladolid Provinces. *Arid Land Research and Management* 18:241-250.
- Alloway, B.J. 1995. *Heavy Metals in Soils* Blackie Academic and Professional, London, UK.
- Assadian, N.W., L.C. Esparza, L.B. Fenn, A.S. Ali, S. Miyamoto, U.V. Figueroa, and A.W. Warrick. 1998. Spatial variability of heavy metals in irrigated alfalfa fields in the upper Rio Grande River basin. *Agricultural Water Management* 36:141-156.
- Battaglia, A., N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, and M. Pietroletti. 2007. Reduction of Pb and Zn bioavailable forms in metal polluted soils due to paper mill sludge addition: Effects on Pb and Zn transferability to barley. *Bioresource Technology* 98:2993-2999.
- BOE. 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se Establece la Relación de Actividades Potencialmente Contaminantes del Suelo y los Criterios y Estándares para la Declaración de Suelos Contaminados. , pp. 11. BOE nº 15 de 18 de enero de 2005, Madrid.
- Borges Júnior, M., J.W. Vargas de Mello, C.E. Schaefer, T.M. Dussin, and W.A. Pereira Abrahao. 2008. Valores de Referência Local e Avaliação da Contaminação por Zinco em Solos Adjacentes a Áreas Mineradas no Município de Vazante-Mg. *R. Bras. Ci. Solo* 32:2883-2893.
- Brus, D.J., F.P.J. Lamé, and R.H. Nieuwenhuis. 2009. National baseline survey of soil quality in the Netherlands. *Environmental Pollution* 157:2043-2052.
- Brus, D.J., J.J. de Gruijter, D.J.J. Walvoort, F. de Vries, J.J.B. Bronswijk, P.F.A.M. Rómkens, and W. de Vries. 2002. Mapping the Probability of Exceeding Critical Thresholds for Cadmium Concentrations in Soils in the Netherlands. *J. Environ. Qual.* 31:1875-1884.
- Camilotti, F., M.O. Marques, I. Andrioli, A.R.d. Silva, L.C. Tasso Junior, and F.O.d. Nobile. 2007. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaca. *Engenharia Agrícola* 27:284-293.
- Castillo Carrión, M., E. Ortega Bernaldo de Quirós, and J.A. Martín Rubí. 2002. Valores de Referencia de Elementos Traza en Vertisoles de la Provincia de Málaga. *Edafologia* 9:295-304.
- COM. 2002. Comunicación del 16 de abril de 2002 de la Comisión al Consejo, al Parlamento Euro-

- peo, al Comité Económico y Social y el Comité de las Regiones: Hacia una Estrategia Temática para la Protección del Suelo. Bruselas: Comisión Europea.
- COM. 2006. Comunicación del 22 de septiembre de 2006 de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo, al Comité Económico y Social Europeo y el Comité de las Regiones: Estrategia Temática para la Protección del Suelo. Bruselas: Comisión Europea.
- Dach, J., and D. Starman. 2005. Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: Actual state and provisions for the future. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 107:309-316.
- Dantu, S. 2009. Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. Serie Medio Ambiente. *Environ Monit Assess* 149:213-222.
- De Miguel, E., A. Callaba, J.C. Arranz, V. Cala, E. Chacón, E. Gallego, E. Alberruche, C. Alonso, P. Fdez-Canteli, I. Iribarren, and H. Palacios. 2002. Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. Serie Medio Ambiente. *Terrenos contaminados n° 2*. Instituto Geológico y Minero de España. 167p., Madrid.
- Delgado, D. 2008. Presencia de Flavonoides y Metales Pesados en el Suelo, Aplicando Residuos Agroindustriales Biotransformados de la Caña de Azúcar *Saccharum officinarum* y el Plátano *Musa* spp. Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira. Tesis Maestría. Suelos y Aguas
- Diez, M. 2006. Valores de Fondo de Elementos Trazo en Suelos de la Provincia de Granada. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Granada. España. 200p.
- Diez, M., M. Simón, F. Martín, C. Dorronsoro, I. García, and C.A.M. Van Gestel. 2009. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of The Total Environment* 407:4622-4632.
- Efron, B., and R.J. Tibshirani. 1998. *An Introduction to the Bootstrap*. Chapman & Hall, Nueva York, 436 pp.
- Esser, K.B. 1996. Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oat, and orchard grass (&Dacetylis glomeráta&/i>) from three agricultural regions in Norway. *Water, Air, & Soil Pollution* 89:375-397.
- Facchinelli, A., E. Sacchi, and L. Mallen. 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114:313-324.
- Fadigas, F.D., N. Sobrinho, N. Mazur, and L.H.C. dos Anjos. 2006. Estimation of reference values for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, and zinc in Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37:945-959.
- Fleischhauer, H., and N. Korte. 1990. Formulation of cleanup standards for trace elements with probability plots. *Environmental Management* 14:95-105.
- Gallardo, J.F., and M.I.M. González. 2009. Determinación de los Valores de Referencia en España (agua, suelos, aire y lodos para agricultura). IV Simpósio Internacional de Meio Ambiente. Pas para a Paz. Rio de Janeiro – 6 a 10 de Julho. ISBN 978-85-61987022. 40-43.
- García, I., and C. Dorronsoro. 2005. Contaminación por Metales Pesados. En *Tecnología de Suelos*. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, Granada.
- Gil, C., J. Ramos-Miras, and R. Boluda. 2002. Niveles Estándar de Cu, Zn y Co y Evaluación de la Contaminación en los Suelos de los Invernaderos de la Comarca del Poniente (Almería, España). *Edafologia* 9:283-294.
- Gjoka, F., P. Felix-Henningsen, H.-R. Wegener, I. Sallinari, and A. Beqiraj. 2010. Heavy metals in soils from Tirana (Albania). *Environmental Monitoring and Assessment* 172:517-527.
- Granero, S., and J.L. Domingo. 2002. Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: Human health risks. *Environment International* 28:159-164.
- Hernández, A.J., S. Alexis, and J. Pastor. 2007. Soil degradation in the tropical forests of the Dominican Republic's Pedernales province in relation to heavy metal contents. *Science of The Total Environment* 378:36-41.
- Horckmans, L., R. Swennen, J. Deckers, and R. Maquil. 2005. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *CATENA* 59:279-304.
- IHOBE. 1998. *Calidad del Suelo. Valores Indicativos de Evaluación (VIE-A, VIE-B y VIE-C)*. Sociedad Pública de Gestión Ambiental (IHOBE), Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, País Vasco, 119 pp.
- Krishna, A., and P. Govil. 2008. Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. *Environmental Geology* 54:1465-1472.
- Lee, C.S.-l., X. Li, W. Shi, S.C.-n. Cheung, and I. Thornton. 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of The Total Environment* 356:45-61.

- Liu, W.-h., J.-z. Zhao, Z.-y. Ouyang, L. Soderlund, and G.-h. Liu. 2005. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China *Environment International* 31:805-812.
- Mapanda, F., E.N. Mangwayana, J. Nyamangara, and K.E. Giller. 2005. The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 107:151-165.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York. 406p.
- Micó, C., L. Recatalá, M. Peris, and J. Sánchez. 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65:863-872.
- Micó, C. 2005. Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. Valencia. España. 508p.
- Micó, C., M. Peris, L. Recatalá, and J. Sánchez. 2007. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment* 378:13-17.
- Miller, J.R., K.A. Hudson-Edwards, P.J. Lechler, D. Preston, and M.G. Macklin. 2004. Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Río Pilcomayo basin, Bolivia. *Science of The Total Environment* 320:189-209.
- Moolenaar, S.W., T.M. Lexmond, and S.E.A.T.M. van der Zee. 1997. Calculating heavy metal accumulation in soil: a comparison of methods illustrated by a case-study on compost application *Agriculture, Ecosystems and Environment* 66:71-82.
- Nicholson, F.A., S.R. Smith, B.J. Alloway, C. Carlton-Smith, and B.J. Chambers. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of The Total Environment* 311:205-219.
- Pérez, L., A.M. Moreno, and J. González. 2000. Valoración de la Calidad de un Suelo en Función del Contenido y Disponibilidad de Metales Pesados. *Edafología* 7:113-120.
- Peris, M. 2006. Estudio de Metales Pesados en Suelos bajo Cultivos Hortícolas de la Provincia de Castellón. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. Valencia. España. 436p.
- Recatalá, L., J. Sánchez, C. Arbelo, and D. Sacristán. 2010. Can be reference values of heavy metals useful as soil quality standards? Contributions from assays in representative Mediterranean agricultural soil, pp. 23-26 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. 1 – 6 August. Australia. Published on DVD. 23-26
- Rodríguez, J.A., N. Nanos, J.M. Grau, L. Gil, and M. López-Arias. 2008. Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere* 70:1085-1096.
- Romic, M., T. Hengl, D. Romic, and S. Husnjak. 2007. Representing soil pollution by heavy metals using continuous limitation scores. *Computers & Geosciences* 33:1316-1326.
- Sánchez, M.I. 2003. Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo – Valladolid: contenidos extraíbles, niveles de fondo y de referencia. Tesis de Doctorado. Universidad de Valladolid. Valladolid. España. 298p.
- Sun, C., C. Bi, Z. Chen, D. Wang, C. Zhang, Y. Sun, Z. Yu, and D. Zhou. 2010. Assessment on environmental quality of heavy metals in agricultural soils of Chongming Island, Shanghai City. *Journal of Geographical Sciences* 20:135-147.
- Tack, F.M.G., M.G. Verloo, L. Vanmechelen, and E. Van Ranst. 1997. Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *Science of The Total Environment* 201:113-123.
- Tobías, F.J., J. Bech, and P.S. Algarra. 1997. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Science of The Total Environment* 206:255-265.
- Udovic, M., Z. Plavc, and D. Lestan. 2007. The effect of earthworms on the fractionation, mobility and bioavailability of Pb, Zn and Cd before and after soil leaching with EDTA. *Chemosphere* 70:126-134.
- USEPA. 1996. Method 3050B, acid digestion of sediments, sludges, and soils. United States Environmental Protection Agency (USEPA), 12 pp.
- USEPA. 1997. Sampling and Analysis Plan. Field Sampling Plan and Quality Assurance Project Plan. Quality Assurance Program, United States Environmental Protection Agency (USEPA), Washington D.C., 38 pp.
- Valladares, G.S., O.v.A.n.d. Camargo, J.R.P.d. Carvalho, and A.M.C. Silva. 2009. Assessment of heavy metals in soils of a vineyard region with the use of principal component analysis. *Scientia Agricola* 66:361-367.
- Vázquez, I., J.A. Martín, A.M. Moreno, and J. González. 2002. Calculation of reference values of trace elements in soils in the Community of Madrid (Spain). pp. 1675-1684, *In* J. L. R. I, R.P.C. Morgan, S. Asins, V. Andreu (Eds.). Geoforma Ediciones, Logroño, (ed.) *In*: Proceedings of the Third International Congress Man and Soil at the Third Millennium.
- Vegter, J.J. 1995. Soil protection in the Netherlands. p. 79-100, *In* U. F. W. Salomons, P. Mader (Eds.), ed. *Heavy Metals Problems and Solutions*. Springer-Verlag, Berlín.

- Wei, B., and L. Yang. 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal* 94:99-107.
- Yay, O.D., O. Alagha, and G. Tuncel. 2008. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management* 86:581-594.
- Yu, C.-C., J.T. Quinn, C.M. Dufournaud, J.J. Harrington, P.P. Rogers, and B.N. Lohani. 1998. Effective dimensionality of environmental indicators: a principal component analysis with bootstrap confidence intervals. *Journal of Environmental Management* 53:101-119.