

Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE
Y MEDIO RURAL Y MARINO

Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España



2009



MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y MEDIO RURAL Y MARINO

Secretaría General Técnica: Alicia Camacho García. **Subdirector General de Información al Ciudadano, Documentación y Publicaciones:** José Abellán Gómez. **Director del Centro de Publicaciones:** Juan Carlos Palacios López. **Jefa del Servicio de Producción y Edición:** M.^a Dolores López Hernández.

Coordinación de los trabajos: Enrique Ortega y Lucía Sobrados, Área de Tecnologías del Agua C.E.H.-CEDEX, y Ana Rodríguez Cruz, José Ramón Barro y María José López López, del MARM.

Edita:

© Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino
Secretaría General Técnica
Centro de Publicaciones

Distribución y venta:

Paseo de la Infanta Isabel, 1
Teléfono: 91 347 55 41
Fax: 91 347 57 22

Plaza San Juan de la Cruz, s/n
Teléfono: 91 597 61 87
Fax: 91 597 61 86

Maquetación, impresión y encuadernación:

INVENTIA, S.L.

Tienda virtual: www.marm.es
e-mail: centropublicaciones@marm.es

NIPO: 770-09-206-6

I.S.B.N.: 978-84-491-0956-0

Depósito legal: M-48352-2009

Catálogo general de publicaciones oficiales:

<http://www.060.es> (servicios en línea/oficina virtual/Publicaciones)

Datos técnicos:

Formato: 21 x 29,7 cm. Caja de texto: 16 cm. Composición: una columna. Tipografía: Palatino a cuerpos 11 y 18. Encuadernación: Rústica. Papel: Interior estucado mate FSC de 115 gr. Cubierta en cartulina gráfica FSC de 300 gr. Tintas: 4/4.

PRESENTACIÓN

El Estudio de Caracterización de Lodos de España, se planteó en el marco del I Plan Nacional de Lodos (2001-2006) como un instrumento clave para valorar la calidad de los lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) Urbanas de España. Para poder realizar este trabajo se suscribió un Convenio entre el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, el Centro de Estudios Hidrográficos (CEDEX) y la Asociación Española de Abastecimiento de Agua y Saneamiento (AEAS). Participaron además los laboratorios del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), del Instituto Madrileño de Investigación y Desarrollo Rural, Agrario y Alimentario (IMIDRA) así como el Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Colaboraron además con gran interés las EDAR seleccionadas en la toma y acondicionamiento de las muestras.

El muestreo y el desarrollo del trabajo fue coordinado por el CEDEX, los análisis químicos y microbiológicos se llevaron a cabo en los laboratorios del CEDEX, CIEMAT e IMIDRA y el IGME realizó el análisis estadístico de los resultados analíticos obtenidos en los laboratorios.

La selección de las EDAR participantes se llevó a cabo gracias a la información contenida en el Inventario Nacional de Estaciones Depuradoras del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino con el criterio de escoger aquellas de tamaño superior a 20.000 habitantes equivalentes. Las EDAR propuestas representaban así el 75% de la población cuyas aguas residuales se trataban.

La complejidad del acondicionamiento de las muestras tanto para su traslado desde las EDAR a los laboratorios, como para su preparación y tratamiento previo al análisis no ha impedido obtener resultados representativos de la calidad de los lodos producidos en España.

Este estudio ha permitido obtener información sobre el contenido en nutrientes, contaminantes y patógenos de un conjunto de muestras representativo de los lodos de las EDAR urbanas producidos en España. A cada EDAR se le ha facilitado los resultados de su depuradora, comparándolos con los resultados globales.

Los resultados de este trabajo permiten conocer la calidad de los lodos procedentes de la depuración de las aguas residuales urbanas. Además informa sobre los tratamientos más habituales de los lodos en estas EDAR, y ha sido una referencia en el planteamiento de los nuevos objetivos y medidas, así como de las orientaciones sobre la gestión más aconsejable de este residuo propuestas en el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR, 2008-2015).

La Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino tiene la seguridad de que la publicación de este trabajo va a contribuir a mejorar el conocimiento de las características de los lodos en nuestro país, lo que va a permitir a las Administraciones competentes y sectores involucrados poner en práctica acciones más eficaces para mejorar su gestión.

M^a JESÚS RODRIGUEZ DE SANCHO
Directora General de Calidad y
Evaluación Ambiental

INDICE

1. ANTECEDENTES	7
2. OBJETIVOS	9
3. SELECCIÓN DE LAS ESTACIONES DEPURADORAS	11
4. PARÁMETROS ANALIZADOS Y MÉTODOS ANALÍTICOS	19
5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	23
5.1. Control y depuración de los resultados obtenidos	23
5.1.1. Parámetros agronómicos	24
5.1.2. Metales pesados	24
5.1.3. Compuestos orgánicos	25
5.2. Análisis estadístico de los datos	25
5.2.1. Parámetros agronómicos	26
5.2.2. Metales pesados	26
5.2.3. Compuestos orgánicos	27
6. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE PARÁMETROS AGRONÓMICOS	29
7. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE METALES PESADOS	33
7.1. Cadmio	33
7.2. Cromo	34
7.3. Cobre	36
7.4. Mercurio	37
7.5. Níquel	38
7.6. Plomo	39
7.7. Cinc	40
7.8. Influencia de los tratamientos de compostaje y secado térmico	41
8. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE MICROORGANISMOS PATÓGENOS	43
8.1. Presencia de <i>Salmonella</i>	43
8.2. <i>Escherichia coli</i>	43
8.3. Coliformes totales y fecales	44
9. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS	47
9.1. AOX. Compuestos Orgánicos Halogenados	47
9.2. DEHP: Di(2-Ethilhexil)-Ftalato	48
9.3. NPEs: Nonilfenol y Nonilfenoletoxilados	49
9.4. LAS: Sulfonatos de Alquilbenceno Lineales	50
9.5. PAHs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	52
9.6. PCBs: Bifenilos Policlorados	53
9.7. PCDD/Fs: Dioxinas y Furanos	54
9.8. PBDEs: Difenil Eteres Bromados	56
9.9. Influencia de los tratamientos de compostaje y secado térmico	57
10. CONCLUSIONES	59

ANEJOS	63
ANEJO I: DIRECTRICES GENERALES PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE LODOS Y PREPARACIÓN DE LAS MISMAS	65
1. Introducción	65
2. Criterios generales de muestreo	66
2.1. Tipo de muestra y periodicidad	66
2.2. Selección del punto de muestreo	66
2.3. Procedimiento de toma de muestras	67
2.4. Precauciones de seguridad	67
3. Volumen o masa de fango a muestrear y recipientes a emplear	67
4. Pretratamiento de la muestra en las instalaciones de depuración	68
5. Identificación de la muestra	68
6. Conservación de la muestra	69
7. Recogida de las muestras	69
ANEJO II: ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	77
1. Control y depuración de los resultados obtenidos	77
a. Parámetros agronómicos	78
b. Metales pesados	89
c. Compuestos orgánicos	93
2. Análisis estadístico de los datos	97
a. Parámetros agronómicos	99
b. Metales pesados	109
c. Compuestos orgánicos	114
ANEJO III: DESCRIPCIÓN DE LOS ELEMENTOS	123
1. Metales pesados	123
1.1. Cadmio	123
1.2. Cromo	123
1.3. Cobre	124
1.4. Mercurio	125
1.5. Níquel	125
1.6. Plomo	126
1.7. Cinc	126
2. Microorganismos patógenos	127
2.1. <i>Salmonella</i>	127
2.2. <i>Escherichia Coli</i>	127
2.3. Coliformes totales y fecales	127
3. Microcontaminantes orgánicos	127
3.1. AOX: Compuestos Orgánicos Halogenados	127
3.2. DEHP: Di(2-Ethilhexil)-Ftalato	128
3.3. NPEs: Nonilfenol y Nonilfenoletoxilados	129
3.4. LAS: Sulfonato de Alquilbenceno Lineal	130
3.5. PAHs: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	131
3.6. PCBs: Bifenilos Policlorados	133
3.7. PCDD/Fs: Dioxinas y Furanos	134
3.8. PBDEs: Policromodifenil Éteres	136

1. Antecedentes

Los lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas se producen en las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), como consecuencia del tratamiento de estas aguas. Estos lodos tienen consideración de residuo y por tanto les es de aplicación la Ley 10/1998 de Residuos y las disposiciones de desarrollo de la misma, además de la normativa específica (RD 1310/1990) que regula la aplicación de los lodos a los suelos agrícolas y que incorpora la Directiva 86/278 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura.

La aplicación del principio de jerarquía de residuos a la gestión de los lodos de EDAR supone, en primer lugar, priorizar la aplicación al suelo, en segundo lugar emplear otras formas de valorización incluyendo la energética y, como última opción, la eliminación en vertedero.

Tanto el anterior Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales (2001-2006), como el Plan Nacional Integrado de residuos 2008-2015 hacen referencia a este principio de jerarquía.

La práctica más habitual es el empleo de los lodos en agricultura. El marco legal que regula la aplicación de los lodos de depuradoras a los suelos agrícolas determina valores límite de metales pesados que no deben sobrepasarse y obliga a tratar los mismos por vía biológica, química o térmica, mediante almacenamiento a largo plazo o por cualquier otro procedimiento apropiado, de manera que se reduzcan, de manera significativa, su poder de fermentación y los inconvenientes sanitarios de su utilización, para que puedan ser aplicados en el terreno. Así mismo, obliga a considerar las necesidades nutritivas de las plantas para fijar las dosis de aplicación de forma que no se vean afectadas la calidad de las aguas ni la del suelo.

Desde finales de los 90, la Comisión ha ido elaborando documentos de trabajo sobre una posible revisión de la Directiva 86/278/CEE. En estos borradores se han incluido, además de los metales pesados que deben ser controlados, otros contaminantes como los compuestos orgánicos y los microorganismos patógenos.

Debido a la escasa información sobre estos parámetros, el Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales (2001-2006) recogía la necesidad de poner en práctica un «Programa de Caracterización Sistemática de los Lodos de Depuración», con objeto de conocer la calidad de los mismos. El presente informe muestra los resultados obtenidos en este Programa.

Este Programa, diseñado por el Ministerio de Medio Ambiente (MMA) en colaboración con las CCAA y la Asociación Española de Abastecimiento y Saneamiento (AEAS), ha sido llevado a cabo por:

Coordinación de los trabajos

Enrique Ortega y Lucía Sobrados. Área de Tecnologías del Agua del C.E.H.-CEDEX.
Ana Rodríguez Cruz, José Ramón Barro y María José López López (MARM).

Centros que han realizado y evaluado los análisis de las muestras

- Laboratorio de Calidad de Aguas del C.E.H. – CEDEX: Ana M^a Alonso, Almudena Domínguez, Covadonga Alonso, Covadonga Ramón-Laca y Laura Villén.
Personal técnico: Manuel Pérez Sainero, Gloria Gómez Chicote, Javier Burguillo, Guillermo Cobo, Isabel Pérez, Ruth del Toro Zamora, Silvia Panadero y Alfonso Triano.
- Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT: M^a Ángeles Martínez, Paloma Sanz, Miguel Ángel Concejero, Adrián de la Torre e Irene Navarro.
- IMIDRA: M^a Carmen Lobo, Ana M^a Guerrero, Leonor Yébenes, M^a José Martínez y Antonio Plaza.
Personal Auxiliar: Isabel Galán, M^a Rosario Cuartero, Nely Morago, Pilar Camacho, Carlos Gaiteiro y Luís Noaín.

Análisis estadístico de los datos:

Inés Iribarren, Paloma Pinilla y Alberto Álvaro (IGME).

Análisis de AOX:

Mayte Larrea (Centro de Espectrometría Atómica. UCM).

La toma de muestras de los lodos y la preparación de las mismas ha sido realizada por el personal de las depuradoras que han participado en el estudio, según unas directrices elaboradas a tal efecto por el C.E.H. y los laboratorios participantes y que se recogen en el Anejo I del presente informe.

2. *Objetivos*

El Programa de Caracterización de Lodos de Depuradoras Generados en España, tiene como objetivos los siguientes:

- Conocer la composición de los lodos de las depuradoras de aguas residuales en España (metales pesados, parámetros agronómicos, patógenos y contaminantes orgánicos).
- Utilizar los conocimientos derivados para la revisión del Plan Nacional.
- Evaluar la situación actual cara a la futura revisión de la Directiva de Lodos.
- Proponer medidas para mejorar la calidad de los lodos.

La consecución de los objetivos señalados pasa por la obtención de datos analíticos que permitan conocer la composición de los lodos que se producen actualmente en las depuradoras españolas para, a partir de éstos, poder hacer una estimación de la situación global a nivel nacional adecuada. A tal efecto se ha llevado a cabo una campaña analítica que ha tenido una duración de un año (octubre 2005 - septiembre 2006).

3. Selección de las estaciones depuradoras

La elección de las EDAR se realizó a partir de la información contenida en el Inventario Nacional de Estaciones Depuradoras. El grupo de Biosólidos de AEAS hizo una primera selección, que posteriormente fue sometida a consulta con las diferentes Comunidades Autónomas.

En el Programa han participado 66 plantas, pertenecientes a 16 Comunidades Autónomas, que tratan en su conjunto una población equivalente media de 22.960.092 hab. eq.. La distribución de las EDARs y la población tratada por las mismas en las distintas Comunidades ha sido la siguiente:



Figura 1. Localización de las EDARs

Comunidad	Población (h.e.)	Nº EDAR
Andalucía	2.577.859	8
Aragón	700.000	1
Asturias	428.125	3
Baleares	524.500	2
Castilla-La Mancha	285.323	2
Castilla y León	1.377.673	3
Cataluña	3.279.732	13
C.Valenciana	2.300.117	5
Extremadura	342.274	4
Galicia	594.581	3
Canarias	650.000	2
La Rioja	571.360	3
Madrid	6.744.987	10
Murcia	590.000	1
Navarra	756.600	3
Pais Vasco	1.236.961	3

Tabla 1. Población media tratada en hab-eq. y número de EDARs por Comunidades Autónomas

3. SELECCIÓN DE LAS ESTACIONES DEPURADORAS

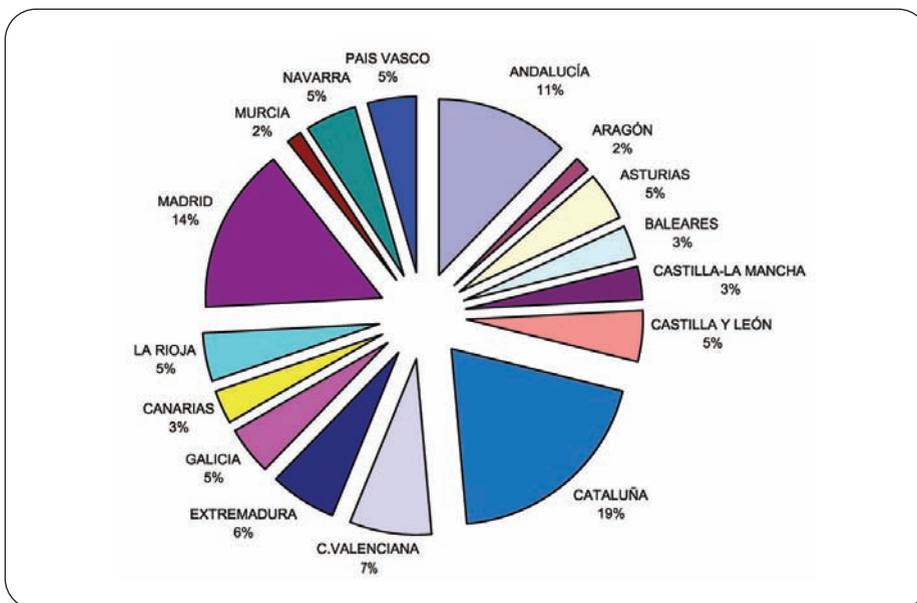


Figura 2. Porcentaje del número de EDARs por Comunidades Autónomas

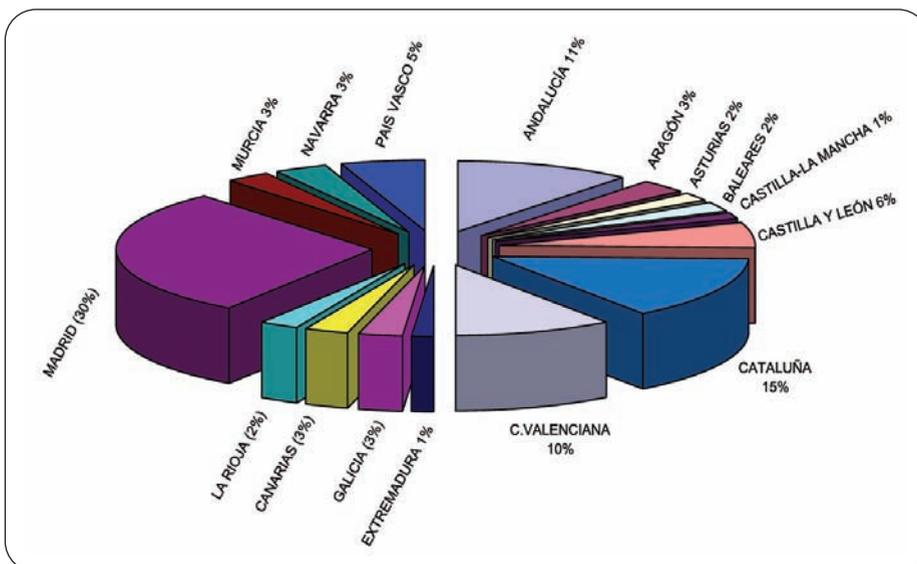


Figura 3. Porcentaje de la población media tratada en cada Comunidad Autónoma

Según los datos suministrados por las plantas que participan en este estudio, algunas de ellas reciben vertidos industriales en mayor o menor porcentaje, el cual se recoge en la figura 4.



Figura 4. Porcentaje vertido industrial en las diferentes EDAR

La producción de lodos de estas 66 plantas es de 1.638.712 t/año y la distribución de esta producción entre las distintas Comunidades Autónomas es la siguiente:

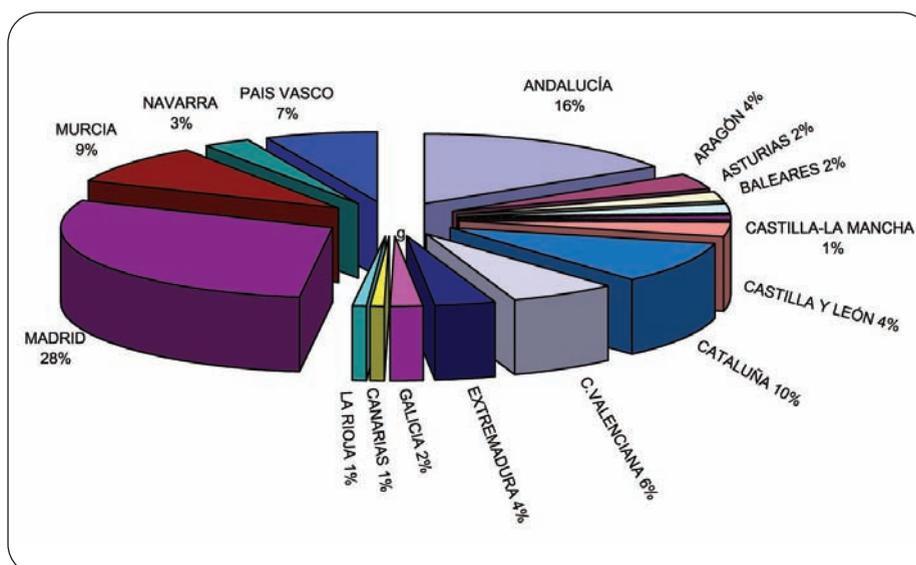


Figura 5. Porcentaje de la producción de lodos por Comunidades Autónomas

Los tratamientos a los que han sido sometidos los lodos son los siguientes:

- Digestión anaerobia: 45 plantas
- Estabilización aerobia: 4 plantas (1 mediante proceso ATAD)
- Estabilización química: 6 plantas
- Aireación prolongada: 5 plantas
- Sin estabilización: 6 plantas

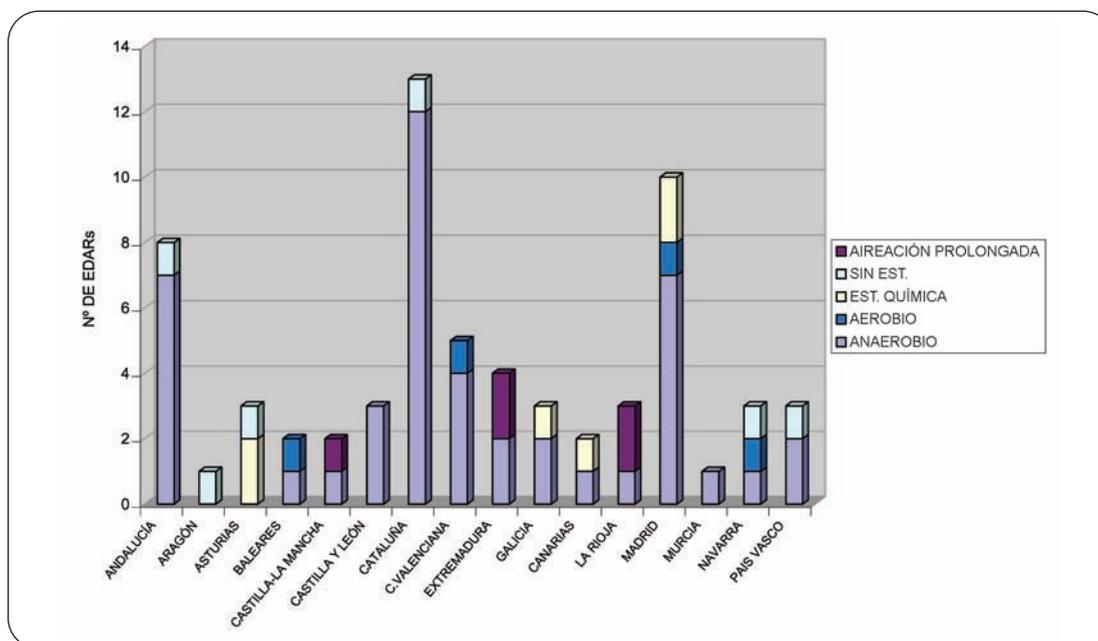


Figura 6. Tratamiento de los lodos en las distintas Comunidades Autónomas

Dado que algunas de las plantas incluidas en el estudio disponían de un tratamiento posterior del lodo, a partir del segundo trimestre se tomaron también muestras correspondientes a lodos compostados y secados térmicamente, si bien en muchos de los casos los lodos tratados en estos procesos provienen de varias plantas.

Comunidad	Compostaje	Secado Térmico
Andalucía	1	
Castilla y León	1	2
Cataluña	4	4
C. Valenciana		1
Madrid		2
Navarra	1	

Tabla 2. Nuevas muestras incorporadas al proyecto

A partir de los datos recibidos de las EDARs incluidas en el estudio, se han definido 4 destinos para el lodo: aplicación al suelo, vertedero, incineración y otros. Dentro del destino denominado como «Otros» se han incluido tanto los lodos que van a cementeras, como aquellos en los que no ha sido posible saber su destino final.

El destino mayoritario de los lodos estudiados es su aplicación al suelo, principalmente en agricultura y jardinería. Dentro de la aplicación al suelo, sólo hay un caso puntual en el que parte de los lodos que produce la EDAR se destina a la rehabilitación de minas.

El segundo destino de los lodos es su eliminación en vertedero e incluye tanto lodos deshidratados como los sometidos a un secado térmico.

En cuanto a la incineración, como puede apreciarse (Figura 8), sólo tiene lugar en una pequeña parte del total de los lodos de las plantas estudiadas.

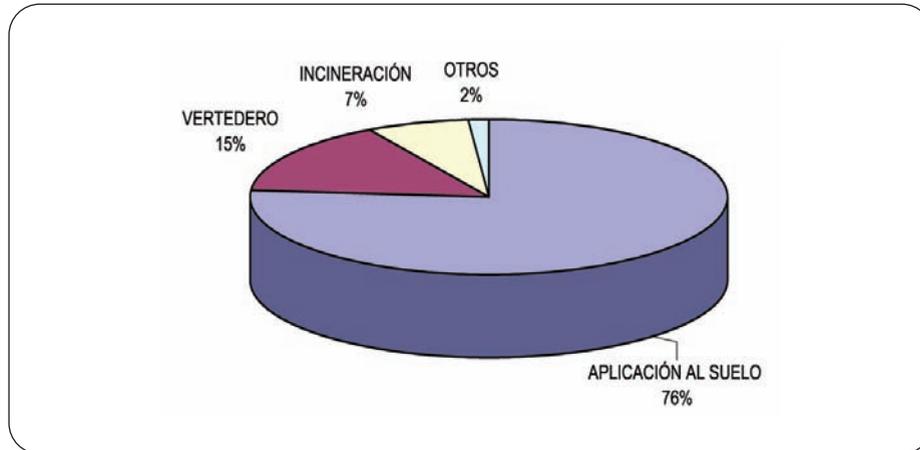


Figura 7. Porcentaje del destino final de los lodos

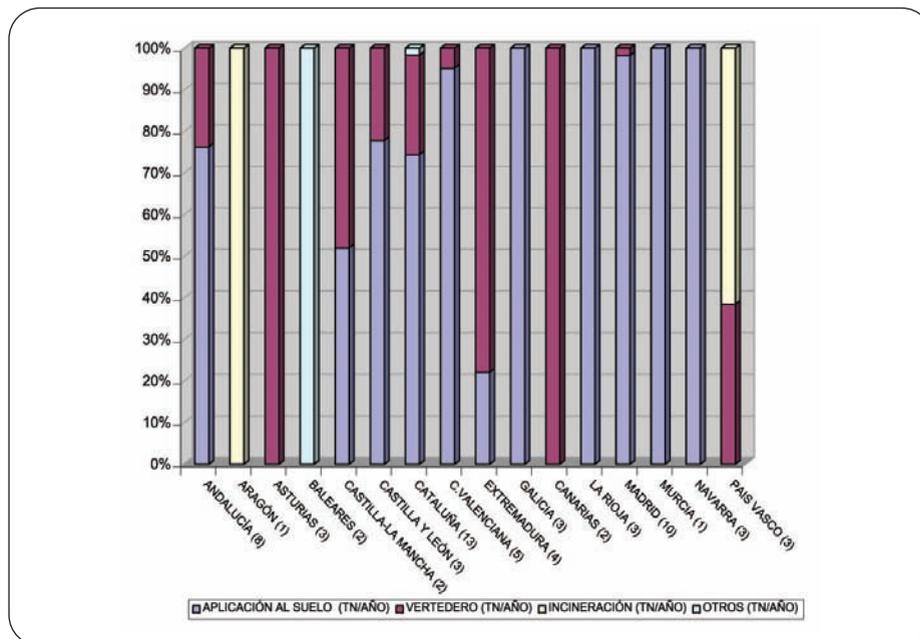


Figura 8. Porcentaje del destino final de los lodos por Comunidades (entre paréntesis se indica el número de plantas incluidas en este estudio para cada Comunidad Autónoma)

3. SELECCIÓN DE LAS ESTACIONES DEPURADORAS



*Digestión Anaerobia.
AQUALIA EDAR
Bobar (Almería).
Cortesía de Eduardo
Ruiz Guerrero.*

*Filtro de banda.
AQUALIA EDAR
Bobar (Almería).
Cortesía de Eduardo
Ruiz Guerrero.*





*Silos.
EDAR de Copero (Sevilla).
Cortesía de EMASESA.*

*Línea de afino de compost.
EDAR de Copero
(Sevilla).
Cortesía de EMASESA.*



3. SELECCIÓN DE LAS ESTACIONES DEPURADORAS



*Digestión Anaerobia.
EDAR Copero (Sevilla).
Cortesía de EMASESA.*

*Espesadores
e incineración fangos.
EDAR LA CARTUJA-
ZARAGOZA.
Cortesía de Antonio Silva.*



4. *Parámetros analizados y métodos analíticos*

Como ya se ha señalado en capítulos anteriores, la campaña de toma de muestras tuvo una duración de un año. Las muestras fueron tomadas y preparadas por el personal de las EDAR que han participado en el estudio, según unas directrices elaboradas por el C.E.H. y los laboratorios participantes (Anejo I).

Los parámetros analizados se han agrupado en cuatro tipos:

- **Parámetros agronómicos:**

Parámetro	Método analítico
pH	Norma UNE-EN-13038. (En pasta saturada)
Conductividad	Norma UNE-EN-13038. (En pasta saturada)
Carbono total	Calcinación en mufla
Materia orgánica oxidable	Método Walkey-Black.
Nitrógeno total	Método Kjeldahl
Relación C/N	
P total	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
P asimilable	Método Olsen modificado
Ca total	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Ca asimilable	Extracción con acetato amónico a pH = 7 y determinación en Absorción Atómica.
Mg total	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Mg asimilable	Extracción con acetato amónico a pH = 7 y determinación en Absorción Atómica.
K total	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
K asimilable	Extracción con acetato amónico a pH = 7 y determinación en Absorción Atómica.
Fe total	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Fe asimilable	Absorción atómica
Na asimilable	Extracción con acetato amónico a pH = 7 y determinación en Absorción Atómica.

La toma de muestras para estos parámetros ha tenido una frecuencia mensual. Los análisis correspondientes a los mismos han sido realizados por el IMIDRA y el Laboratorio de Calidad de Aguas del C.E.H.-CEDEX.

- **Metales pesados:**

Parámetro	Método analítico
Cd	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Cr	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Ni	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Hg	Absorción Atómica ¹
Pb	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Zn	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico
Cu	Extracción por microondas y análisis por ICP óptico

¹ Descomposición térmica, amalgamación y espectrofotometría de absorción atómica.

4. PARÁMETROS ANALIZADOS Y MÉTODOS ANALÍTICOS

Las muestras se han tomado mensualmente. La analítica correspondiente ha sido realizada por el Laboratorio de Calidad de Aguas del C.E.H.-CEDEX.

- **Parámetros Microbiológicos:**

Parámetro	Método analítico
<i>Escherichia coli</i>	Método selectivo diferencial para el aislamiento de coliformes (USP IV 2002)
<i>Salmonella spp</i>	Método horizontal para la detección de <i>Salmonella spp</i> (UNE-EN ISO 6579:2003)
Coliformes totales	Protocolo general para el recuento de coliformes. Técnica del recuento de colonias
Coliformes fecales	Protocolo general para el recuento de coliformes. Técnica del recuento de colonias

La toma de muestras ha tenido una frecuencia trimestral. Los análisis correspondientes a estos parámetros han sido realizados por el IMIDRA.

- **Compuestos orgánicos:**

Parámetro	Método analítico
AOX	Valoración microvolumétrica (método discontinuo) DIN 38409-H14 (1985) y UNE-EN 1485 (1977)
LAS	HPLC/FLD (propuesta proyecto horizontal)
DEHP	GC/MS (NERI (2003) y Planas et. al. (2002)
NPE	GC/MS (NERI (2003) y Planas et. al. (2002)
PAH	GC/MS (NERI (2003) y Planas et. al. (2002)
PCB	GC/MS (NERI (2003) y Planas et. al. (2002)
PCDD/F	GC/HRMS (EPA 1613) ²
PBDE	HRGC/MS (Draft ISO/DIS 22032) ³

La toma de muestras ha tenido una frecuencia trimestral. Los análisis correspondientes a estos parámetros han sido realizados por el Centro de Espectrometría Atómica de la Facultad de C.C. Geológicas de la UCM, el Laboratorio de Calidad Aguas del C.E.H.-CEDEX y el Grupo de Contaminantes Orgánicos Persistentes del Departamento de Medio Ambiente del CIEMAT.

Los parámetros correspondientes a metales pesados y compuestos orgánicos, a excepción de los PBDEs, son los señalados en el 3^{er} Borrador de revisión de la Directiva 86/278/CEE, por ser éste el último documento disponible en el momento de ponerse en marcha el programa de caracterización de lodos. En la actualidad existe una Propuesta de Directiva para regular la disposición de lodos en el suelo, que modifica algunos de los parámetros:

- Se incluye el Cr (VI) en los metales pesados.
- Se suprimen los AOX y los DEHP en la lista de compuestos orgánicos.
- Se establecen como parámetros microbiológicos, además de la *Salmonella* y la *E. coli* ya presentes en el 3^{er} Borrador, el *Clostridium perfringens* y los huevos de Ascaris.

² Method 1613: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMA. 1994,

³ Draft ISO/DIS 22032. ISO TC 147/SC 2: Water quality: Determination of selected polybrominated diphenylethers in sediment and sewage sludge. Method using extraction and gas chromatography/mass spectrometry. 2004.

En el estudio, también se han incluido los PBDEs por ser considerados como contaminantes que pueden estar presentes en los lodos, si bien no hay límites establecidos para estos compuestos. Estos compuestos vienen recogidos en el Anexo VI del Real Decreto 9/2005⁴, en el que se establece el listado de niveles genéricos de referencia para la protección de los ecosistemas. Además, forman parte de la lista de los cinco candidatos de nueva incorporación al Convenio de Estocolmo⁵, referente a contaminantes orgánicos persistentes. De hecho, el Plan Nacional de Aplicación⁶ para dicho convenio contempla su evaluación tanto en el medio ambiente como en seres humanos.

Dentro del presente estudio, los PBDEs se han medido en el 50% de las EDAR incluidas en el programa y seleccionadas de acuerdo con los siguientes criterios:

- Que estuviesen representadas el mayor número posible de Comunidades Autónomas.
- Atendiendo a los vertidos industriales que reciben las EDAR.
- Atendiendo a la población tratada.

Los límites legales establecidos y los propuestos para los diferentes parámetros son los siguientes:

Valores límite	R.D. 1310/90 ⁷		3 ^{er} Borrador ⁸	Propuesta de Directiva ⁹ 30/04/2003	
	Suelo con pH<7	Suelo con pH>7			
METALES PESADOS (mg/kg m.s.)	Cd	20	40	10	10
	Cr (total)	1000	1500	1000	1000
	Cr (IV)	—	—	10	—
	Cu	1000	1750	1000	1000
	Hg	16	25	10	10
	Ni	300	400	300	300
	Pb	750	1200	750	750
	Zn	2500	4000	2500	2500
COMPUESTOS ORGÁNICOS (mg/kg m.s.)	AOX	—	—	500	—
	LAS	—	—	2600	5000
	DEHP	—	—	100	—
	NPE	—	—	50	450
	PAH	—	—	6	6
	PCB	—	—	0,8	0,8
DIOXINAS (ng ITQ/kg m.s.)	PCDD/F	—	—	100	100

⁴ 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. BOE del 18 de enero de 2005.

⁵ Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP), 22-mayo-2001. www.pops.int.

⁶ Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo y el Reglamento 850/2004 sobre contaminantes orgánicos persistentes. Febrero 2007.

⁷ Real Decreto 1310/1990, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. (BOE 262 de 1/11/1990).

⁸ Working Document on sludge. 3rd Draft. 27 April 2000.

⁹ Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on spreading of sludge on land. 30 April 2003.

4. PARÁMETROS ANALIZADOS Y MÉTODOS ANALÍTICOS



HPLC
Cortesía CEDEX

ICP-Metales
Cortesía CEDEX



Analizador Hg
Cortesía CEDEX

Extracción LAS
Cortesía CEDEX



5. *Análisis estadístico de los resultados obtenidos*

En este capítulo se describen las principales conclusiones obtenidas a partir del estudio estadístico de los resultados del análisis de las muestras en laboratorio. La descripción detallada del análisis estadístico realizado, así como el grado de cumplimiento con la legislación vigente pueden consultarse el Anejo II del presente informe.

El tratamiento estadístico realizado ha tenido por objeto, por un lado, controlar y depurar los resultados analíticos y, por otro, describir la población en estudio, que se estima representativa de los lodos producidos actualmente en España.

5.1. CONTROL Y DEPURACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En este caso, no se ha podido llevar a cabo un estudio de las posibles anomalías que hayan podido surgir durante la etapa de muestreo, debido a que, en el diseño previo del mismo, no se contemplaba la duplicación de muestras en ninguna depuradora (réplica de la toma de muestra a un periodo aleatorio de tiempo dentro del mes correspondiente). Por otra parte, aunque algunos procedimientos analíticos (como la determinación del pH o de la materia orgánica) contemplan la repetición del análisis con otra porción de la muestra, no se ha llevado a cabo de manera sistemática la duplicación de muestras seleccionadas al azar en laboratorio (homogeneización y división de una muestra en dos mitades que se analizan independientemente), por lo que tampoco se han podido estudiar las posibles anomalías ocurridas durante la etapa de preparación y análisis de las muestras en laboratorio.

La elaboración de unas directrices para la toma de muestras de lodos en las depuradoras seleccionadas, tenía por objeto garantizar que el muestreo se llevase a cabo con unos criterios homogéneos que asegurasen la representatividad de las muestras y, en consecuencia, la fiabilidad de los resultados analíticos. A pesar de ello, no pueden descartarse errores en el muestreo o la existencia de circunstancias excepcionales durante la toma de muestras que hagan que algunos de los resultados obtenidos para una depuradora no sean representativos de las condiciones normales de la misma.

Para la detección de los posibles valores anómalos existentes que podrían distorsionar las conclusiones del estudio realizado se ha llevado a cabo una representación gráfica de los resultados analíticos obtenidos en diagramas de caja. En este tipo de gráfico, la caja contiene el 50% de los valores centrales –comprendidos entre los cuartiles¹⁰ inferior y superior–. Los «bigotes» corresponden a los valores que pueden considerarse todavía normales y que se alejan como máximo 1,5 veces la distancia intercuartil desde el cuartil¹¹ más próximo. Por último, los valores que superan esta distancia se han representado como anómalos (si la superan de 1,5 a 3 veces desde el cuartil más próximo) o extremos (si la superan en más de 3 veces).

Es preciso aclarar que se han excluido del análisis estadístico los resultados correspondientes a las muestras de secado térmico y compostaje, debido a que el estudio realizado única-

¹⁰ Se denomina cuartil a cada uno de los tres valores que dividen al conjunto de datos de una serie, ordenados de mayor a menor, en cuatro partes de igual tamaño. El primer cuartil es el valor que deja por debajo un 25% de los datos. El tercer cuartil es aquel que deja por debajo el 75% de los datos.

¹¹ La distancia intercuartil es la distancia entre el primer y el tercer cuartil

mente pretende detectar posibles anomalías en las muestras recogidas en cada planta. Así, la incorporación de muestras adicionales para unas determinadas plantas, sólo contribuiría a distorsionar los estadísticos característicos de la población (mediana y cuartiles correspondientes).

Una última consideración que conviene tener en cuenta es que cada planta está representada en el análisis por un único valor para cada parámetro. Dicho valor se ha calculado como la media de los resultados obtenidos para cada periodo de tiempo.

5.1.1. Parámetros agronómicos

Se han observado valores extremos para el pH y el contenido en calcio asimilable en una de las depuradoras debido al tratamiento químico realizado en la planta para estabilizar los lodos mediante la adición de cal.

En cuanto a los valores anómalos encontrados, no parece existir ninguna relación entre ellos, por lo que no parece que respondan a posibles errores o circunstancias excepcionales que hayan tenido lugar durante la toma de muestras.

5.1.2. Metales pesados

En lo que se refiere a los valores extremos y anómalos de los resultados analíticos correspondientes a los metales se observa que las muestras de las plantas 26 y 33, y en menor medida de la 64 y 65, dan sistemáticamente valores más altos que el resto en cuanto a su contenido en metales pesados. Así:

- 26: presenta un valor extremo para el zinc y valores anómalos para el cromo y el níquel, que pudieran ser debidos al hecho de que recibe un 45% de vertidos provenientes de la industria química, alimentaria y papelera.
- 33: presenta valores extremos para el cromo y el níquel, probablemente debido a que en ella se tratan vertidos de industrias alimentarias, cerámicas y galvanizados, principalmente.
- 64: presenta un valor extremo para el níquel y un valor anómalo para el cadmio que podrían deberse al 3,6 % de vertidos industriales que recibe la EDAR.
- 65: presenta un valor extremo para el cadmio y uno anómalo para el zinc, posiblemente por el 20% de vertidos industriales que recibe esta planta.

Por otro lado, existen valores extremos muy acusados en las muestras:

- 37: para el cromo, probablemente relacionado con vertidos procedentes de industrias textiles y de curtidos.
- 49: para el cadmio que podría deberse al 85% de vertidos industriales que recibe la EDAR provenientes de muy diversos sectores (alimentarias, tabacaleras, fabricación de cacerolas, anodizados de aluminio).

No se ha considerado oportuno excluir estas muestras del análisis estadístico por no existir evidencias de que se han dado circunstancias excepcionales que no son representativas del funcionamiento normal de la depuradora.

Para el resto de las muestras no existen valores extremos o anómalos relativos a su contenido en metales.

5.1.3. Compuestos orgánicos

En el caso de los compuestos orgánicos, la utilización de diagramas de caja para la detección de posibles valores anómalos no resulta muy adecuada debido a la inconsistencia en la recogida de muestras. El diseño del muestreo contemplaba la recogida de cuatro muestras en cada depuradora durante el periodo de estudio. No obstante, en diversas ocasiones tan sólo se han recogido tres muestras, e incluso dos en alguna de las plantas.

Por otra parte, los compuestos orgánicos bromados (PBDE) únicamente se han analizado en 34 de las 66 depuradoras en estudio, de manera que no existen datos para todas las Comunidades Autónomas (no se han medido compuestos bromados en las Islas Baleares y Canarias) y para las que sí existen no están igualmente representadas en la muestra ya que este hecho no fue tenido en cuenta en los criterios de selección de las EDAR en las que medir este compuesto (Capítulo 4 del presente informe). Por estos motivos, se ha optado por no excluir ninguna depuradora del análisis estadístico basándose en la información mostrada por los diagramas de caja.

Conviene destacar los valores extremos que se presentan en cuanto al contenido en dioxinas I-TEQ en la depuradora 62 y para los compuestos bromados en la depuradora 21. En ambos casos las depuradoras reciben vertidos industriales que podrían ser la causa de estos valores.

5.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Este tratamiento se ha centrado en la representación de los resultados obtenidos para cada parámetro en un histograma de frecuencias con el objeto de poder visualizar de forma rápida la distribución de los distintos parámetros en estudio. Asimismo se han calculado los estadísticos descriptivos de la distribución: número de observaciones, media, desviación estándar, valor máximo y valor mínimo.

Por último, se ha comprobado el ajuste a la normalidad de la distribución de los parámetros estudiados mediante el contraste de Shapiro-Wilk. Esta prueba utiliza la correlación entre los cuantiles de los datos observados frente a los correspondientes a una normal para ensayar la hipótesis de que la distribución de las medias de cada depuradora para los distintos parámetros en estudio es normal. En el caso de que el estadístico W sea significativo, con un nivel de confianza del 95 % (es decir, si el estadístico obtenido es menor que el que figura en las tablas de la bibliografía), se rechaza la hipótesis de normalidad. Cuanto más se aleje el p -valor obtenido del valor tabulado, menos normal será la distribución.

El hecho de realizar esta comparación persigue un doble objetivo:

En primer lugar, el ajuste a una distribución normal posibilita el empleo de las técnicas estadísticas más habituales, aplicables únicamente a muestras y poblaciones normales.

En segundo lugar, cuanto mejor se ajuste el histograma a una distribución normal, más apropiados serán la media y la desviación estándar de la muestra como estimadores de los valores reales de la población. Es decir, los estadísticos de caracterización de los lodos que se producen actualmente en las depuradoras españolas que refleja el presente estudio estarán más próximos a las características reales de estos lodos cuanto mejor se ajuste la distribución de cada parámetro a la curva normal.

A continuación se reflejan las conclusiones obtenidas en el estudio.

5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

5.2.1. Parámetros agronómicos

La mayoría de los parámetros agronómicos presentan un buen ajuste a la normalidad, si bien en algunos casos, se detectan valores elevados que impiden el acoplamiento a la curva normal (como en el pH o el calcio asimilable). Por tanto, en general, los estadísticos descriptivos calculados serán buenos estimadores de los valores poblacionales reales.

Parámetro	SW-W tabulado (n=50)	Aceptación Ho
pH		RECHAZO
Conductividad		RECHAZO
M.O oxidable		ACEPTO
Nitrógeno		ACEPTO
C total		ACEPTO
C oxidable		ACEPTO
Relación C/N	0,947	ACEPTO
P total, asimilable y % P ₂ O ₅		ACEPTO
Ca total		ACEPTO
Ca asimilable		RECHAZO
Mg total y asimilable		ACEPTO
K total, asimilable y % K ₂ O		RECHAZO
Fe total y asimilable		RECHAZO
Na asimilable		RECHAZO

5.2.2. Metales pesados

En este grupo se observa que el ajuste a la normalidad es peor que en los parámetros agronómicos debido a la existencia de valores anómalos y extremos que distorsionan la curva. Por este motivo, los estadísticos obtenidos para los metales pesados serán peores estimadores de los valores reales poblacionales que los calculados en el caso anterior.

Parámetro	SW-W tabulado (n=50)	Aceptación Ho
Cadmio		RECHAZO
Cromo		RECHAZO
Cobre		RECHAZO
Mercurio	0,947	ACEPTO
Níquel		RECHAZO
Plomo		RECHAZO
Zinc		RECHAZO

Para solucionar este problema, se han calculado los estimadores no paramétricos equivalentes: la mediana y el recorrido intercuartílico. Estos estimadores son bastante más robustos que los anteriores; es decir, no cambian excesivamente al tomar otra muestra de datos, por lo que son mejores estimadores de los correspondientes parámetros poblacionales. La siguiente tabla muestra los estimadores no paramétricos calculados en comparación con sus estimadores paramétricos equivalentes.

Compuesto	Mediana (mg/kg ms)	R. intercuartílico (mg/kg ms)	Media (mg/kg ms)	Desv. estándar (mg/kg ms)
Cadmio	0	0,4	0,5	1,4
Cromo	135	135	485	1745
Cobre	250	135	285	115
Mercurio	1	0,6	1,2	0,5
Níquel	40	40	65	75
Plomo	80	40	90	60
Zinc	710	340	800	435

Todos los valores se han expresado siguiendo los siguientes criterios de redondeo:

- Cuando el valor es inferior a la unidad se ha tomado la primera cifra significativa redondeando al alza si el siguiente decimal está comprendido en el intervalo [6-9] y manteniendo su valor si la siguiente cifra pertenece al intervalo [0-5].
- Para valores comprendidos en el intervalo [1-10] se ha mantenido el valor entero suprimiendo los decimales de acuerdo a la regla anterior.
- Para valores superiores a 10, tras redondear el número entero como en casos anteriores, se ha seleccionado el múltiplo de 5 más próximo a dicho valor.

5.2.3. Compuestos orgánicos

Antes de exponer los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos orgánicos es preciso aclarar que, a diferencia de los parámetros anteriores, los compuestos orgánicos tan sólo se han analizado cuatro veces durante todo el periodo de muestreo. Por otra parte, los compuestos bromados (PBDEs) únicamente se han medido en 34 de las 66 depuradoras incluidas en el estudio.

Esta escasez de datos, unida a la gran variabilidad que presentan los mismos, va a condicionar el análisis estadístico que se lleve a cabo, ya que los estadísticos descriptivos obtenidos pueden no ser representativos de los valores poblacionales reales. Este hecho deberá ser tenido en cuenta a la hora de utilizar los resultados obtenidos para la caracterización de los lodos de depuradora generados en España.

Por otra parte, es preciso aclarar que para expresar la concentración de las Dioxinas se ha utilizado el concepto de «Equivalentes Tóxicos Internacionales» (I-TEQ) basado en el riesgo toxicológico de estos compuestos. Según este concepto, para calcular el equivalente tóxico total (TEQ) de una mezcla de dioxinas y furanos se multiplica la concentración de cada compuesto tóxico por su Factor de Equivalencia Tóxica (TEF) y se suman los valores resultantes. Existen dos escalas de factores de equivalencia tóxica para el cálculo del TEQ:

- I-TEQ notación creada inicialmente por la OTAN en 1989, posteriormente ampliada y revisada. Se utiliza por lo general para matrices de naturaleza abiótica (residuos, suelo, agua...).
- WHO-TEQ: notación más reciente revisada por la Organización Mundial de la Salud al modificar los valores de los TEF. Suele usarse en matrices de naturaleza biótica (alimentos, animales, humanos...), aunque se está empezando a utilizar para todo tipo de muestras.

Debido a la utilización de diferentes factores de equivalencia tóxica, el TEQ resultante es, de media, un 10% mayor cuando se emplean los I-TEQ en lugar de los WHO-TEQ. Así pues, es imprescindible especificar las unidades en que se expresan estos compuestos para conocer

5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

qué TEF se ha utilizado. En este estudio los estadísticos obtenidos se han expresado en unidades I-TEQ.

En líneas generales todos los compuestos orgánicos presentan un peor ajuste a la curva normal, lo que se traduce en estimadores poblacionales menos ajustados.

Parámetro	SW-W tabulado (n=50)	Aceptación Ho
AOX		RECHAZO
DEHP		RECHAZO
NPE		RECHAZO
PCB	0,947	RECHAZO
Dioxinas		RECHAZO
PAH		RECHAZO
LAS		RECHAZO
Parámetro	SW-W tabulado (n=34)	Aceptación Ho
PBDE	0,933	RECHAZO

Por este motivo, se ha optado por calcular los estimadores no paramétricos equivalentes: la mediana y el recorrido intercuartílico. Como ya se ha mencionado anteriormente, estos estimadores son bastante más robustos que los anteriores, por lo que son mejores estimadores de los correspondientes parámetros poblacionales. La siguiente tabla muestra los estimadores no paramétricos calculados en comparación con sus estimadores paramétricos equivalentes. Todos los valores se expresan siguiendo los criterios de redondeo expuestos anteriormente.

Compuesto	Mediana	R. intercuartílico	Media	Desv. estándar
AOX (mg/kg ms)	275	95	300	85
DEHP (mg/kg ms)	8	6	9	4
NPE (mg/kg ms)	10	8	15	6
PCB (mg/kg ms)	0,1	0,2	0,2	0,2
Dioxinas I-TEQ (ng I-TEQ/kg ms)	7	6	10	10
PAH (mg/kg ms)	0,9	0,6	1	0,5
LAS (mg/kg ms)	4515	4600	5610	4720
PBDE (ng/g)	380	310	585	845

La gran variabilidad de los datos puede explicarse por el hecho de que la presencia de estos compuestos orgánicos en los lodos de depuradora no responde a un patrón constante, sino que se debe principalmente a las características puntuales de los efluentes entrantes en las plantas de depuración.

6. Evaluación de los resultados de parámetros agronómicos

Considerando que el destino prioritario de los lodos es la aplicación en suelos, se ha llevado a cabo el análisis de los principales parámetros agronómicos responsables de la capacidad de estos residuos como enmienda orgánica y fertilizante orgánico. En este capítulo se realiza una descripción del contenido de estos parámetros en los lodos de EDARs estudiados. Se ha llevado a cabo una evaluación temporal del contenido de cada parámetro a lo largo de un año con una periodicidad mensual, lo que supone un total de 12 muestras por depuradora, excepto en algunas que presentan un número menor de muestras debido a problemas puntuales a la hora de tomar las muestras. Asimismo, se ha estudiado la influencia de los tratamientos de secado térmico y compostaje, en 16 depuradoras en las que se han tomado muestras dobles, con/sin tratamiento, a partir de la segunda campaña y con una periodicidad trimestral lo que supone un total de 3 muestras por depuradora.

pH. En general, los lodos analizados presentan un amplio rango de pH, encontrándose valores entre 5,5 y 12; aunque el 50% aproximadamente presentan valores próximos a la neutralidad.

Dado que los suelos presentan valores desde ácidos a fuertemente alcalinos, la aplicación de los lodos como enmienda puede tener un efecto amortiguador del pH.

Conductividad eléctrica. Este parámetro indica el contenido total en sales solubles en el residuo. Al aplicarse al suelo, estas sales incrementarán la propia conductividad del mismo. Así pues, la conductividad puede constituir un factor limitante si se sobrepasan valores por encima de los cuales la presión osmótica en el medio sea tal que la raíz no pueda extraer agua o nutrientes del suelo.

Los valores en los lodos analizados oscilan entre 2.000 y 12.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (2-12 dS/m), aunque la mayoría de las muestras presentan rangos entre 5.000 y 6.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La mayoría de los cultivos responden adecuadamente a suelos con valores entre 100 y 1.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Algunas especies soportan hasta 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Por encima de 4.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ se hace imposible el cultivo. Estos valores dependen del tipo de suelo y de las prácticas agrícolas que se hayan llevado a cabo (aplicaciones previas de fertilizantes), por lo que se deberá conocer previamente la conductividad del suelo para el cálculo de la dosis de lodos a aplicar.

Carbono. El análisis de carbono total y oxidable del lodo nos proporciona información acerca de la capacidad del residuo para suministrar compuestos orgánicos, más o menos biodegradables, que contribuirán a la mejora de la fertilidad de los suelos a través del papel de los microorganismos en su metabolismo.

Los valores de carbono total oscilan entre 15 y 55%, mientras que los de carbono oxidable se encuentran en el rango entre 10-25%.

La valoración del carbono oxidable, directamente relacionado con la fertilidad, nos indica que este parámetro representa, en general, en los lodos analizados, el 65% del carbono total.

Nitrógeno. Es uno de los nutrientes esenciales para el metabolismo del suelo y la nutrición de las plantas, por lo que es uno de los parámetros de mayor interés.

Como en los casos anteriores, se observa una gran variabilidad entre los valores en las diferentes plantas, oscilando los valores medios entre 3,5 y 4,5%. Sin embargo existen muestras con porcentajes entre 1 - 2,5%, relacionadas, en general, con valores de pH altos que facilitan la pérdida de nitrógeno en forma amoniacal, si bien en algún caso podrían deberse a tiempos de secado de la muestra muy prolongados.

C/N. Esta relación obtenida entre los valores de carbono total y nitrógeno proporciona información acerca de la estabilidad de lodo, en cuanto a su aplicación en suelo. Los lodos bien estabilizados suelen presentar relaciones C/N alrededor de 10 y se podrían utilizar como abonos orgánicos nitrogenados, por el contrario los poco estabilizados presentan relaciones C/N entre 15-20 y pueden ocasionar problemas de inmovilización del nitrógeno del suelo. Los valores que se han observado en el estudio oscilan entre 4 y 16, aunque la media está alrededor de 10.

Fósforo. Junto con el nitrógeno y el potasio representan los macronutrientes esenciales en los que se basa el cálculo de la dosis de fertilizantes. Se han expresado los contenidos en mg/kg de materia seca de P y en % de P_2O_5 a fin de proporcionar valores comparables con respecto a fertilizantes minerales que se aplican al suelo.

Los valores de fósforo asimilable varían entre 500 y 5.800 mg/kg de materia seca, aunque la mayoría de las muestras analizadas presentan alrededor de 2.500-3.000 mg/kg de materia seca, lo que equivale, aproximadamente, al 30% del fósforo total.

Potasio. Para el K asimilable, los valores en las muestras analizadas varían en función de las EDAR, hasta valores máximos de 6.000 mg/kg de materia seca, aunque la mayoría están en rangos de alrededor de 1.500 mg/kg de materia seca. En cuanto al K total, el rango de valores obtenido está comprendido entre 1.000 y 10.000 mg/kg de materia seca.

Calcio. Es uno de los macroelementos esenciales, aunque su presencia en los lodos está condicionada no sólo por el origen del agua residual, sino también por el tratamiento que recibe en las EDARs. Debido a esto, los resultados obtenidos para el Ca asimilable presentan un amplio rango de valores desde 100 a 30.000 mg/kg de materia seca, lo que hace difícil extraer medias. Los valores de Ca total oscilan entre 10.000- 120.000 mg/kg de materia seca.

Magnesio. El Mg asimilable presenta valores entre 500 y 4.000 mg/kg de materia seca, aunque los rangos mayoritarios oscilan alrededor de 2.000 mg/kg de materia seca. Los valores de magnesio total varían entre 2.000 y 13.000 mg/kg de materia seca.

Sodio asimilable. Este elemento está correlacionado con los valores de conductividad eléctrica en los lodos. Los valores medios oscilan entre 1.000 y 1.500 mg/kg de materia seca.

Hierro. Es uno de los micronutrientes esenciales para los cultivos por lo que su determinación tiene gran interés desde el punto de vista de conocer la capacidad del lodo para contribuir a la mejora de la fertilidad de los suelos. Los contenidos analizados oscilan entre 7 y 34 mg/kg de materia seca; con valores medios alrededor de 15 mg/kg de materia seca. Sin embargo los valores de hierro total varían desde 5.000 a 70.000 mg/kg de materia seca.

En definitiva, todos los lodos analizados presentan contenidos elevados en nutrientes asimilables, por lo que su aplicación al suelo suministraría las concentraciones necesarias de estos elementos para su utilización por el cultivo. Sin embargo, es importante considerar el interés de mantener adecuadas relaciones entre nutrientes en los suelos con la finalidad de conseguir una equilibrada nutrición de los cultivos, por lo que las dosis de lodo a aplicar deberán tener en cuenta el estado nutricional previo del suelo, así como sus propiedades físicas a fin de evitar

que la lixiviación de un exceso de nutrientes pueda causar efectos negativos en aguas subterráneas.

Respecto a la influencia de los tratamientos de secado térmico y compostaje en el contenido de estos parámetros no se han observado diferencias relevantes en ninguno de los casos estudiados, aunque hay que considerar que no se dispusieron de igual número de muestras de cada tratamiento, para poder llevar a cabo un verdadero estudio comparativo.

7. Evaluación de los resultados de metales pesados

Como ya se ha señalado en capítulos anteriores, para la discusión de los resultados se tendrán en cuenta los límites establecidos en el Real Decreto 1310/1990 y en la Propuesta de Directiva de abril de 2003. Por otro lado, se ha estudiado la evaluación temporal del contenido de cada parámetro a lo largo de un año con una periodicidad mensual, lo que supone un total de 12 muestras por depuradora, excepto en algunas que presentan un número menor de muestras debido a problemas puntuales en la toma de las muestras. Asimismo, se ha intentado evaluar la influencia de los tratamientos de secado térmico y compostaje, en las depuradoras en las que se han tomado muestras dobles, a partir de la segunda campaña y con una periodicidad trimestral lo que supone un total de 3 muestras por depuradora.

En el Anejo III del presente informe se adjunta una descripción de estos compuestos.

7.1. CADMIO

El valor límite según Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con $\text{pH} < 7$ es de 20 mg/kg de materia seca y en suelos con $\text{pH} > 7$ de 40 mg/kg de materia seca. En la mayoría de los lodos analizados, los valores de concentración de cadmio son menores que el límite de detección de la técnica empleada para su análisis (límite de detección: 0,003 mg/L). En las muestras en las que se ha detectado la presencia de cadmio, los valores no superan en ningún caso el valor límite establecido por la normativa vigente para su utilización agraria en suelos con un $\text{pH} > 7$.

Existen dos casos puntuales en los que el valor límite establecido por la legislación vigente para su utilización agraria en suelos con un $\text{pH} < 7$ ha sido superado puntualmente. Se da la circunstancia de que los valores de cadmio en una de las depuradoras (49) son superiores a los encontrados en el resto de depuradoras de la geografía española. La razón se puede encontrar en que el 85 % de los vertidos que recibe la misma son de origen industrial, procedentes de tabacaleras, fabricación de cacerolas y anodizados de aluminio entre otros.

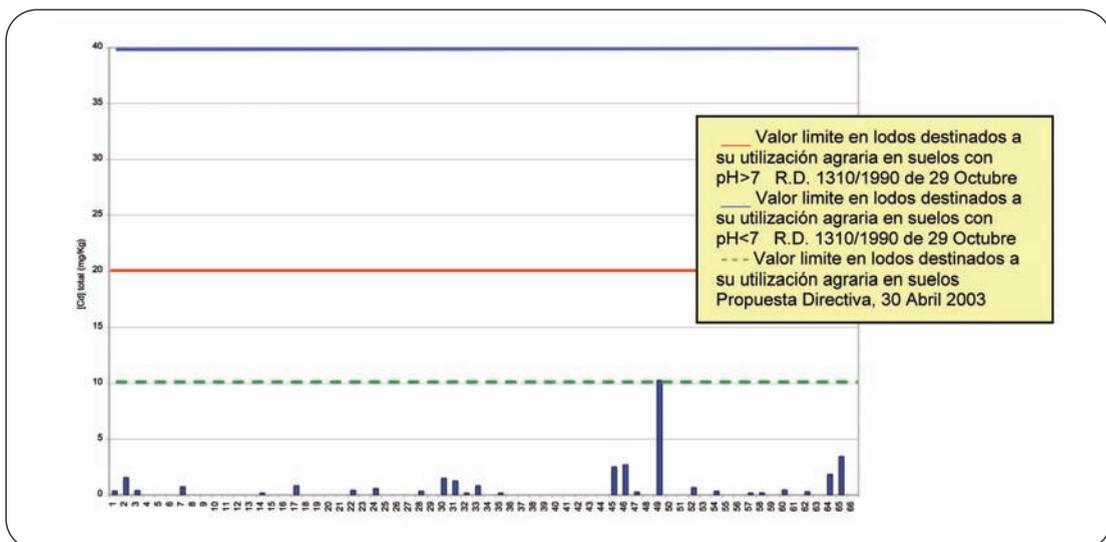


Figura 9. Concentración media de Cd en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

Alguna de las EDAR estudiadas (64 y 65) sobrepasa de forma puntual el valor límite propuesto por la última Propuesta de Directiva. Ambas plantas tratan vertidos industriales que pueden presentar Cd en su composición.

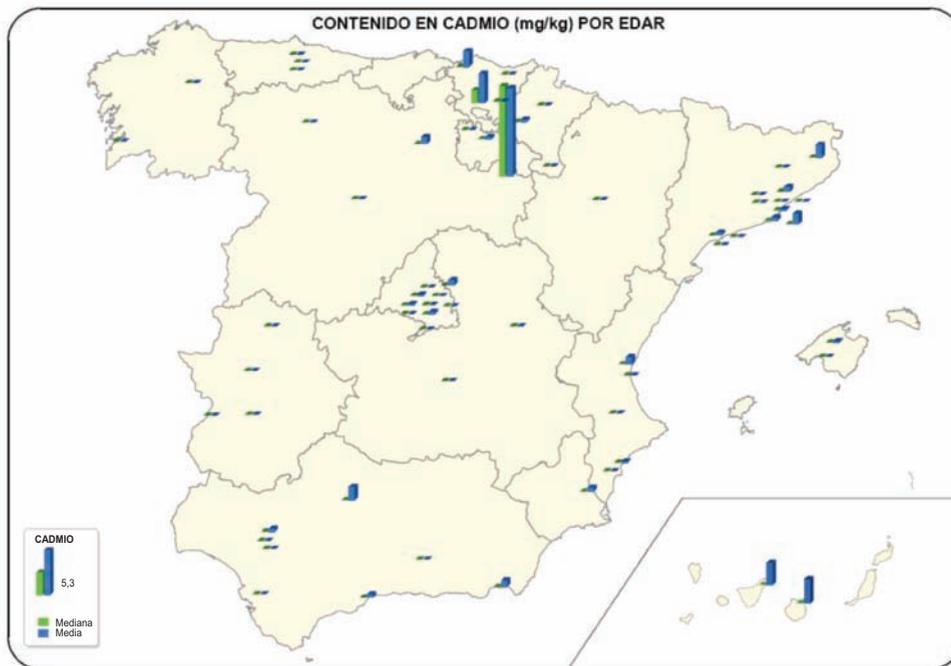


Figura 10. Distribución geográfica del contenido en Cd en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

7.2. CROMO

El valor límite según Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con $\text{pH} < 7$ es de 1.000 mg/kg materia seca y en suelos con $\text{pH} > 7$ es de 1.500 mg/kg materia seca. El límite establecido para el Cr total en la Propuesta de Directiva coincide con el valor de 1.000 mg/kg de materia seca establecido en el R.D. para suelos con $\text{pH} < 7$.

11 muestras superan el límite de 1.000 mg/kg m.s.. Si bien en alguna de las depuradoras este hecho tiene carácter puntual (1 ó 2 muestras), en otras es una constante. Las EDAR en las que esto ocurre, en su mayoría, han declarado vertidos industriales (25, 26 y 33), que en general provienen de industrias relacionadas con la utilización de cromo en los procesos de elaboración de sus productos, como industrias cerámicas y químicas. Sin embargo, alguna de ellas (50) parece estar tratando únicamente vertidos de origen urbano.

En la Figura 11 se recogen los valores medios obtenidos para las distintas EDAR del estudio. En dicha gráfica no se ha incluido el valor medio correspondiente a la EDAR (37) ya que da un resultado de 13.871 mg/kg de materia seca y daría lugar a una distorsión de la misma. Este valor podría estar relacionado con los vertidos procedentes de la industria textil y de curtidos que llegan a la planta.

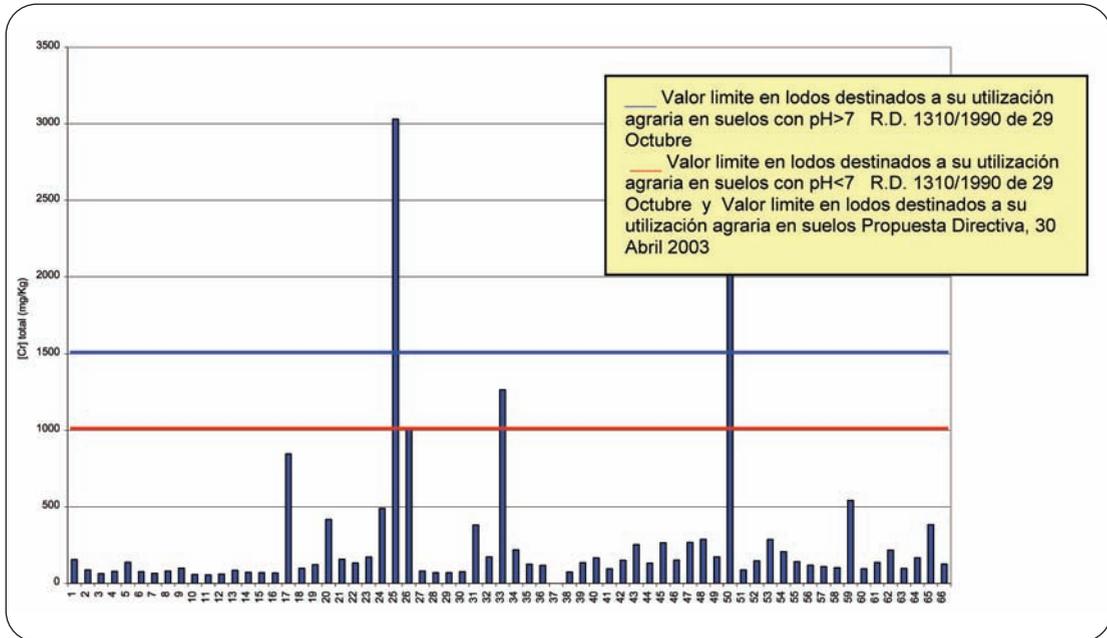


Figura 11. Concentración media de Cr total en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

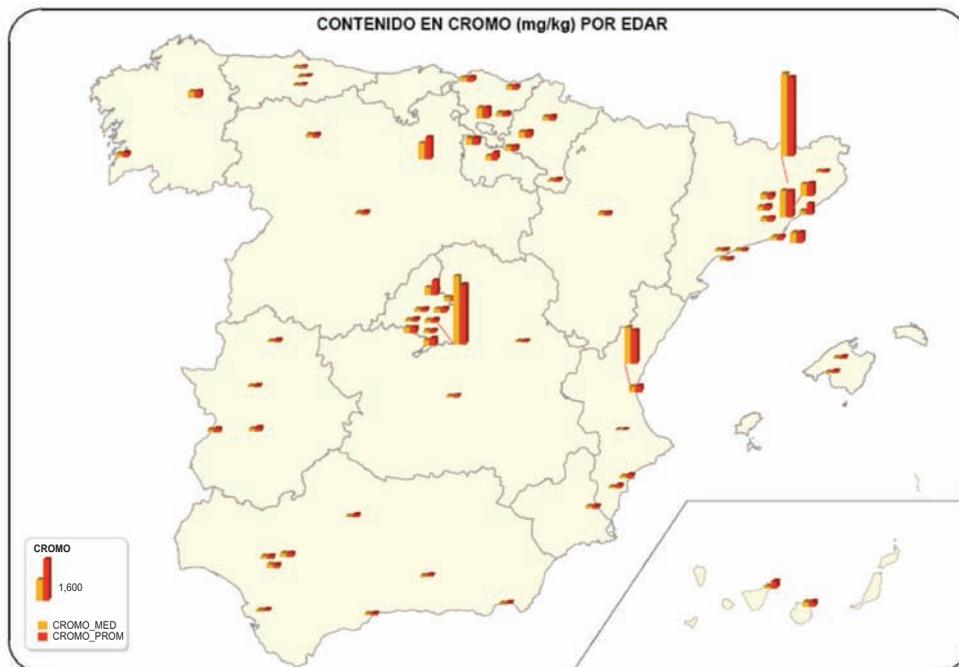


Figura 12. Distribución geográfica del contenido en Cr total en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

Como ya se ha reflejado en capítulos anteriores, dado que el programa empezó cuando la única información disponible era el 3^{er} borrador, no se incluyó el análisis del Cr(VI) en el estudio, aunque este elemento si está recogido por la propuesta de Directiva.

7.3. COBRE

El valor límite según Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con $\text{pH} < 7$ es de 1.000 mg/kg materia seca y en suelos con $\text{pH} > 7$ es 1.750 mg/kg materia seca. Al igual que en el caso anterior, la Propuesta de Directiva establece como valor límite el menor de los actualmente en vigor (1.000 mg/kg m.s.). No han sido superados en ningún caso los valores límites establecidos, si bien algunas de las muestras de la EDAR (33) presentan valores muy próximos al citado límite.

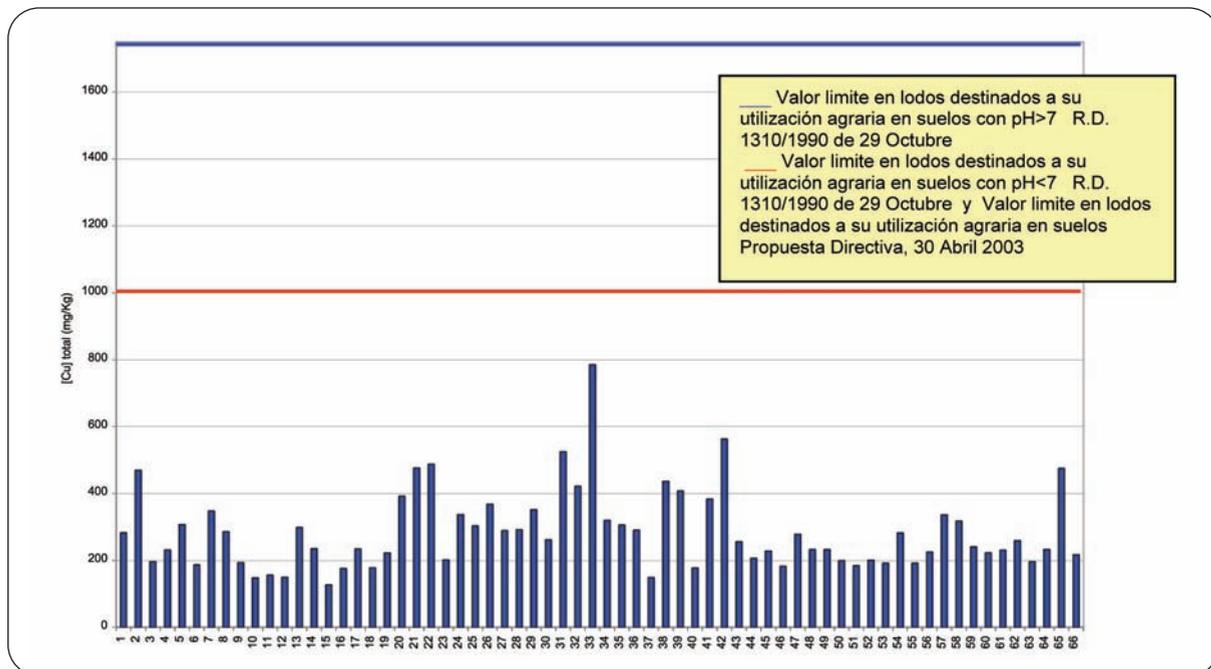


Figura 13. Concentración media de Cu en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

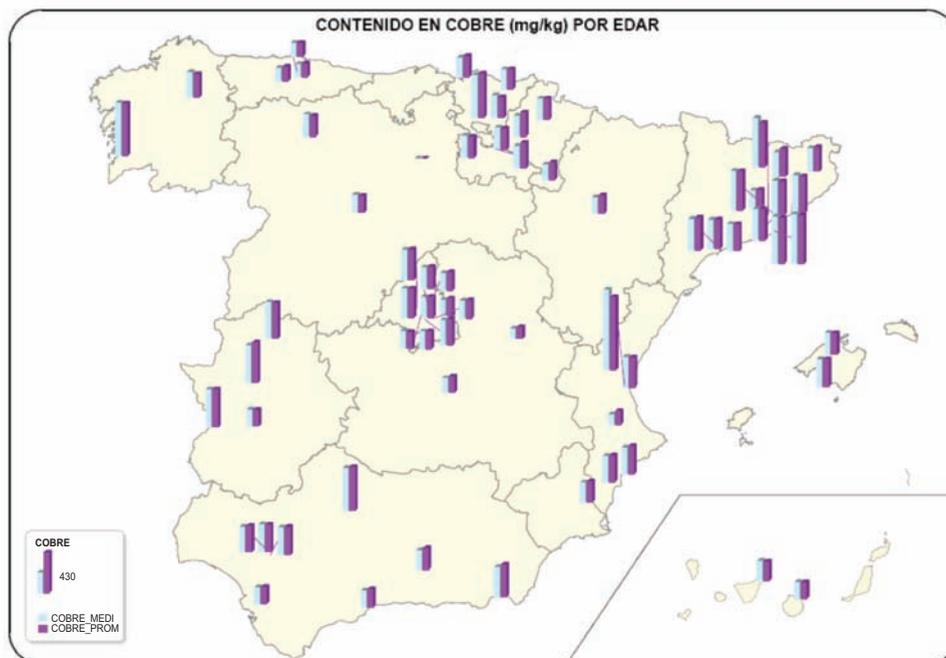


Figura 14. Distribución geográfica del contenido en Cu en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

7.4. MERCURIO

El valor límite según Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con $\text{pH} < 7$ es de 16 mg/kg materia seca y en suelos con $\text{pH} > 7$ de 25 mg/kg materia seca.

Los valores detectados en los lodos de depuradoras son similares para todas las estaciones depuradoras y meses, no superando en ningún caso el valor límite establecido por la legislación vigente. Así mismo, el límite establecido en la Propuesta de Directiva (10 mg/kg m.s.), tampoco es superado por los lodos de las plantas del estudio.



Figura 15. Concentración media de Hg en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

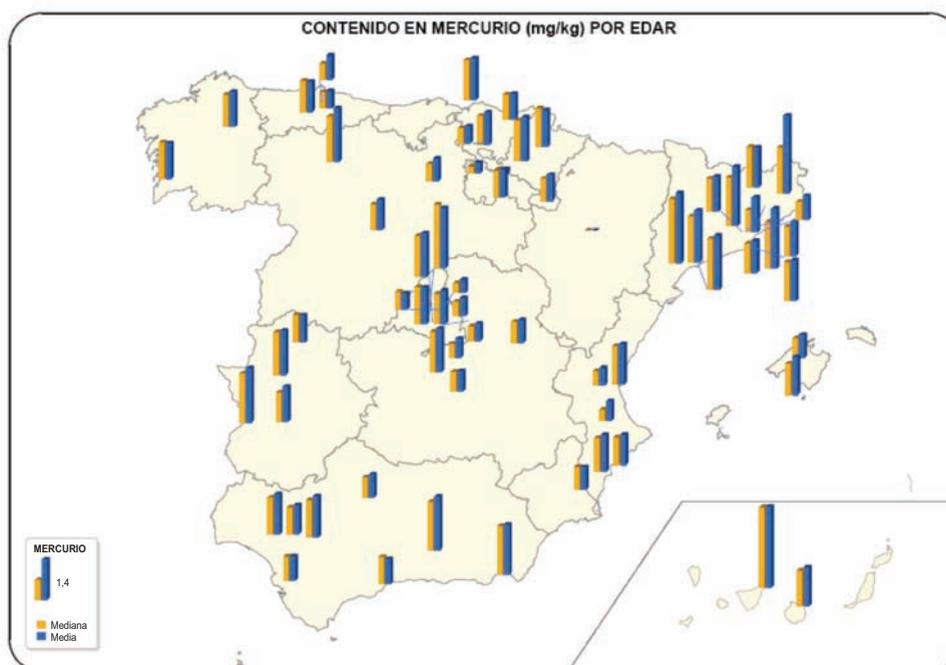


Figura 16. Distribución geográfica del contenido en Hg en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

7.5. NÍQUEL

El valor límite según Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con $\text{pH} < 7$ es de 300 mg/kg materia seca y en suelos con $\text{pH} > 7$, de 400 mg/kg materia seca, coincidiendo el primero de ellos con el valor límite señalado por la Propuesta de Directiva.

La mayoría de los lodos analizados no superan el valor de 300 mg/kg m.s., salvo en muestras puntuales, si bien, en un caso concreto (33) se sobrepasa de forma generalizada. En general, las muestras que sobrepasan este límite provienen de plantas que presentan vertidos industriales susceptibles de contener Ni en su composición, como son los procedentes de industrias cerámicas y galvanizados (26 y 64).

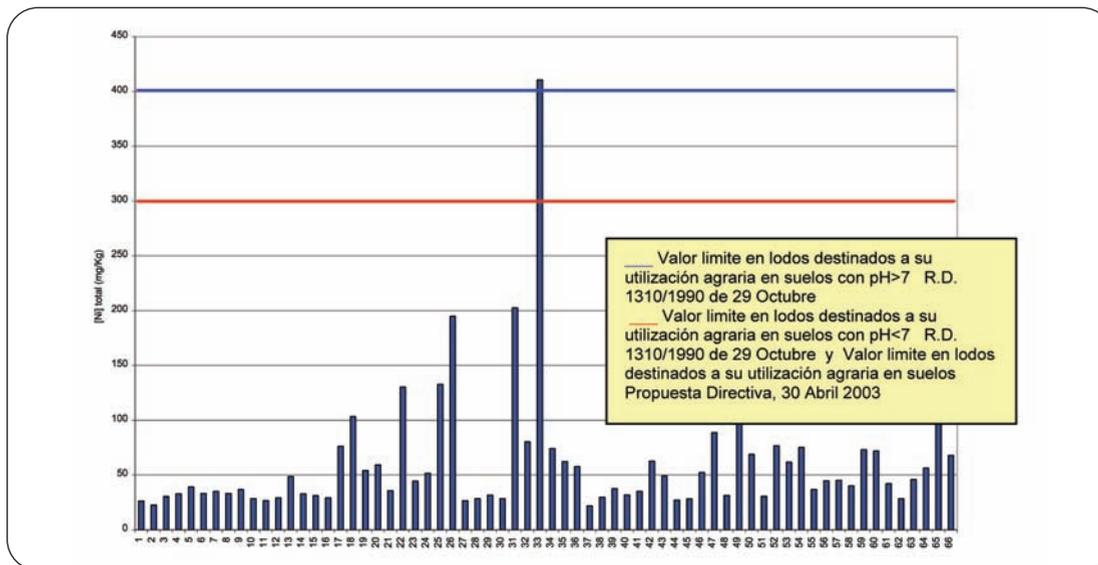


Figura 17. Concentración media de Ni en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

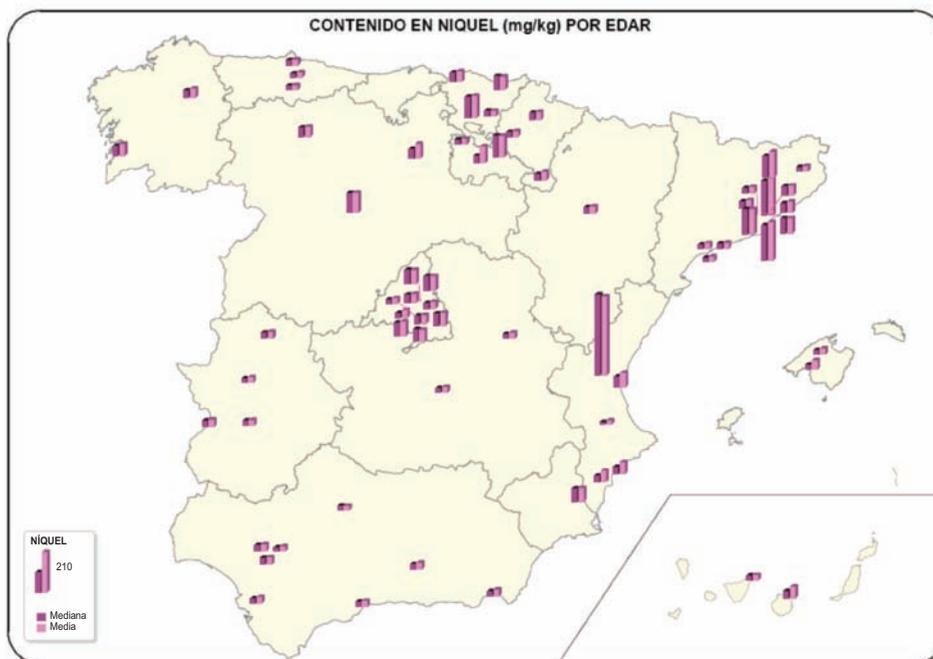


Figura 18. Distribución geográfica del contenido en Ni en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

7.6. PLOMO

El valor límite según el Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con pH < 7 es de 750 mg/kg materia seca y en suelos con pH > 7 es de 1.200 mg/kg materia seca, coincidiendo el primero de ellos con el establecido en la Propuesta de Directiva. Los valores detectados en los lodos de depuradora no superan, en ningún caso, dicho límite. Los mayores valores se han encontrado en las muestras de la EDAR (33).

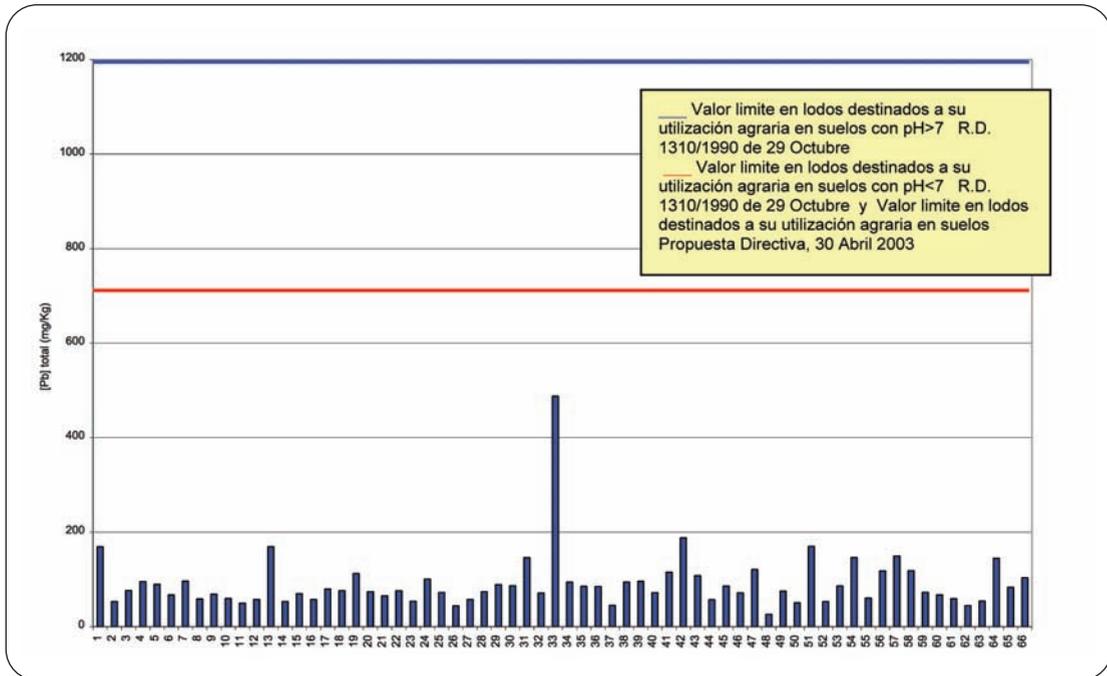


Figura 19. Concentración media de Pb en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

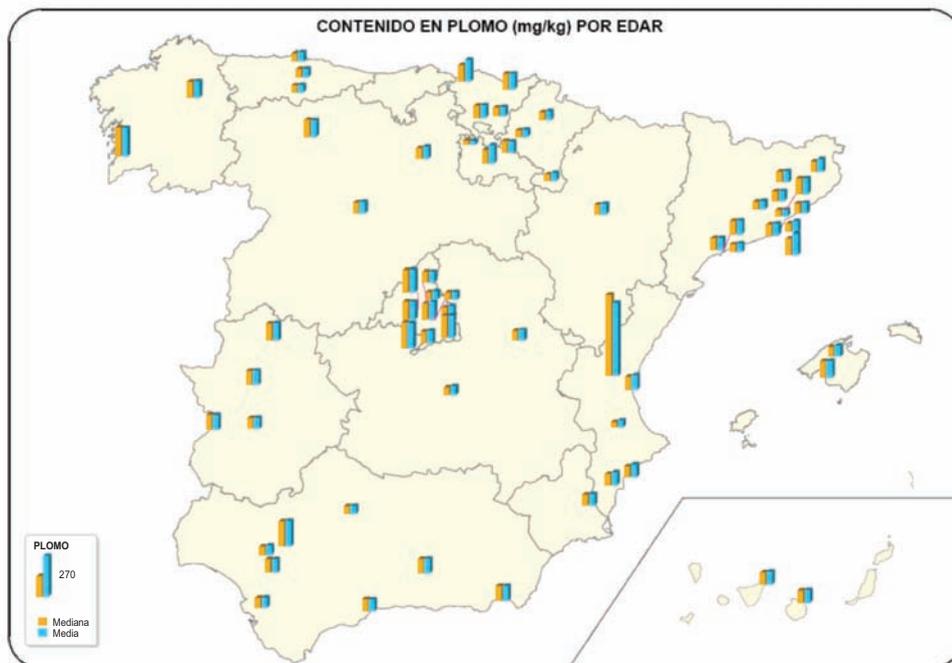


Figura 20. Distribución geográfica del contenido en Pb en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

7.7. CINCO

El valor límite según el Real Decreto 1310/1990 en lodos destinados a su utilización agraria en suelos con pH < 7 es de 2.500 mg/kg materia seca y en suelos con pH > 7 es de 4.000 mg/kg materia seca. Al igual que en otros elementos, el valor inferior ha sido el señalado como valor límite por la Propuesta de Directiva.

Sólo una EDAR (26) supera el valor límite de 2.500 mg/Kg m.s. de forma generalizada. La razón se puede encontrar en que el 45 % de los vertidos que recibe la depuradora son de origen industrial, procedentes de la industria química y papelera. De forma puntual dicho límite se ha superado en muestras de la EDAR (65), que también recibe vertidos industriales.

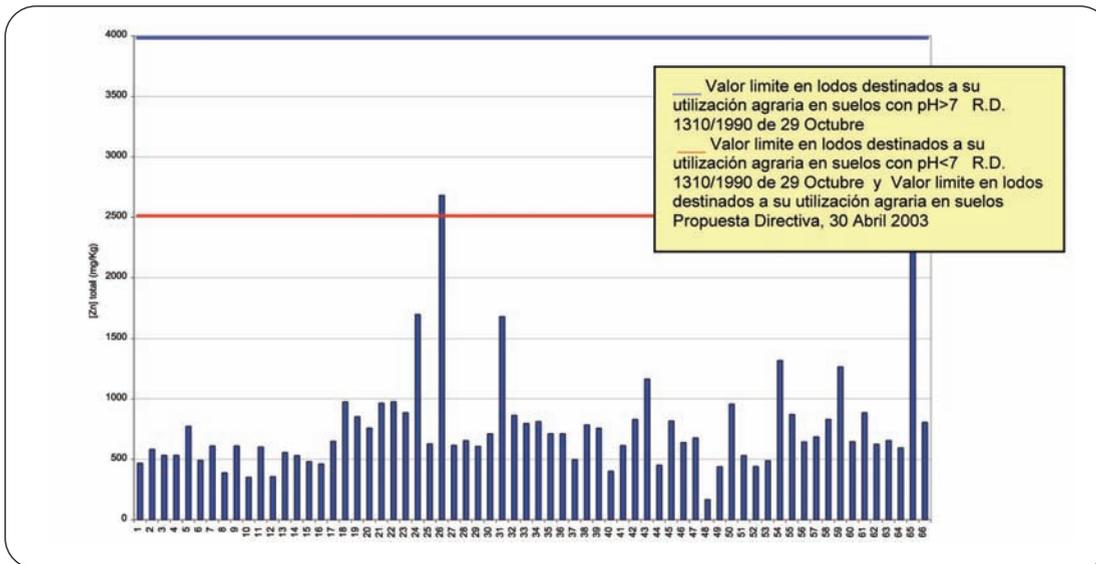


Figura 21. Concentración media de Zn en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

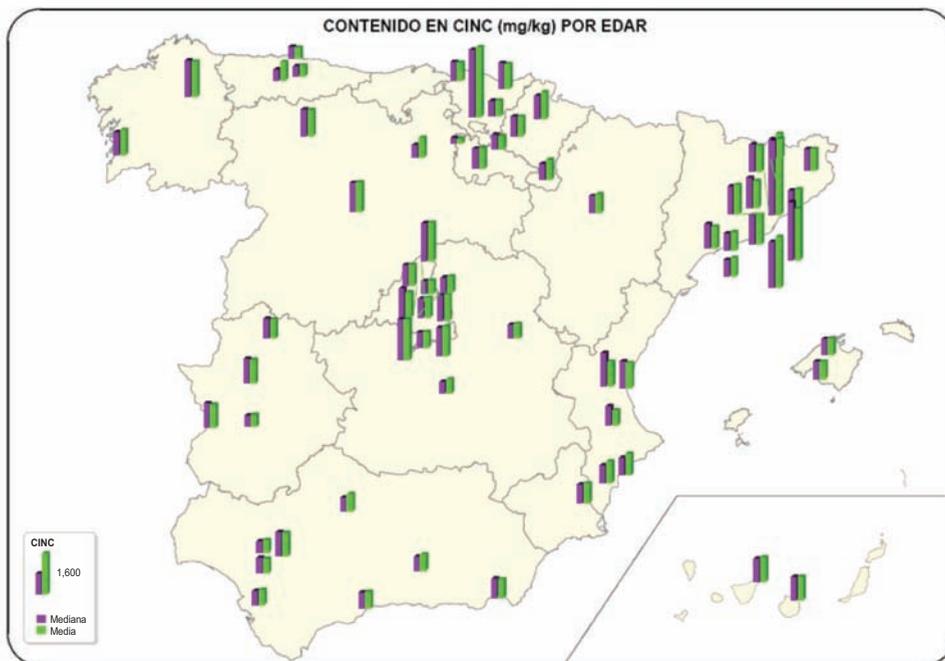


Figura 22. Distribución geográfica del contenido en Pb en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

7.8. INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS DE COMPOSTAJE Y SECADO TÉRMICO

Respecto a la influencia de los tratamientos de secado térmico y compostaje en el contenido de metales en los lodos resultantes no se han observado diferencias importantes en ninguno de los casos estudiados, si bien el número de muestras analizado es escaso.

8. Evaluación de los resultados de microorganismos patógenos

Los análisis de patógenos en lodos se planificaron con una frecuencia trimestral, debido a su dificultad de manejo y a que, al no existir normativa, se realizan a modo de control y para conocer el estado de las diferentes plantas en relación a estos microorganismos que pueden limitar el uso agrícola.

El escaso número de muestras por planta (4) ya hace difícil de por sí, su cuantificación y mucho menos un estudio estadístico. A este hecho hay que añadir el que en ocasiones no se ha dispuesto de los cuatro muestreos, habiéndose realizado las medias con 2 ó 3 muestras. Sin embargo, se considera que el estudio proporciona información de interés desde el punto de vista de la caracterización de estos lodos con el objetivo de su correcta utilización posterior.

Aunque en el 3^{er} borrador únicamente se hace referencia al contenido de *Salmonella* y *Escherichia coli* y esto en base a diferenciar si el tratamiento es avanzado o convencional, se han determinado, además de éstos, otros 2 parámetros (coliformes totales y fecales) en relación a algunos de los microorganismos patógenos que pueden existir en estos materiales y sobre los que se encuentran en bibliografía datos en relación a sus efectos sobre el suelo y los cultivos. Así pues, los parámetros determinados han sido: presencia de *Salmonella*; determinación de UFC en el caso de la *E. coli* y recuentos de coliformes totales y fecales.

8.1. PRESENCIA DE SALMONELLA

En general se ha observado la presencia de *Salmonella* en las muestras de lodos de la mayoría de las plantas analizadas.

8.2. ESCHERICHIA COLI

A la vista de los resultados obtenidos, el perfil del recuento de este microorganismo patógeno coincide con el de la *Salmonella*.

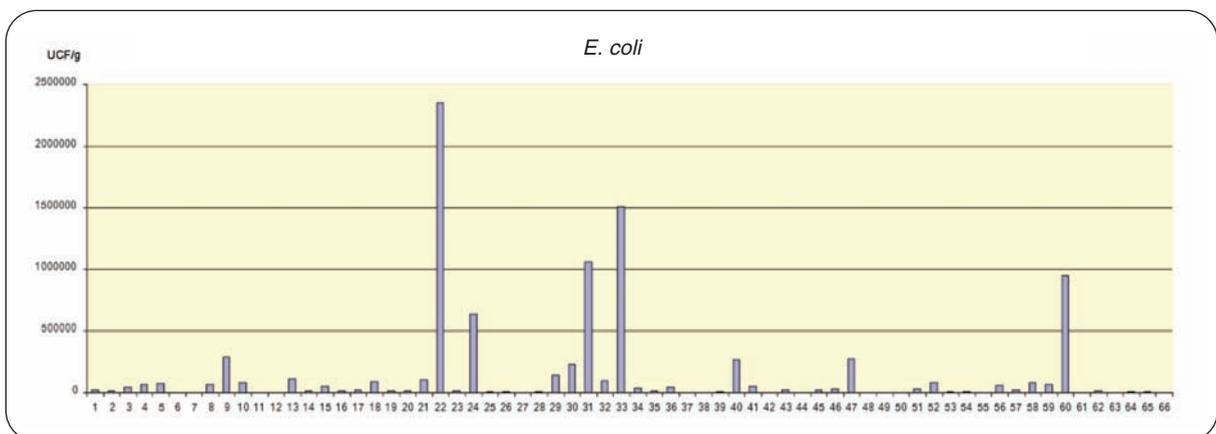


Figura 23. Concentración media de *E. coli* en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

8. EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE MICROORGANISMOS PATÓGENOS

A pesar de que un adecuado tratamiento de compostaje supone la desaparición de microorganismos patógenos al alcanzarse temperaturas de 60°, en algunas de las plantas se observó la presencia de *E.coli*. La desaparición de este microorganismo se produce en los tratamientos de secado térmico debido a las altas temperaturas alcanzadas. Sin embargo, conviene señalar que, en una de las plantas con secado térmico se detecta tanto *Salmonella* como *E. coli*, lo que se podría deber a la contaminación de las muestras de que se dispuso para el análisis.

8.3. COLIFORMES TOTALES Y FECALES

En general, se observa presencia de coliformes en aquellas plantas en las que se detecta, *Escherichia coli*, como era de esperar, especialmente por la naturaleza fecal de las muestras.

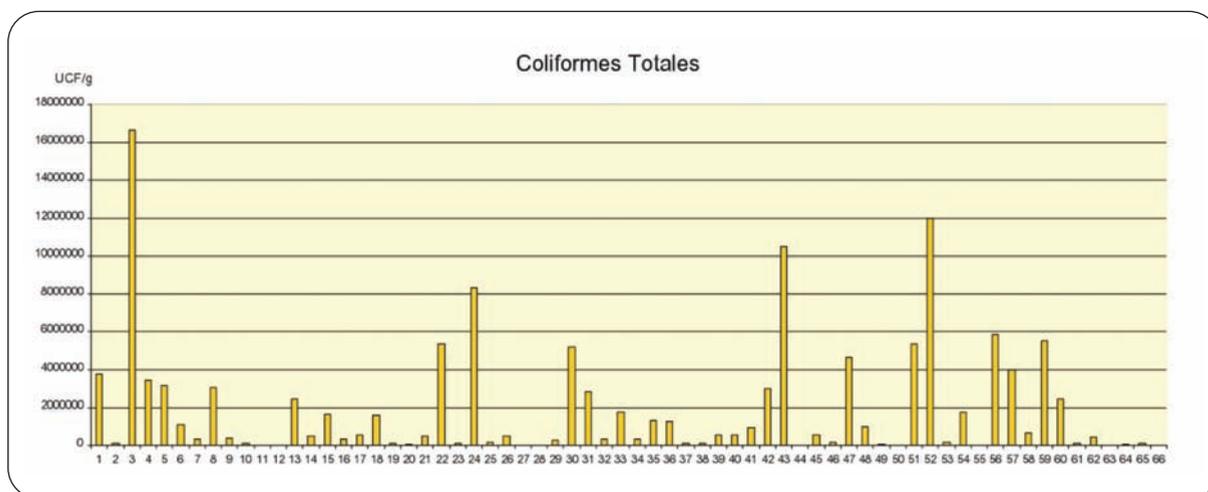


Figura 24. Concentración media de Coliformes Totales en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

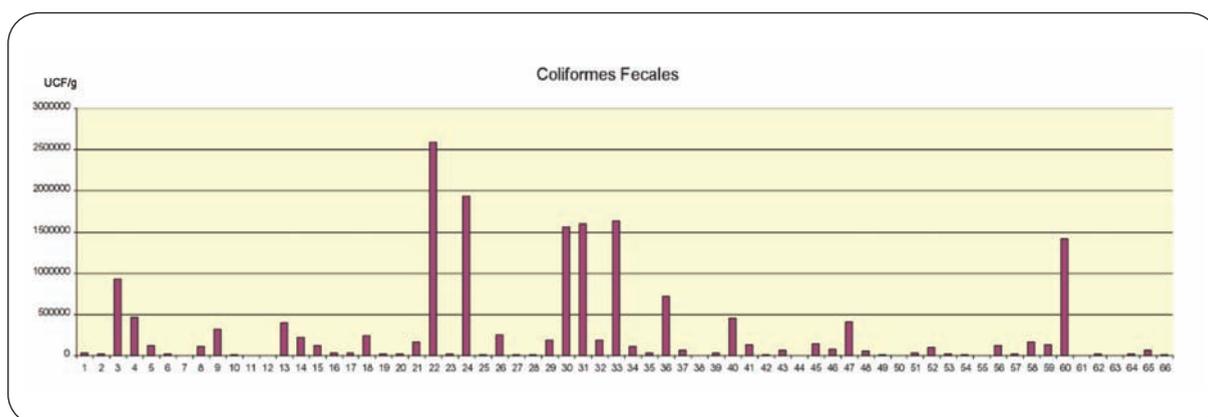


Figura 25. Concentración media de Coliformes fecales en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

En general, los lodos procedentes de plantas localizadas en zonas agrícolas presentan mayores proporciones de microorganismos patógenos debido al impacto de la actividad agraria. En zonas con mayor concentración de contaminantes orgánicos y/o metales pesados en los lodos se detecta menor presencia de patógenos, debido a que el propio medio no es adecuado para el crecimiento de los microorganismos.

En los tratamientos de secado térmico se observa la ausencia coliformes totales, cosa que no sucede en los lodos compostados.

A la vista de los resultados del ensayo, la utilización de los lodos sin un posterior tratamiento, supone que en su composición se detecte la presencia de microorganismos patógenos que va a limitar su aplicación directa al suelo.

9. Evaluación de los resultados de microcontaminantes orgánicos

Los contaminantes orgánicos seleccionados en este estudio son los correspondientes al 3^{er} borrador. Aunque en la Propuesta de Directiva se han suprimido los AOX y DEHP, para estos compuestos se tendrán en cuenta los límites establecidos por el mencionado borrador en su discusión. Se adjunta una descripción de estos compuestos en el Anejo III del presente informe.

La toma de muestras se ha realizado con carácter trimestral con lo que debería de haber 4 muestras por planta. Sin embargo, debido a problemas puntuales de alguna EDAR y a los surgidos con alguna de las empresas encargadas de la recogida de las muestras, hay plantas de las que sólo se dispone de 2 muestras, con lo que el número de datos ha quedado reducido para poder hacer un estudio en profundidad.

9.1. AOX: COMPUESTOS ORGÁNICOS HALOGENADOS

El límite propuesto para este parámetro en el 3^{er} borrador es de 500 mg/kg de materia seca. En general, las EDAR que superan el límite citado (20, 28, 36, 37 y 64), bien sea de forma general o puntual, presentan vertidos industriales procedentes de distintos sectores (agroalimentarios, textiles, tintes etc.) que podrían ser responsables de estos niveles. Entre ellas, como puede apreciarse en la figura 26, las EDAR (37 y 64), son las que de forma habitual sobrepasan el límite señalado, tratándose en ambas este tipo de vertidos industriales.

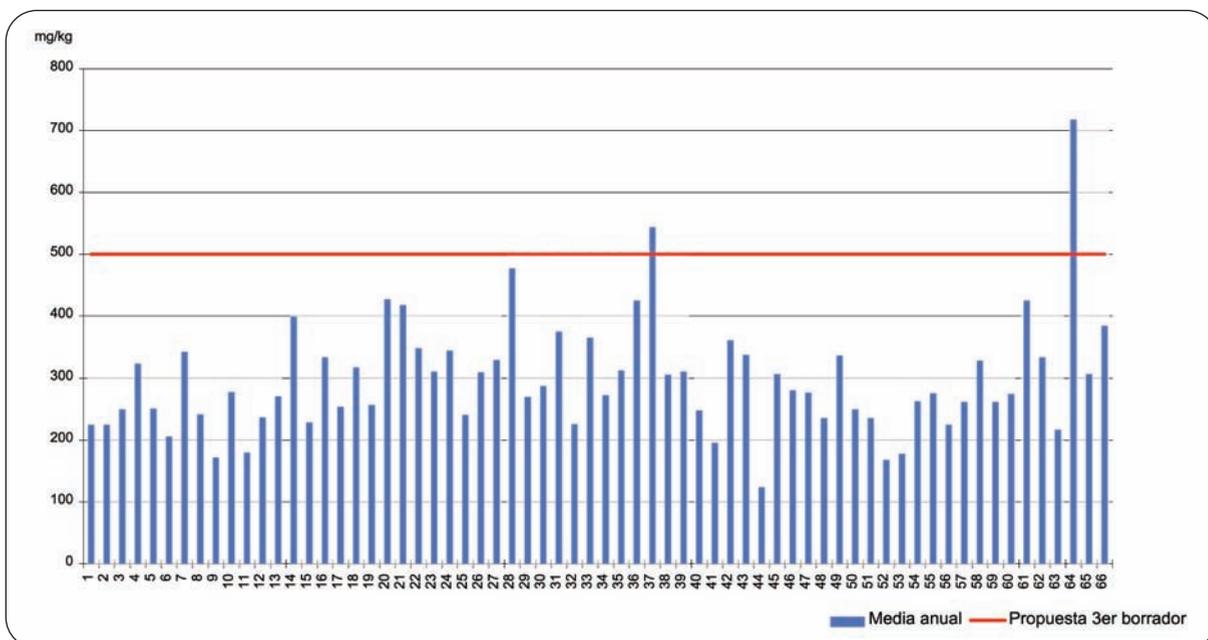


Figura 26. Contenido medio de AOX en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

De forma puntual, las EDAR (14 y 66) han superado el límite señalado, si bien estas plantas no han hecho constar que estén tratando algún tipo de vertido industrial.

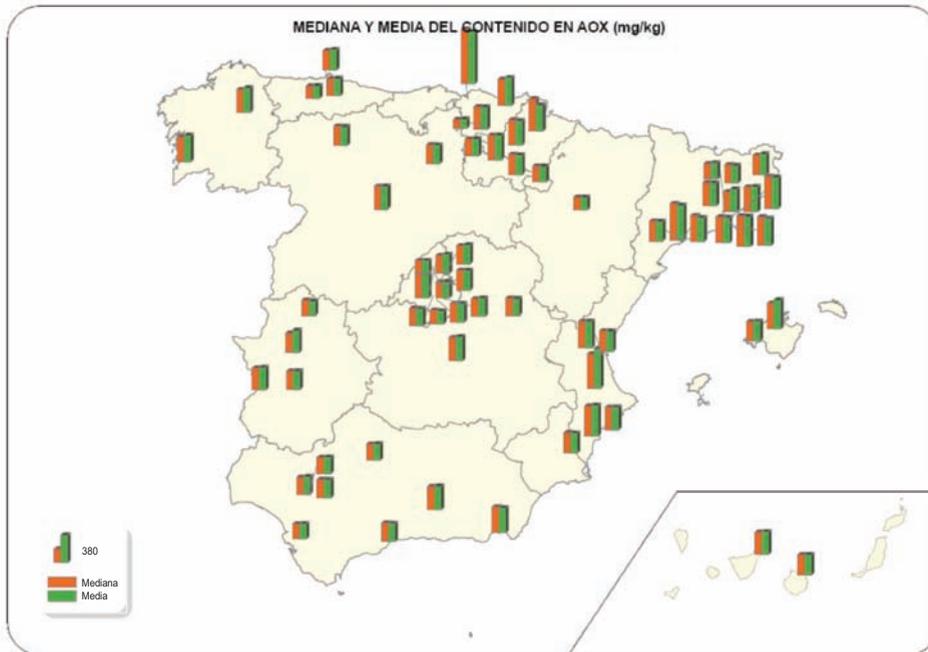


Figura 27. Distribución geográfica del contenido en AOX en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.2. DEHP: DI(2-ETHILHEXIL)-FTALATO

El límite establecido para este compuesto por el 3^{er} borrador es de 100 mg/kg de materia seca. Los valores anuales medios para cada EDAR detectados oscilan entre 1,03 mg/kg y 24,75 mg/kg de materia seca como se observa en la gráfica correspondiente, muy por debajo del límite señalado.

Como cabría esperar, en las zonas más industriales, se obtuvieron, en general, concentraciones más elevadas de DEHP.

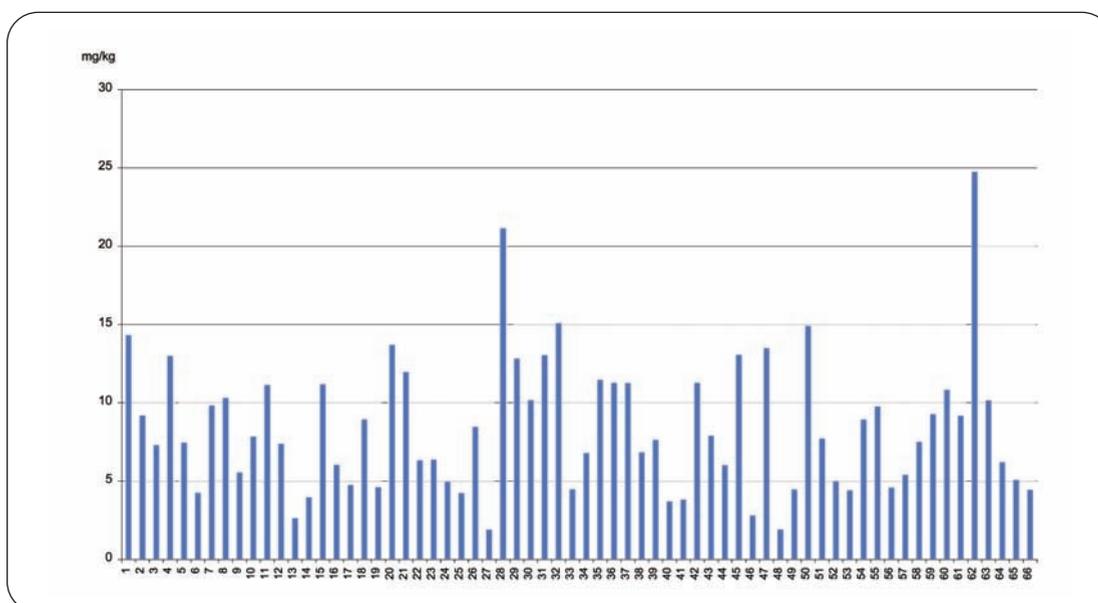


Figura 28. Contenido medio de DEHP en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

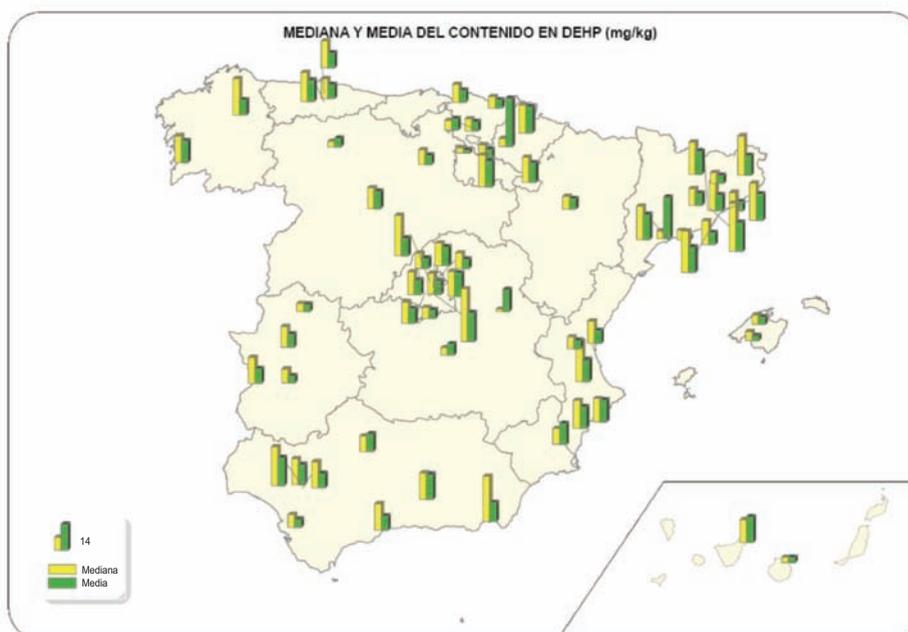


Figura 29. Distribución geográfica del contenido en DEHP en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.3. NPEs: NONILFENOL Y NONILFENOLETÓXILADOS

Para este parámetro, el valor máximo de 50 mg/kg de materia seca citado en el 3^{er} borrador, ha sido modificado a 450 mg/kg de materia seca en la Propuesta de Directiva. No hay ninguna EDAR, de las que se han analizado en este estudio, que supere el límite establecido en la Propuesta de Directiva.

Los valores medios por depuradora que se describen en el estudio estadístico, oscilan entre 5 y 30 mg/kg de materia seca, aunque si se observan todos los valores puntuales obtenidos, hay una variación de 2 a 45 mg/kg de materia seca, detectándose varias depuradoras con valores próximos al límite fijado en el 3^{er} borrador.

En líneas generales, las concentraciones son más elevadas en las depuradoras con vertidos industriales (20, 30 y 32). Sin embargo, se han detectado EDAR (31 y 45) cuyos lodos presentan valores altos a pesar de tratar sólo vertidos urbanos.

Parece conveniente señalar que, debido al gran uso que se hace de los tensoactivos aniónicos como los APnEO, es probable que los niveles de sus productos de degradación aumenten y con ello el contenido en NPE en los lodos.

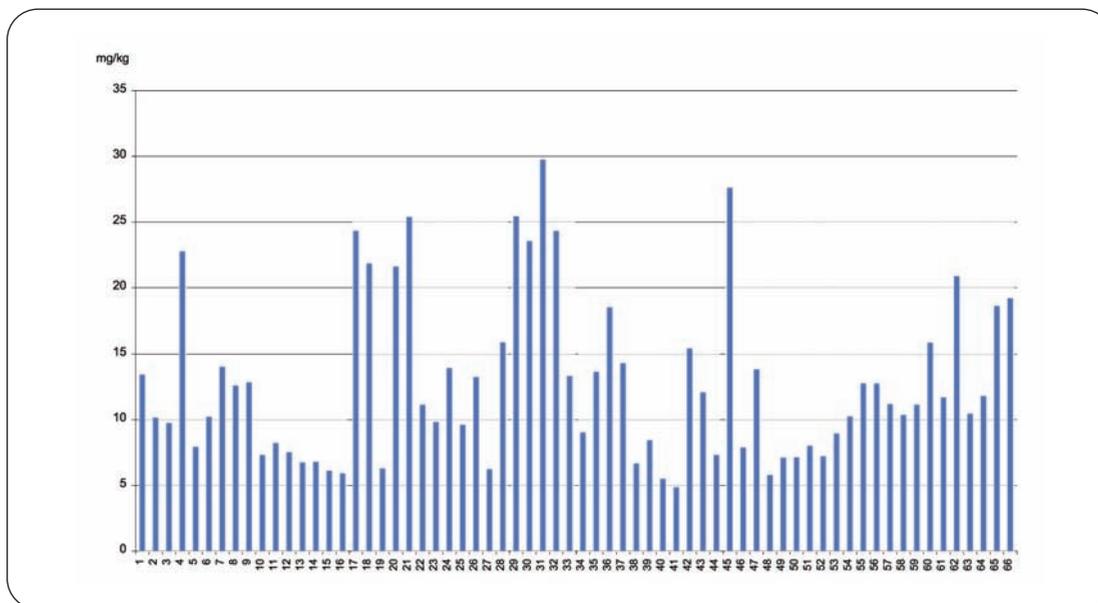


Figura 30. Contenido medio de NPE en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

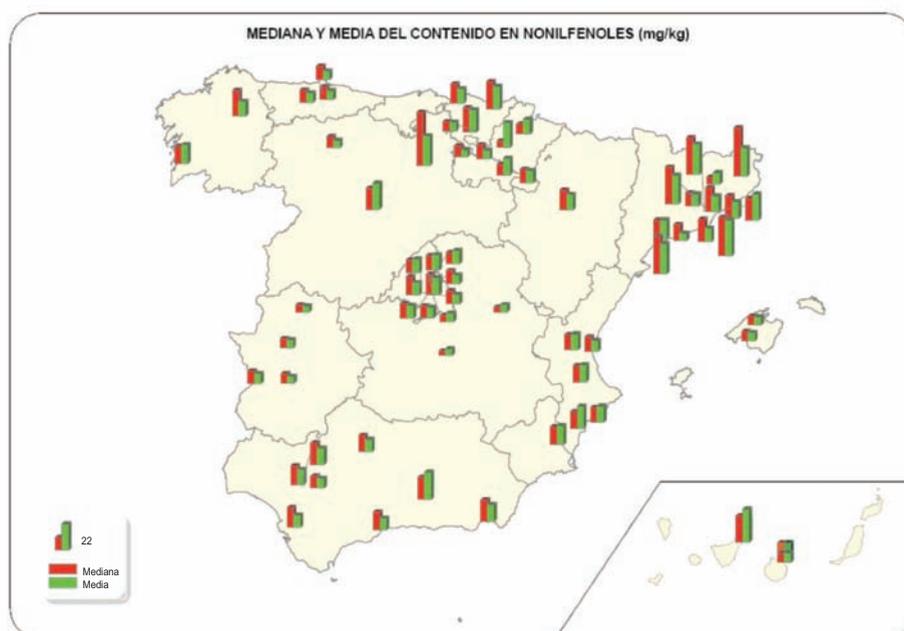


Figura 31. Distribución geográfica del contenido en NPE en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.4. LAS: SULFONATOS DE ALQUILBENCENO LINEALES

El valor límite en la Propuesta de Directiva es de 5.000 mg/kg de materia seca, valor muy superior al establecido en el 3^{er} borrador de 2.600 mg/kg de materia seca.

Los valores anuales medios para cada EDAR detectados oscilan entre 71 mg/kg y 26.133 mg/kg de materia seca, superándose en muchas depuradoras el valor límite establecido en la Propuesta de Directiva. La mayoría de estas plantas son aquellas que disponen de un tratamiento

anaerobio de los lodos, a excepción de una que, si bien tiene estabilización aerobia, recibe vertidos de una fábrica de productos de limpieza (53) y otra con estabilización química (50), que sobrepasa dicho límite puntualmente. También se observan valores altos en plantas que reciben vertidos de industrias agroalimentarias.

En lodos tratados por procesos aerobios, las concentraciones de LAS fluctuaban entre 32 y 5.000 mg/kg de materia seca, mientras que en los sometidos a procesos anaerobios oscilan entre 1.100 y 25.000 mg/kg de materia seca. En plantas con estabilización química la variación es de 49 a 10.800 mg/kg de materia seca.

En muchas de las EDAR los valores de LAS obtenidos varían significativamente de un trimestre a otro, aunque no se observa una relación estacional clara.

Las concentraciones de C10-C13 LAS varían de 32 a 25.000 mg/kg de materia seca.

Por otro lado, se observa que en zonas con mayor dureza del agua, la concentración de LAS aumenta.

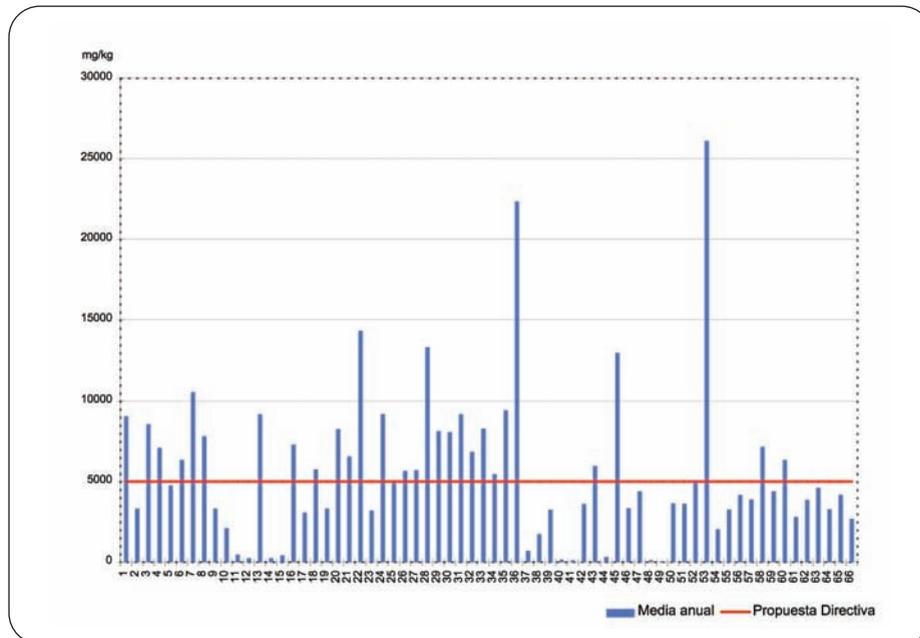


Figura 32. Contenido medio de LAS en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

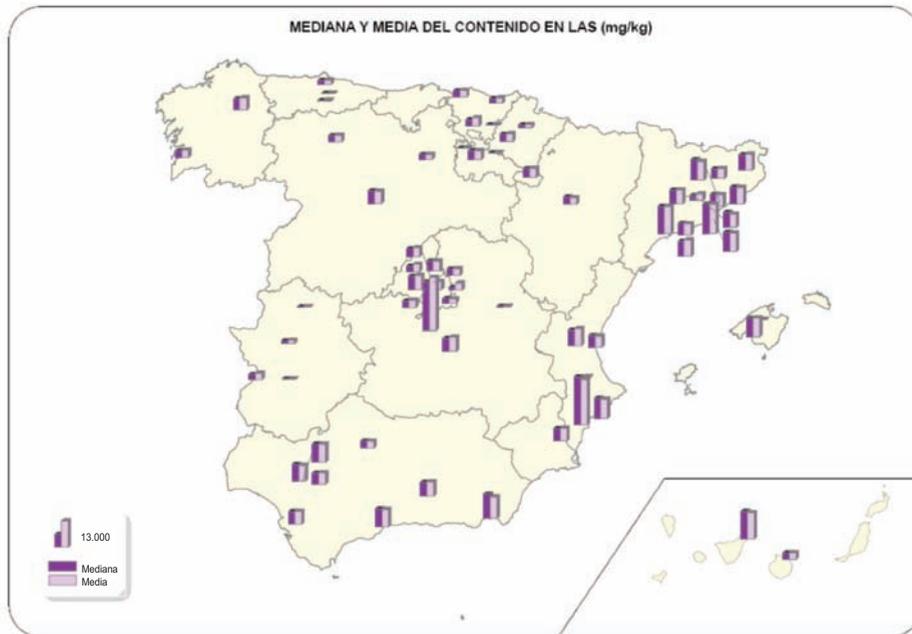


Figura 33. Distribución geográfica del contenido en LAS en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.5. PAHs: HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

En la Propuesta de Directiva, se propone el análisis de los siguientes PAHs: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo(b+j+k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, limitando el valor de la suma a 6 mg/kg de materia seca para su aplicación al suelo. Ninguna de las EDAR estudiadas supera dicho límite. Parece conveniente señalar que los valores más altos se han encontrado en zonas mineras (10), depuradoras con vertidos industriales (20) y zonas volcánicas (45).

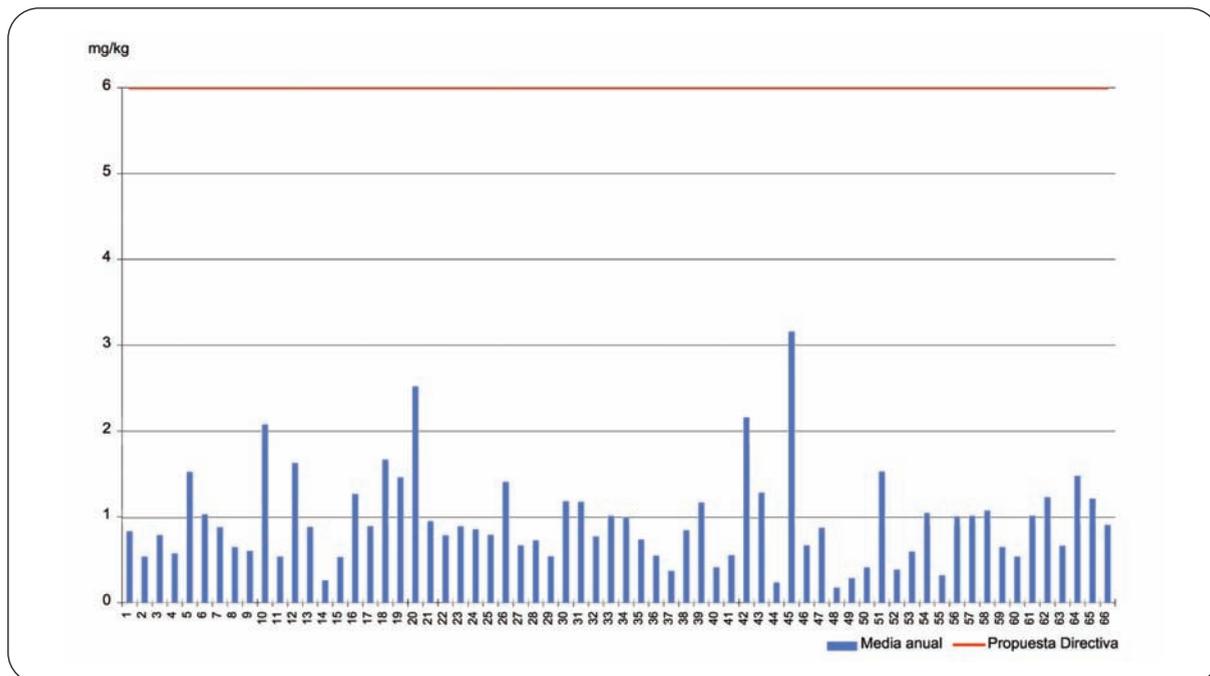


Figura 34. Contenido medio de PAH en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

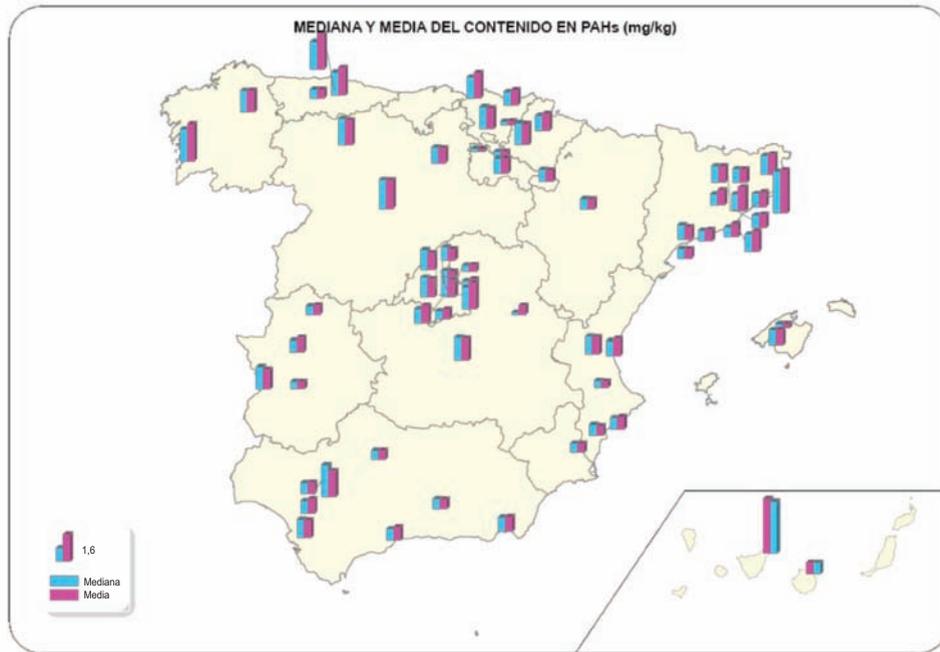


Figura 35. Distribución geográfica del contenido en PAH en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.6. PCBs: BIFENILOS POLICLORADOS

El estudio comprende la suma de los compuestos: 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180, para los que el límite establecido en la Propuesta de Directiva es de 0,8 mg/kg de materia seca. Aunque algunas de las EDAR superan puntualmente este valor, la única cuyo valor medio anual supera el límite propuesto es la 21, la cual recibe vertidos procedentes de la industria textil y química. De forma puntual este valor ha sido superado por muestras de las EDAR 20, 35 y 63, probablemente en relación a los vertidos industriales tratados por las mismas (agroalimentaria, metalurgia, textil, etc). por otro lado, muestras de la EDAR 60 también ha sobrepasado dicho valor, si bien no se tiene constancia en este estudio de que se traten vertidos industriales en esta planta.

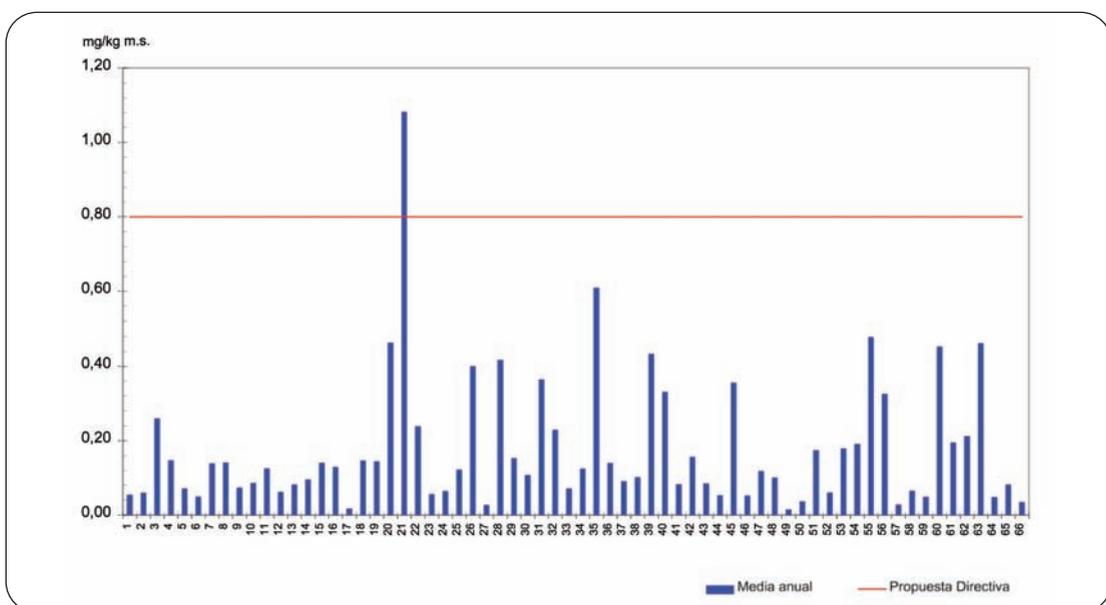


Figura 36. Contenido medio de PCB en los lodos de las diferentes EDAR del estudio



Figura 37. Distribución geográfica del contenido en PCB en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.7. PCDD/Fs: DIOXINAS Y FURANOS

A pesar de que se ha llevado a cabo la cuantificación de PCDD/Fs, en ng I-TEQ/kg y ng WHO-TEQ/kg, de todos los lodos recibidos, es necesario resaltar que no es posible presentar afirmaciones concluyentes sobre la evolución temporal de estos contaminantes, ya que las muestras correspondientes a cada trimestre no se han recibido en las mismas fechas. No obstante, no se observa una variación temporal/estacional de las concentraciones. Las diferencias parecen estar más relacionadas con la variabilidad del efluente de entrada.

Tomando como valor de referencia 100 ng I-TEQ/kg de la Propuesta de Directiva, se puede concluir de manera general que los lodos analizados presentan contenidos de dioxinas y furanos muy bajos. Aunque todos los valores estadísticos de las medias y medianas están por debajo de 100 ng I-TEQ/kg, algunas instalaciones, dos en concreto, han presentado valores puntuales más altos de dicho límite (33 y 42). La primera de ellas recibe vertidos industriales procedentes de distintos sectores; para la otra no existen vertidos de esta naturaleza, por lo que no se puede establecer ningún tipo de conclusión sobre el efecto del efluente de entrada.

El resto de las depuradoras han presentado valores por debajo de 50 ng I-TEQ/kg en todos los muestreos, a excepción de tres. En dos de ellas (24 y 26) existe un gran aporte de vertido industrial procedente del sector químico y papelerero que podría ser el responsable de estos niveles; la tercera (62) recibe vertidos procedentes del sector curtidos, hecho que podría ser el responsable de estos niveles.

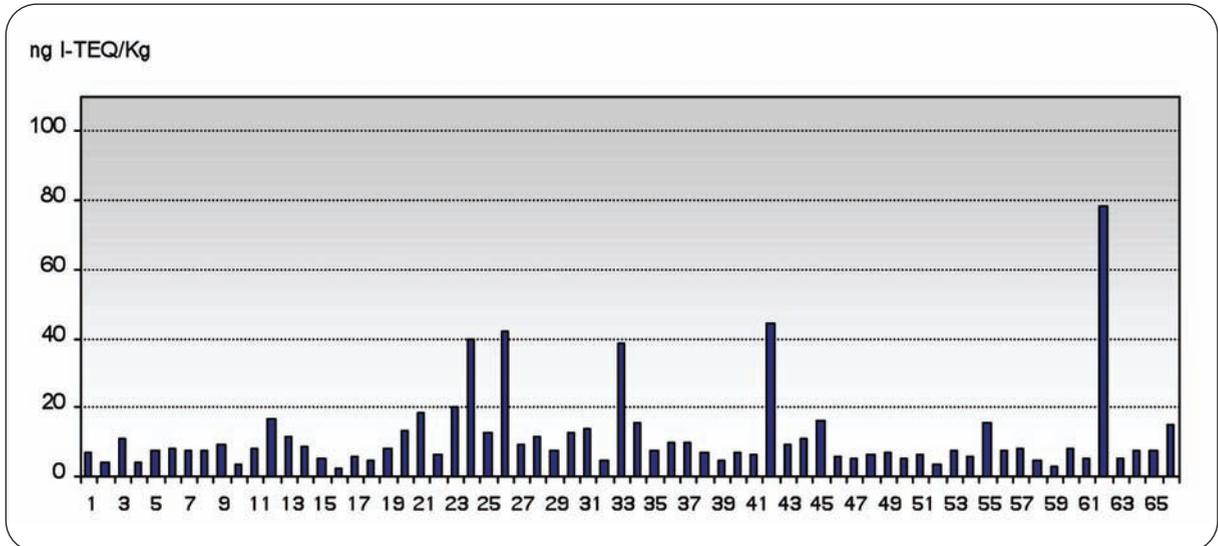


Figura 38. Contenido medio en PCDD/F en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

Es sabido que durante el proceso de compostaje, por la acción del cultivo del hongo de la putrefacción (*Phanerochaete chrysosporium*) ante el 2,4,5-triclorofenol, se pueden generar PCDD/Fs. Por ese motivo, sería importante planificar un muestreo óptimo para poder evaluar el efecto de este tipo de tratamiento sobre los lodos, ya que dependiendo de la naturaleza de la materia prima utilizada como esponjante, el contenido de dioxinas podría aumentar. En este sentido, si se consideran las muestras de lodos procedentes del compostaje, sólo se observa en dos de las siete instalaciones, un aumento de la toxicidad, producido además en todos los trimestres evaluados. El incremento en el contenido tóxico de PCDD/Fs ha sido muy importante, llegando a alcanzar valores de 355,39ng I-TEQ/Kg, lo que supone triplicar el límite máximo de 100 ng I-TEQ, señalado en la Propuesta de Directiva.

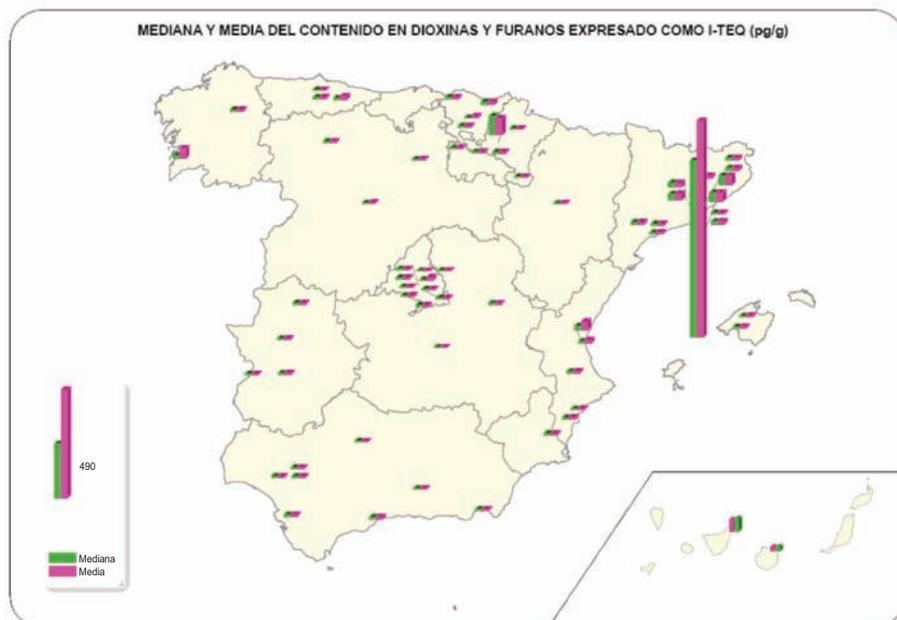


Figura 39. Distribución geográfica del contenido en PCDD/F en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.8. PBDEs: DIFENIL ETERES BROMADOS

Como se detalla en el Anejo III del presente informe, la contaminación por PBDEs proviene del uso de estos compuestos como retardantes de llama, en procesos de fabricación de plásticos, textiles, circuitos electrónicos y otros materiales para prevenir su combustión. Por ese motivo, las más altas concentraciones están asociadas a las plantas 20, 21 y 32, en las que se tratan vertidos de este tipo de industrias, concretamente industrias textiles. Sin embargo, se han encontrado también valores muy elevados, de forma puntual, en instalaciones que aparentemente no reciben ningún tipo de aportación industrial, como son las plantas 5, 31, 36 y 39.

Aunque hay una gran variabilidad de los datos en todas las instalaciones, la mayoría de las depuradoras estudiadas presentan valores de concentración por debajo de 1.000 ng/g, dándose los valores más bajos, entre 9 - 56 ng/g, en la planta 44. Se puede concluir que los niveles de contaminación por PBDEs son del orden de ng/g, con lo que, aunque su toxicidad sea menor que la de las dioxinas, su concentración es al menos mil veces superior.

El estudio por congéneres indica que, en prácticamente todos los casos, el compuesto mayoritario con mucha diferencia es el DecaBDE, indicando que la contaminación por PBDEs proviene del uso de la mezcla comercial Deca. A pesar de estar prohibido en la actualidad el uso y comercialización de las mezclas Penta- y OctaBDE, la aparición de otros congéneres de más bajo peso molecular podría atribuirse a su presencia histórica en productos de consumo todavía en uso y a la posible degradación de los congéneres más bromados.

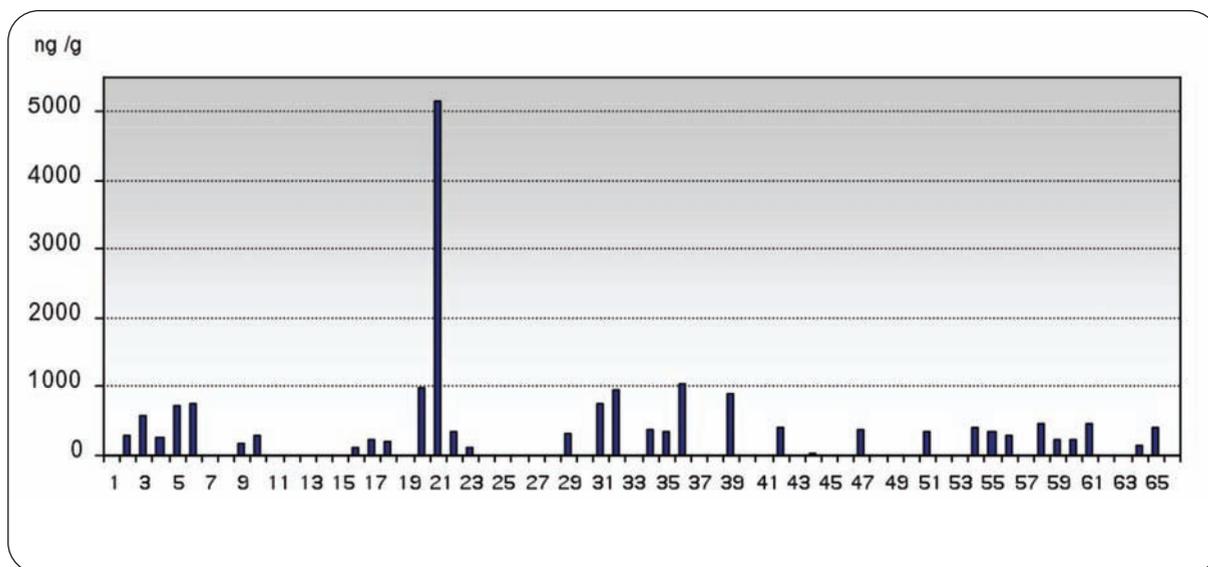


Figura 40. Contenido medio en PBDE en los lodos de las diferentes EDAR del estudio



Figura 41. Distribución geográfica del contenido en PBDEs en los lodos de las diferentes EDAR del estudio

9.9. INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS DE COMPOSTAJE Y SECADO TÉRMICO

A pesar del escaso número de muestras disponible, podría decirse que se observa una disminución de la cantidad de LAS en los lodos tratados mediante un sistema de compostaje. Así mismo parece apreciarse una disminución de la cantidad de PCBs en los lodos procedentes de un tratamiento de compostaje y secado térmico. Sin embargo, parece conveniente señalar, que durante el proceso de compostaje hay que evitar que el estructurante con que se mezcla el lodo contenga precursores de dioxinas y furanos, así como de PCBs y AOX, ya que en ese caso podrían aparecer este tipo de contaminantes en lodos que inicialmente no los contenían.

10. Conclusiones

- A) Del estudio estadístico realizado se desprende que, con carácter general, las medianas son mejores estimadores que las medias de las características de los lodos a nivel nacional. En este sentido, y dado que el muestreo estaba orientado a la caracterización de los lodos a nivel nacional, se ha evitado representar los resultados estadísticos por comunidades autónomas, ya que se podrían obtener conclusiones erróneas sobre las características de los lodos de una determinada comunidad autónoma que en realidad se deban más al tipo de vertidos entrantes y los tratamientos realizados en las plantas allí muestreadas que a la localización de la depuradora.

En las depuradoras con tratamiento de secado térmico o compostaje, no se ha podido llegar a una conclusión aclaratoria de la efectividad de los mismos, debido al escaso número de muestras analizadas y al tipo de muestreo realizado, siendo aconsejable realizar un muestreo específico para poder estudiar el efecto de estos tratamientos sobre las características de los lodos.

- B) Los parámetros agronómicos analizados indican que los lodos representan una fuente de nutrientes y materia orgánica adecuada para su aplicación al suelo, aunque debido a su gran variabilidad en función de su origen y tratamiento, es indispensable diagnosticar la dosis de aplicación en función de las características del lodo y el suelo.
- C) En términos generales, el contenido de metales pesados obtenido en las instalaciones en que se ha realizado el estudio se encuentra por debajo de los límites establecidos tanto en el R.D. 1310/1990 de 29 Octubre como en la Propuesta Directiva 30/04/2003.

En casos puntuales en algunos metales se han observado picos superiores a los valores límites establecidos que generalmente están asociados a depuradoras con vertidos industriales procedentes de los sectores químico, papelerero, cerámico, galvanizado y de curtición, como es el caso de las siguientes plantas:

- 26, con valores puntuales superiores a los límites señalados en Cr, Ni y Zn que podrían deberse al hecho de que recibe un 45% de vertidos provenientes de la industria química y papelerera, principalmente.
 - 33, con valores puntuales a los límites establecidos para el Cr y Ni que podrían ser consecuencia de los vertidos de industrias cerámicas y de galvanizado que se tratan en la EDAR.
 - 37, con valores muy altos en Cr, probablemente debido a los vertidos de industrias textiles y de curtido que llegan a la planta.
 - 49, que sobrepasa los límites establecidos para el Cd, posiblemente como consecuencia del alto porcentaje de vertidos industriales procedentes de la fabricación de cacerolas, anodizados de aluminio, encurtidos, etc. que recibe esta EDAR.
- D) Dado que se ha observado presencia de microorganismos patógenos en la mayoría de las muestras, se considera importante someter los lodos a un proceso de tratamiento previo a su incorporación al suelo y a su contacto con los cultivos.
- E) En términos generales, los valores de concentración de microcontaminantes orgánicos se encuentran por debajo de los límites establecidos tanto en el 3^{er} borrador como en la Propuesta de Directiva, a excepción de los LAS que superan el límite de 5.000 mg/kg m.s. en el 50% de las muestras.

Las muestras que superan los valores máximos propuestos están asociadas a EDAR en las que se tratan vertidos industriales de distintos sectores como:

- Agroalimentarias y textiles para el parámetro AOX en las plantas 20, 28, 36, 37 y 64.
- Textil, metalurgia, transformaciones químicas, etc. para el parámetro PCB en las plantas 21, 35 y 63.
- Alimenticias, cerámicas y galvanizados para el parámetro dioxinas y furanos en la planta 33.

A pesar de los bajos niveles detectados de NPE, se debería seguir controlando estos compuestos, dado el gran uso que se hace de los tensoactivos aniónicos, ya que los niveles de los productos de degradación podrían seguir aumentando.

Aunque en la propuesta de Directiva no se establece valor límite para AOX y DEHP se deberían seguir controlando debido a la contaminación a que pueden dar lugar.

Los DEHP, NPE y PAHs son compuestos incluidos en la Lista de Sustancias Prioritarias de la Directiva Marco del Agua, por lo que debería prestárseles especial atención, a pesar de los bajos niveles que se han detectado.

Los PCBs, dioxinas y furanos son considerados compuestos orgánicos persistentes incluidos en el Convenio de Estocolmo. Dicho Convenio tiene como finalidad la eliminación progresiva y extinción de estos contaminantes, principalmente mediante la reducción o eliminación de las liberaciones derivadas de la producción y utilización intencionales, la gestión ambientalmente racional de existencias y desechos de estos productos químicos y la reducción de las liberaciones derivadas de la producción no intencional.

En el caso de los PBDEs, la mayoría de las muestras estudiadas presentan concentraciones inferiores a 1.000 ng/g, si bien en algún caso puntual se han detectado valores superiores a 10.000 ng/g, asociados, en general, a instalaciones que tratan vertidos procedentes de la industria textil.

Los niveles de contaminación por PBDE son del orden de ng/g, con lo que aunque su toxicidad sea menor que la de las dioxinas, su concentración es mil veces superior.

Aunque los PBDEs no se han incluido en los borradores de trabajo de la normativa comunitaria, sí vienen recogidos en el Anejo VI del Real Decreto 9/2005, en el que se establece el listado de niveles genéricos de referencia para la protección de los ecosistemas. Además, forman parte de la lista de los cinco candidatos de nueva incorporación al Convenio de Estocolmo, referente a contaminantes orgánicos persistentes. De hecho el Plan Nacional de Aplicación para dicho convenio contempla su evaluación tanto en el medio ambiente como en seres humanos. Por este motivo sería adecuado plantearse la inclusión de estos compuestos en la legislación relativa a lodos de depuradora, especialmente en los casos en que el destino final de los lodos sea la aplicación al suelo.

- F) No parece que existan diferencias estacionales/temporales en los parámetros analizados. Las diferencias parecen estar relacionadas con la variabilidad del efluente de entrada.
- G) Debido a la escasez de muestras analizadas y a que el muestreo no se ha orientado a la detección de diferencias entre tratamientos, no es posible establecer la influencia de los tratamientos de secado térmico y compostaje de forma concluyente. A pesar de ello, no parece que estos tratamientos muestren variaciones en el contenido en metales pesados y que sí mejoran la calidad del fango en cuanto a microorganismos patógenos se refiere.

Parece conveniente señalar, que durante el proceso de compostaje hay que evitar que el estructurante con que se mezcla el lodo contenga precursores de dioxinas y furanos, así como de PCBs y AOX, ya que en ese caso podrían aparecer este tipo de contaminantes en lodos que inicialmente no los contenían.

Para completar el trabajo, se consideran estudios de interés los siguientes:

- ✓ Estudios microbiológicos encaminados a determinar los tratamientos más adecuados de las muestras, así como a la determinación de los métodos de medida más convenientes.
- ✓ Evaluación del efecto del tratamiento de los lodos en el contenido de los contaminantes presentes en los mismos.
- ✓ Estudios sobre la relación de los vertidos tratados en una EDAR y los contaminantes que aparecen en los lodos que se producen en la misma, con el objetivo de establecer medidas de prevención de la contaminación.
- ✓ Desarrollo de métodos químicos analíticos para la determinación de contaminantes emergentes en lodos.
- ✓ Estudios relacionados con la acumulación de contaminantes en distintos tipos de suelos y cultivos en función de las dosis de lodo empleadas.

Como recomendaciones derivadas de este trabajo, en relación con la utilización de los lodos en la agricultura, se pueden señalar las siguientes:

- Es necesario conocer la composición y características del suelo al que se aplican los lodos, además del que puedan presentar los lodos a aplicar.
- A la vista de los resultados obtenidos, se propone una disminución en los límites de los metales pesados que adecúe la legislación a las características observadas en los lodos.
- A fin de obtener lodos con una calidad adecuada para su uso agrícola, es imprescindible incidir en el control de los vertidos que llegan a las EDAR.

ANEJOS

Anejo I. Directrices generales para la toma de muestras de lodos y preparación de las mismas

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo del estudio, es la obtención de datos analíticos que permitan conocer la composición de los fangos que se producen actualmente en las depuradoras españolas para, a partir de estos, poder hacer una estimación de la situación global a nivel nacional adecuada. A tal efecto se llevará a cabo una campaña analítica, que tendrá una duración de un año, en la que se van a determinar los siguientes parámetros:

- Parámetros agronómicos:
 - ✓ pH
 - ✓ Conductividad
 - ✓ Humedad
 - ✓ Materia orgánica total
 - ✓ Materia orgánica oxidable
 - ✓ Nitrógeno Kjeldahl
 - ✓ P, Ca, Mg, K y Fe total
 - ✓ P, Ca, Mg, K y Fe asimilable
- Metales pesados:
 - ✓ Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, Zn y Cu
- Parámetros microbiológicos:
 - ✓ *Escherichia coli*
 - ✓ *Salmonella*
- Compuestos orgánicos:
 - ✓ AOX
 - ✓ LAS
 - ✓ Ftalatos
 - ✓ Nonifenoles
 - ✓ PAH`s
 - ✓ PCB`s
 - ✓ Dioxinas y furanos
 - ✓ PBDE

El presente procedimiento tiene como finalidad garantizar la obtención de muestras representativas que contribuyan a asegurar la fiabilidad de los resultados analíticos.

Es importante que el personal encargado de la toma de muestras sea conocedor del propósito del muestreo, de modo que los datos no queden falseados por la utilización de técnicas inadecuadas o por una incorrecta manipulación y conservación de la muestra.

Previamente a la toma de muestras han de haberse establecido una serie de consideraciones tales como:

- La descripción del punto de muestreo.
- Los equipos a utilizar para la toma de muestra.
- El procedimiento operativo.
- Jornada representativa de la actividad.
- Numero de muestras a tomar y frecuencia.

- Lugares en donde realizar la toma de muestras, representativos de la contaminación.
- La conservación y traslado de las muestras.

Las características de un fango variarán ampliamente, en sus propiedades físicas y químicas, según su origen, el tratamiento que haya sufrido y las características particulares de la E.D.A.R. de la que procede. Por lo tanto, sólo es posible dar recomendaciones de carácter general.

2. CRITERIOS GENERALES DE MUESTREO

2.1. Tipo de muestra y periodicidad

Las determinaciones analíticas se realizarán sobre muestras simples recogidas en el momento más representativo del funcionamiento de la instalación.

Se define muestra simple como aquella que es tomada en un tiempo y lugar determinado, para un análisis individual. Cuando existan varios puntos de muestreo equivalentes, se entenderá por muestra simple la integrada por cantidades proporcionales a la producción en cada punto, tomadas simultáneamente. Un ejemplo de esta situación sería la existencia de 3 filtros banda; en este caso la muestra final estará formada por una cantidad de fango procedente de cada uno de los filtros en funcionamiento y dicha cantidad será proporcional a la carga de trabajo de los filtros en condiciones normales de funcionamiento.

En cada instalación se tomará una muestra de carácter simple y con la siguiente periodicidad:

Parámetro	Periodicidad
Agronómicos	Mensual (12 muestras en el año)
Metales pesados	Mensual (12 muestras en el año)
Microbiológicos	Trimestral (4 muestras en el año)
Compuestos orgánicos	Trimestral (4 muestras en el año)

El fango a muestrear corresponderá al producto final que salga de la estación depuradora, una vez que haya sido sometido a todos los procesos de la línea de fangos existentes en la E.D.A.R..

Las muestras una vez tomadas y, en su caso, pretratadas (ver Apartado 4) serán recogidas por una empresa que se encargará de su transporte y envío a los laboratorios correspondientes. Dicho transporte es gratuito para todas las E.D.A.R. que participan en el estudio.

2.2. Selección del punto de muestreo

En la selección del punto o puntos de muestreo han de tenerse en cuenta los aspectos prácticos de la instalación, la accesibilidad y seguridad del punto de muestreo y, en particular, la representatividad del fango muestreado con respecto al producido en la instalación en su conjunto.

Para conseguir una mayor representatividad, en general, cuando sea posible, será preferible seleccionar un punto de muestreo en el cual el fango se encuentre en movimiento (canal abierto, tubería accesible o cinta transportadora) en vez de tomar muestras en pilas, montones o camiones.

Para fango deshidratado, se recomienda que la toma del fango se realice en la cinta transportadora siempre que sea posible. La muestra estará formada por fracciones tomadas a lo largo

de toda la anchura de la cinta. Se deberá evitar sesgar las fracciones por el tamaño de los agregados, debiéndose incluir también los finos.

En el caso de no existir la cinta transportadora y que sea necesario tomar muestras en eras de secado, debe realizarse el muestreo de la totalidad de la masa de fango. No sólo de la costra o capa superficial. Deben tomarse las medidas oportunas para no mezclar el fango con la arena de la parte inferior de las eras de secado.

2.3. Procedimiento de toma de muestras

La toma de las muestras se realizará por muestreo manual en el lugar que se considere representativo para la caracterización del fango.

De los diferentes métodos posibles de muestreo, el sistemático es el más práctico y satisfactorio pudiendo tener una muestra media de una actividad. Mediante este método las muestras se toman a intervalos constantes en espacio y tiempo. Si dicho método no pudiera ser empleado, deberá quedar reflejado en el anejo de descripción de la muestra el que haya sido utilizado (Anejo I).

2.4. Precauciones de Seguridad

Es esencial que se respeten todas las normas de seguridad en el muestreo de fangos. La exposición a los microorganismos patógenos o a las sustancias químicas que puedan estar presentes en el fango debe minimizarse utilizando guantes y equipos de protección personal adecuado. Las muestras de fangos pueden fermentar y/o generar gases que provoquen sobrepresiones en el interior de los recipientes de muestreo. Resulta conveniente envolver los recipientes de toma de muestra con cinta adhesiva o con malla para minimizar su fragmentación en caso de que estallen. Es conveniente liberar la presión de su interior durante el almacenamiento, si éste es relativamente prolongado.

3. VOLUMEN O MASA DE FANGO A MUESTREAR Y RECIPIENTES A EMPLEAR

Deberán enviarse a los laboratorios correspondientes las siguientes cantidades de muestra y en las condiciones que se recogen en la siguiente tabla.

Parámetro	Cantidad de muestra	Estado de la muestra	Recipiente
Agronómicos	600 gr	Seca al aire*	Plástico
Metales pesados	100 gr	Seca al aire*	Plástico
Microbiológicos	250 gr	Fresca	Plástico
Compuestos orgánicos I	1.000 gr	Seca al aire*	Vidrio topacio
Compuestos orgánicos II	200 gr	Seca al aire*	Vidrio topacio

Tabla 1. Características de las muestras

*Secada a temperatura ambiente, bajo campana extractora o, en su defecto, en lugar protegido de la luz solar.

Cada instalación deberá muestrear un volumen o peso de fango que resulte adecuado, en función del contenido en humedad del mismo, de manera que, después del proceso de secado se obtenga la cantidad de muestra requerida en cada caso (ver Tabla 1).

Los utensilios y recipientes utilizados en el muestreo deben estar fabricados en un material compatible con los compuestos a analizar y deben ser fáciles de limpiar o descontaminar. Los recipientes que contendrán las muestras para su envío a los laboratorios correspondientes serán suministrados por la empresa encargada de su posterior recogida.

Dichos recipientes deberán, previamente a su utilización, ser tratados de la siguiente forma:

- Vidrio: se enjuagarán con acetona y se dejarán secar boca abajo sobre papel de filtro.
- Plástico: se enjuagarán con agua destilada.

La toma de muestra debe realizarse con una paleta de teflón o acero inoxidable que no presente signos de corrosión y que haya sido asignada a este propósito. Así mismo, el fango muestreado puede recogerse en un cubo o recipiente de acero inoxidable limpio, que no presente signos de corrosión y que haya sido asignado a este propósito.

4. PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA EN LAS INSTALACIONES DE DEPURACIÓN

El pretratamiento que hay que realizar en la muestra de fangos antes de enviarlo a los laboratorios correspondientes, consiste en un proceso de secado que debe realizarse por evaporación a baja temperatura (secado al aire) y se llevará a cabo inmediatamente después de la toma. En los casos en los que proceda, se realizará, además, una disgregación de la muestra.

Dicho proceso debe hacerse en cápsulas que ofrezcan amplia superficie de evaporación (p.e. bandejas de porcelana, de vidrio o de acero inoxidable), observando si se producen agregados en cuyo interior pueda quedar agua ocluida. En este caso, es conveniente realizar una disgregación del fango y volver a secar para garantizar una efectiva deshidratación. Así mismo se recomienda que el proceso se lleve a cabo en campana.

Las muestras de fango seco tienen carácter higroscópico. Una vez secas, deben mantenerse en recipientes cerrados y en condiciones que eviten su rehidratación. Algunos compuestos orgánicos a determinar son sensibles a la luz, por lo que las muestras deben protegerse de la misma, utilizando recipientes de color topacio con cierre de teflón.

El secado y la disgregación de la muestra se consideran pretratamientos de la misma, por lo tanto, la forma en que se llevan a cabo debe quedar reflejada en la hoja de muestreo (Anexo I) que acompaña a cada muestra.

5. IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA

Los recipientes que contengan las muestras para su posterior transporte, deben identificarse con etiquetas pegadas al cuerpo del recipiente y no en su tapa y escritas con rotuladores indelebiles.

En la etiqueta debe figurar, como mínimo, el nombre de la instalación, el tipo de muestra sólida, su código de identificación y la fecha y hora en la que se ha efectuado el muestreo.

Inmediatamente después de la toma de muestra se procederá a rellenar la hoja de muestreo adjunta (Anexo I), realizándose una copia para la Empresa y otra para el Laboratorio que realiza el análisis. Esta ficha se rellenará la primera vez que se tomen las muestras y no será necesario volver a rellenarlas salvo que existan observaciones a reflejar o varíen las condiciones de muestreo.

Tanto en la etiqueta como en la hoja de muestreo deberá quedar reflejado un código de identificación de la muestra, que permita conocer, a las partes implicadas, la procedencia de la misma, el tipo de análisis que se le debe realizar y la fecha de toma de la misma. A este fin, el código constará de los siguientes signos alfanuméricos:

- ✓ Dos letras correspondientes a la Comunidad Autónoma en la que se encuentra la EDAR.
- ✓ Un número que corresponde al orden de la EDAR en la lista de las distintas plantas en las que se efectúan los análisis.
- ✓ Una letra en función del tipo de análisis al que se va a someter la muestra y que son las siguientes:
 - (O): compuestos orgánicos (Compuestos orgánicos I)
 - (D): dioxinas y PBDEs (Compuestos orgánicos II)
 - (M): metales
 - (A): parámetros agronómicos
 - (P): patógenos (parámetros microbiológicos)
- ✓ Dos letras relativas al mes en que se toma la muestra (EN, FE, MA, AB, MY, JN, JL, AG, SP, OC, NO, DI).

En el Anexo II se incluye el listado de las EDAR`s con el código correspondiente a los dos primeros términos señalados.

6. CONSERVACIÓN DE LA MUESTRA

El tiempo transcurrido entre la toma de muestra y su análisis debe ser lo más corto posible.

Las muestras de fangos están sujetas a cambios físicos, químicos o biológicos desde el mismo momento de su toma, por lo cual las medidas de conservación deben aplicarse inmediatamente. La temperatura es el factor más crítico que afecta a las muestras de fangos.

Como método básico de conservación se recomienda la refrigeración entre 2 y 5 °C, y en la oscuridad. No está recomendada la congelación o la adición de productos químicos para los objetivos del presente muestreo.

Se debe proceder al secado de la muestra inmediatamente después de su toma.

Una vez finalizado el proceso de secado, la muestra de fango deberá guardarse en el recipiente correspondiente que habrá sido suministrado previamente por la empresa que se encargará de su posterior recogida (ver Apartado 3, Tabla 1) y mantenerse cerrada, refrigerada y en la oscuridad.

7. RECOGIDA DE LAS MUESTRAS

Las muestras ya preparadas serán recogidas, junto con la hoja de muestreo adjunta (Anexo I), por una empresa que se encargará de hacerlas llegar a los laboratorios correspondientes. Estas empresas avisarán con tiempo suficiente a las EDAR`s para efectuar la recogida de las muestras.

Las muestras se transportarán en neveras, con los envases aislados entre sí por bolsas de plástico para evitar la disgregación de la muestra por rotura y la humedad, añadiéndose hielo u otro medio que mantenga la temperatura por debajo de los 5°C y sin congelar.

ANEXO I
FICHA IDENTIFICATIVA

MUESTREO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE FANGOS DE EDAR

PROCEDENCIA:

Empresa: _____

Dirección: _____ **Ciudad:** _____

Responsable: _____ **Tef.:** _____

DATOS DEL MUESTREO:

TIPO DE INSTALACIÓN: _____

Código de identificación de la muestra: _____

Punto de muestreo: _____

Tipo de fango
(digerido, deshidratado, eras secado,...): _____

Fecha: _____ **Hora:** _____

Persona que realiza la toma de muestras: _____

MUESTRA:

Volumen/Peso: _____

Conservación: _____

Pretratamiento: _____

Fecha de inicio del pretratamiento: _____

Fecha de finalización del pretratamiento: _____

OBSERVACIONES: _____

Fdo.:
(Responsable toma de muestra)

Fdo.:
(Responsable de la INSTALACIÓN)

ANEXO II
CÓDIGOS DE LAS E.D.A.R.

Andalucía:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. SEVILLA (TABLADA)	ANDALUCÍA	SEVILLA	SEVILLA	TABLADA	AN1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. GOLONDRINA (LA)	ANDALUCÍA	CORDOBA	CORDOBA	LA GOLONDRINA	AN2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. MALAGA OESTE	ANDALUCÍA	MALAGA	MALAGA	GUADALHORCE	AN3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
4. CHURRIANA	ANDALUCÍA	GRANADA	GRANADA	CHURRIANA	AN4(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. SEVILLA (COPERO)	ANDALUCÍA	SEVILLA	SEVILLA	COPERO EDAR	AN5(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. SEVILLA (COPERO)	ANDALUCÍA	SEVILLA	SEVILLA	COPERO COMPOSTAJE	AN5COM(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
6. JEREZ DE LA FRONTERA	ANDALUCÍA	CADIZ	JEREZ DE LA FRONTERA	GUADALETE	AN6(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
7. ALMERIA	ANDALUCÍA	ALMERIA	ALMERIA	EL BOBAR	AN7(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
8. ALJARAFE-GUADALQUIVIR	ANDALUCÍA	SEVILLA	PALOMARES DEL RIO	ALJARAFE II	AN8(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Aragón:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. LA CARTUJA	ARAGÓN	ZARAGOZA	ZARAGOZA	LA CARTUJA	AR1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Asturias:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. NORA-NOREÑA	ASTURIAS	ASTURIAS	OVIEDO	VILLAPEREZ	AS1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. BAIÑA	ASTURIAS	ASTURIAS	MIERES DEL CAMINO	BAIÑA	AS2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. FRIERES	ASTURIAS	ASTURIAS	LANGREO	FRIERES	AS3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Baleares:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. PALMA I	BALEARES	MAJORCA	PALMA DE MALLORCA	PALMA I	BA1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. INCA	BALEARES	MAJORCA	INCA	INCA	BA2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Castilla-La Mancha:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. CUENCA	CASTILLA LA MANCHA	CUENCA	CUENCA	CUENCA	CM1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. ALCAZAR DE SAN JUAN	CASTILLA LA MANCHA	CIUDAD REAL	ALCAZAR DE SAN JUAN	ALCAZAR DE SAN JUAN	CM2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Castilla y León:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. BURGOS	CASTILLA Y LEÓN	BURGOS	BURGOS	BURGOS (AMPLIACIÓN) EDAR	CL1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
1. BURGOS	CASTILLA Y LEÓN	BURGOS	BURGOS	BURGOS COMPOSTAJE	CL1COM (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. VALLADOLID	CASTILLA Y LEÓN	VALLADOLID	VALLADOLID	VALLADOLID EDAR	CL2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. VALLADOLID	CASTILLA Y LEÓN	VALLADOLID	VALLADOLID	VALLADOLID SECADO TÉRMICO	CL2ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. LEÓN	CASTILLA Y LEÓN	LEÓN	LEÓN	LEÓN EDAR	CL3 (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. LEÓN	CASTILLA Y LEÓN	LEÓN	LEÓN	LEÓN SECADO TÉRMICO	CL3 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Cataluña:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. MATARO	CATALUÑA	BARCELONA	MATARO	MATARO EDAR	CA1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
1. MATARO	CATALUÑA	BARCELONA	MATARO	MATARO SECADO TÉRMICO	CA1 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. TERRASSA	CATALUÑA	BARCELONA	TERRASSA	TERRASSA	CA2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. GAVA-VILADECANS	CATALUÑA	BARCELONA	VILADECANS	GAVA-VILADECANS	CA3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
4. MANRESA	CATALUÑA	BARCELONA	MANRESA	MANRESA EDAR	CA4(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
4. MANRESA	CATALUÑA	BARCELONA	MANRESA	MANRESA COMPOSTAJE	CA4 COM (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. GRANOLLERS	CATALUÑA	BARCELONA	GRANOLLERS	GRANOLLERS EDAR	CA5(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. GRANOLLERS	CATALUÑA	BARCELONA	GRANOLLERS	GRANOLLERS SECADO TÉRMICO	CA5 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
6. VIC	CATALUÑA	BARCELONA	VIC	VIC EDAR	CA6(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
6. VIC	CATALUÑA	BARCELONA	VIC	VIC SECADO TÉRMICO	CA6 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
7. SECTOR LA LLAGOSTA	CATALUÑA	BARCELONA	LLAGOSTA (LA)	SECTOR LA LLAGOSTA	CA7(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
8. VILA-SECA I SALOU	CATALUÑA	TARRAGONA	SALOU	VILA-SECA I SALOU EDAR	CA8(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
8. VILA-SECA I SALOU	CATALUÑA	TARRAGONA	SALOU	VILA-SECA I SALOU COMPOSTAJE	CA8 COM (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
9. REUS	CATALUÑA	TARRAGONA	REUS	REUS EDAR	CA9(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
9. REUS	CATALUÑA	TARRAGONA	REUS	REUS COMPOSTAJE	CA9 COM (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
10. TARRAGONA	CATALUÑA	TARRAGONA	TARRAGONA	TARRAGONA	CA10(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
11. GIRONA	CATALUÑA	GIRONA	GIRONA	GIRONA	CA11(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
12. PRAT DE LLOBREGAT	CATALUÑA	BARCELONA	PRAT DE LLOBREGAT	PRAT DE LLOBREGAT EDAR	CA12(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
12. PRAT DE LLOBREGAT	CATALUÑA	BARCELONA	PRAT DE LLOBREGAT	PRAT DE LLOBREGAT SECADO TÉRMICO	CA12 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
13. SABADELL- RIU SEC	CATALUÑA	BARCELONA	SABADELL	SABADELL-RIU SEC EDAR	CA13(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
13. SABADELL- RIU SEC	CATALUÑA	BARCELONA	SABADELL	SABADELL-RIU SEC SECADO TÉRMICO	CA13 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Comunidad Valenciana:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. XIRIVELLA	COM VALENCIANA	VALENCIA	XIRIVELLA	QUART-BENÀGER EDAR	CV1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
1. XIRIVELLA	COM VALENCIANA	VALENCIA	XIRIVELLA	QUART-BENÀGER SECADO TÉRMICO	CV1 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. PINEDO I	COM VALENCIANA	VALENCIA	VALENCIA	PINEDO I	CV2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. ALICANTE SUR	COM VALENCIANA	ALICANTE	ALICANTE	RINCÓN DE LEÓN	CV3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
4. ELCHE / ELX	COM VALENCIANA	ALICANTE	ELCHE	ALGORÓS - ELX	CV4(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. CANALS-L'ALCUDIA DE CRESPINS	COM VALENCIANA	VALENCIA	CANALS	CRESPINS	CV5(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Extremadura:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. CACERES	EXTREMADURA	CACERES	CACERES	CACERES	EX1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. BADAJOZ	EXTREMADURA	BADAJOZ	BADAJOZ	BADAJOZ	EX2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. MERIDA	EXTREMADURA	BADAJOZ	MERIDA	MERIDA	EX3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
4. PLASENCIA	EXTREMADURA	CACERES	PLASENCIA	PLASENCIA	EX4(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Galicia:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. LAGARES-VIGO	GALICIA	PONTEVEDRA	VIGO	VIGO (LAGARES)	GA1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. LUGO	GALICIA	LUGO	LUGO	LUGO	GA2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. SANTIAGO	GALICIA	A CORUÑA	SANTIAGO DE COMPOSTELA	SILVOULTA	GA3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Islas Canarias:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. SANTA CRUZ DE TENERIFE	CANARIAS	TENERIFE	SANTA CRUZ DE TENERIFE	BUENOS AIRES	CC1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. BARRANCO SECO	CANARIAS	LAS PALMAS	LASPALMAS	BARRANCO SECO II	CC2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

La Rioja:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. LOGROÑO y BAJO IREGÜA	LA RIOJA	LA RIOJA	LOGROÑO	LOGROÑO	LR1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. BAJO OJA – TIRON	LA RIOJA	LA RIOJA	HARO	HARO	LR2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. ARRUBAL AGONCILLO	LA RIOJA	LA RIOJA	ARRUBAL	ARRUBAL	LR3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Madrid:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. ARGANDA	MADRID	MADRID	ARGANDA	LA POVEDA	MA1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. MADRID II (LA CHINA)	MADRID	MADRID	MADRID	LA CHINA	MA2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. MADRID IV (VALDEBERAS)	MADRID	MADRID	MADRID	VALDEBERAS	MA3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
4. ARANJUEZ	MADRID	MADRID	ARANJUEZ	ARANJUEZ	MA4(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. MADRID I (SUR)	MADRID	MADRID	MADRID	SUR EDAR	MA5(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
5. MADRID I (SUR)	MADRID	MADRID	MADRID	SUR SECADO TÉRMICO	MA5 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
6. SAN FERNANDO DE HENARES	MADRID	MADRID	HENARES	CASAQUEMADA	MA6(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
7. MADRID III (BUTARQUE)	MADRID	MADRID	MADRID	BUTARQUE EDAR	MA7(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
7. MADRID III (BUTARQUE)	MADRID	MADRID	MADRID	BUTARQUE SECADO TÉRMICO	MA7 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
8. MADRID IV (VIVEROS)	MADRID	MADRID	MADRID	VIVEROS DE LA VILLA	MA8(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
9. MOSTOLES	MADRID	MADRID	MOSTOLES	ARROYO DE EL SOTO	MA9(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
10. ALCOBENDAS	MADRID	MADRID	ALCOBENDAS	ARROYO DE LA VEGA	MA10(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Murcia:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. MURCIA ESTE	MURCIA	MURCIA	MURCIA	MURCIA ESTE	MU1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Navarra:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. COMARCA DE PAMPLONA	NAVARRA	NAVARRA	OLZA	ARAZURIEDAR	NA1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
1. COMARCA DE PAMPLONA	NAVARRA	NAVARRA	OLZA	ARAZURI SECADO TÉRMICO	NA1 ST (CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. ESTELLA	NAVARRA	NAVARRA	ESTELLA	ESTELLA	NA2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. TUDELA	NAVARRA	NAVARRA	TUDELA	TUDELA	NA3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

País Vasco:

AGLOMERACIÓN	CCAA	PROVINCIA	MUNICIPIO PRINCIPAL	NOMBRE E.D.A.R.	CÓDIGO
1. SESTAO	PAÍS VASCO	VIZCAYA	SESTAO	GALINDO (BAJO NERVIÓN)	PV1(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
2. CRISTIJANA	PAÍS VASCO	ÁLAVA	VITORIA-GASTEIZ	CRISPJANA	PV2(CÓDIGO ANÁLISIS) MES
3. AZPEITIA	PAÍS VASCO	GIPUZKOA	AZPEITIA	BADIOLEGI	PV3(CÓDIGO ANÁLISIS) MES

Anejo II. Análisis estadístico de los resultados obtenidos

En este capítulo se describe el tratamiento estadístico realizado a partir de los resultados obtenidos del análisis de las muestras en laboratorio. El objeto de este tratamiento es, por un lado, controlar y depurar los resultados analíticos y, por otro, describir la población en estudio, que se estima representativa de los lodos producidos actualmente en España.

1. CONTROL Y DEPURACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Una caracterización adecuada de la composición de los lodos muestreados requiere un trabajo previo de control y depuración de los resultados analíticos.

En este caso, no se ha podido llevar a cabo un estudio de las posibles anomalías que hayan podido surgir durante la etapa de muestreo, debido a que, en el diseño previo del mismo, no se contemplaba la duplicación de muestras en ninguna depuradora (réplica de la toma de muestra a un periodo aleatorio de tiempo dentro del mes correspondiente). Por otra parte, aunque algunos procedimientos analíticos (como la determinación del pH o de la materia orgánica) contemplan la repetición del análisis con otra porción de la muestra, no se ha llevado a cabo de manera sistemática la duplicación de muestras seleccionadas al azar en laboratorio (homogeneización y división de una muestra en dos mitades que se analizan independientemente), por lo que tampoco se han podido estudiar las posibles anomalías ocurridas durante la etapa de preparación y análisis de las muestras en laboratorio.

La elaboración de unas directrices para la toma de muestras de lodos en las depuradoras seleccionadas, tenía por objeto garantizar que el muestreo se llevase a cabo con unos criterios homogéneos que asegurasen la representatividad de las muestras y, en consecuencia, la fiabilidad de los resultados analíticos. A pesar de ello, no pueden descartarse errores en el muestreo o la existencia de circunstancias excepcionales durante la toma de muestras que hagan que algunos de los resultados obtenidos para una depuradora no sean representativos de las condiciones normales de la misma.

A continuación, se explica el tratamiento estadístico realizado para la detección de los posibles valores anómalos existentes que podrían distorsionar las conclusiones del estudio realizado. En concreto, se ha llevado a cabo una representación gráfica de los resultados analíticos obtenidos en una serie de diagramas de caja. En este tipo de gráfico, la caja contiene el 50% de los valores centrales –comprendidos entre los cuartiles¹² inferior y superior–. Los «bigotes» corresponden a los valores que pueden considerarse todavía normales y que se alejan como máximo 1,5 veces la distancia intercuartil¹³ desde el cuartil más próximo. Por último, los valores que superan esta distancia se han representado como anómalos (si la superan de 1,5 a 3 veces desde el cuartil más próximo) o extremos (si la superan en más de 3 veces).

Es preciso aclarar que se han excluido del análisis estadístico los resultados analíticos correspondientes a las muestras de secado térmico y compostaje. El motivo de la exclusión es que el análisis realizado únicamente pretende detectar posibles anomalías en las muestras recogidas

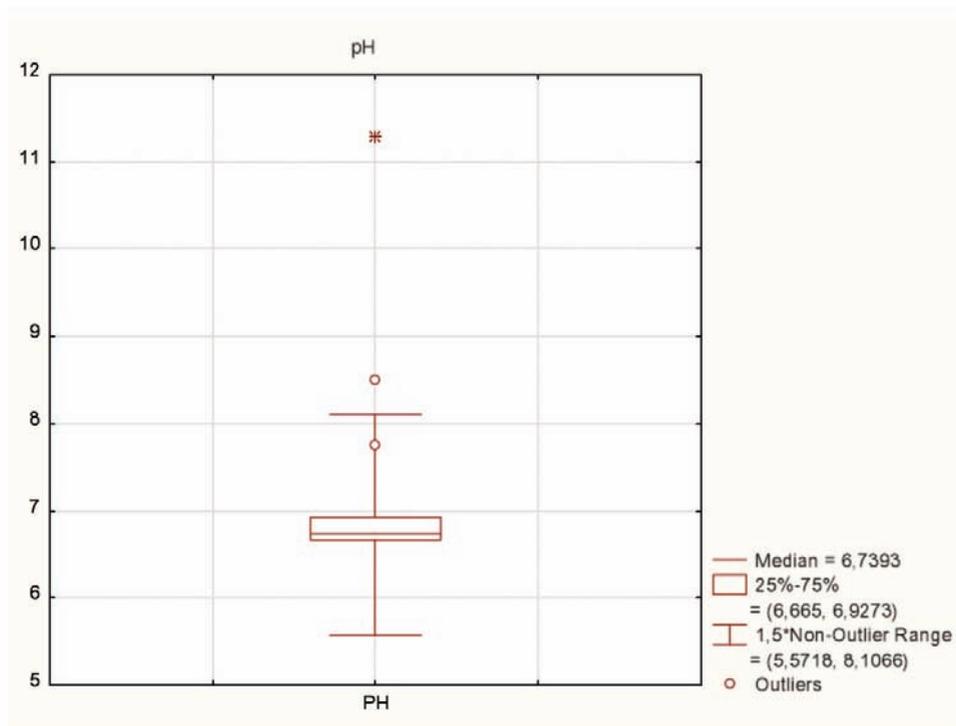
¹² Se denomina cuartil a cada uno de los tres valores que dividen al conjunto de datos de una serie, ordenados de mayor a menor, en cuatro partes de igual tamaño. El primer cuartil es el valor que deja por debajo un 25% de los datos. El tercer cuartil es aquel que deja por debajo el 75% de los datos.

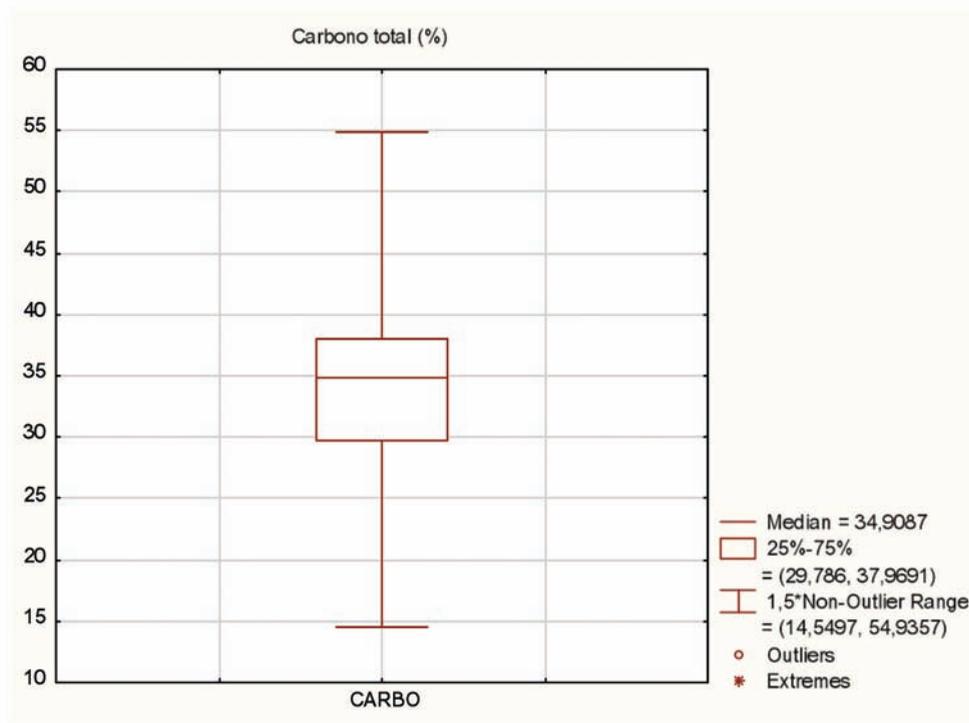
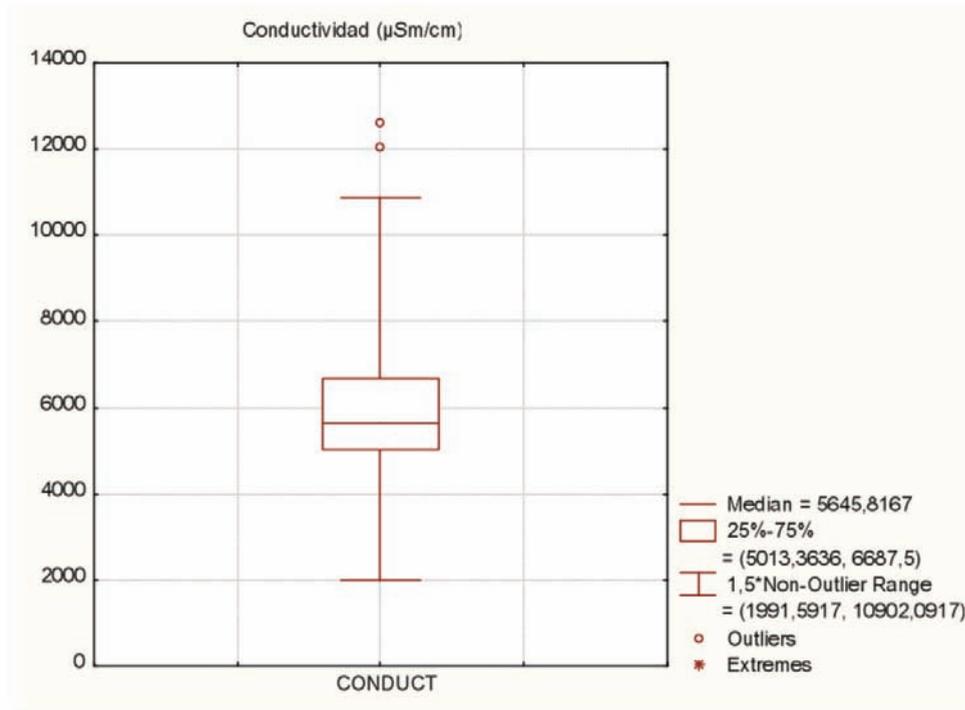
¹³ La distancia intercuartil es la distancia entre el primer y el tercer cuartil.

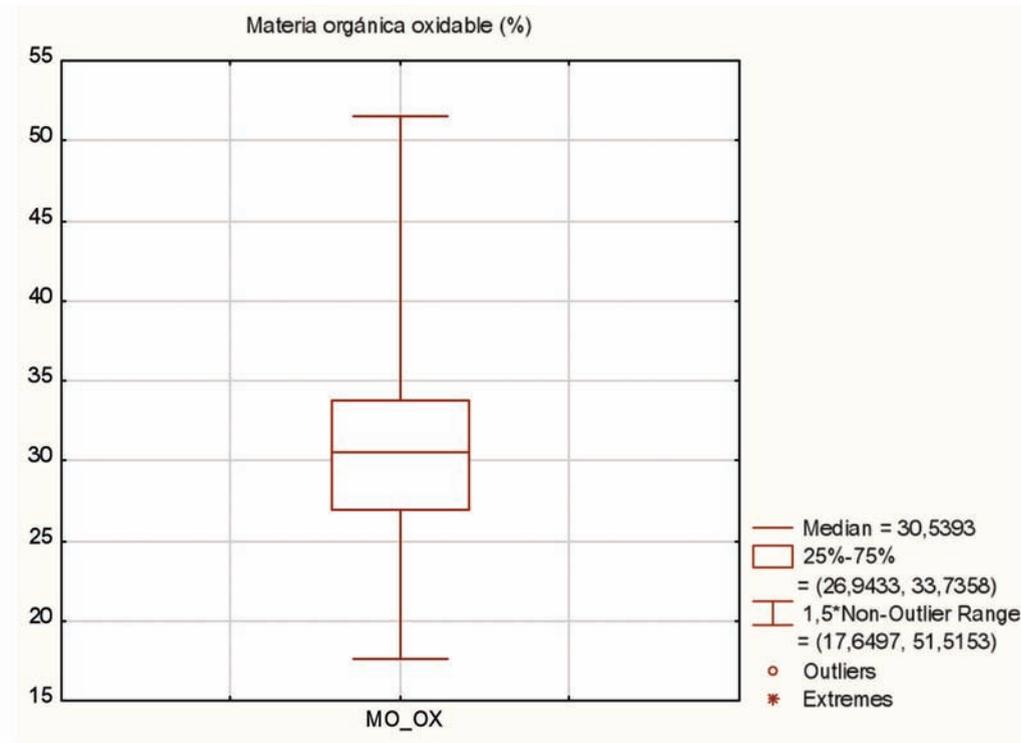
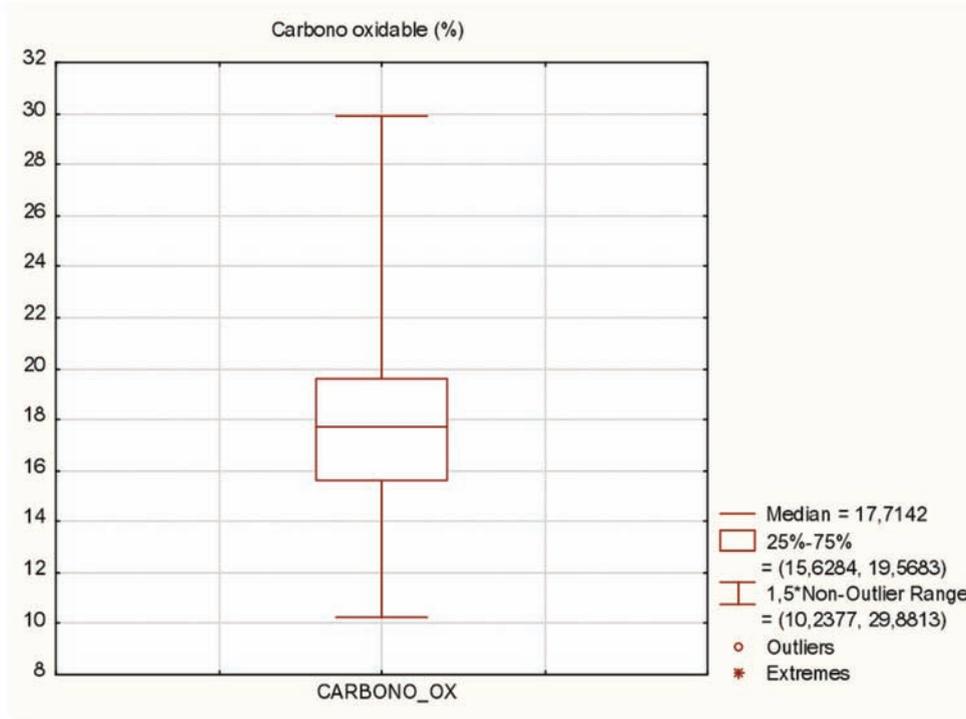
en cada planta. Así, la inclusión de muestras adicionales para unas determinadas plantas sólo contribuiría a distorsionar los estadísticos característicos de la población (mediana y cuartiles correspondientes).

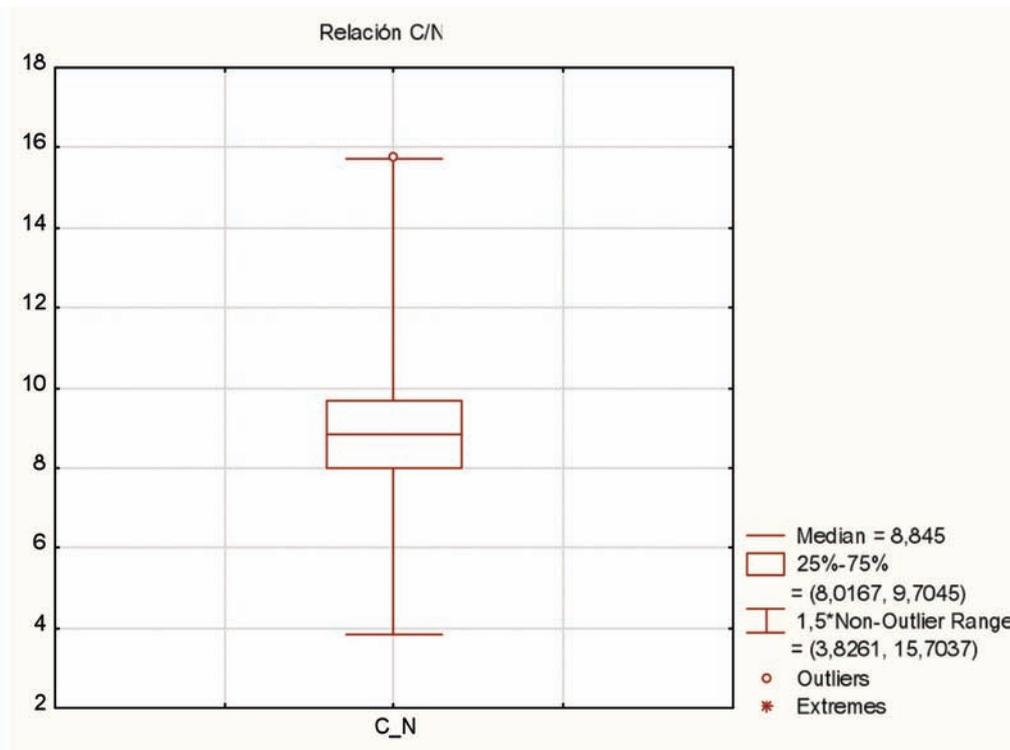
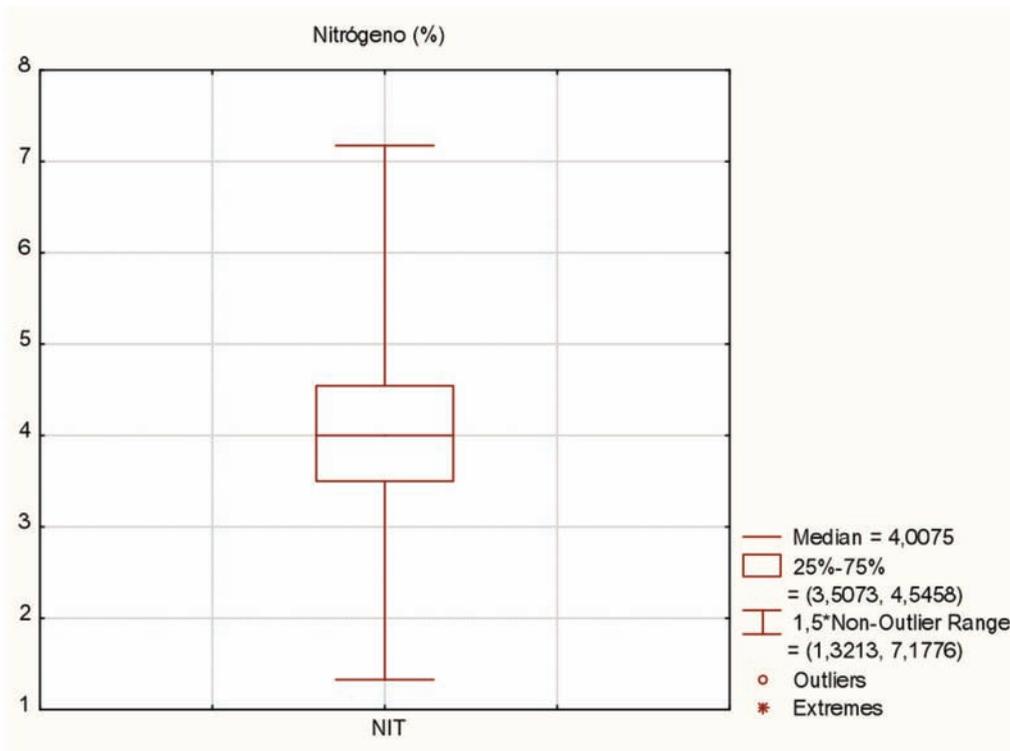
Una última consideración que conviene tener en cuenta es que cada planta está representada en el análisis por un único valor para cada parámetro. Dicho valor se ha calculado como la media de los resultados obtenidos para cada periodo de tiempo. Los diagramas de caja elaborados para los distintos parámetros estudiados se recogen a continuación:

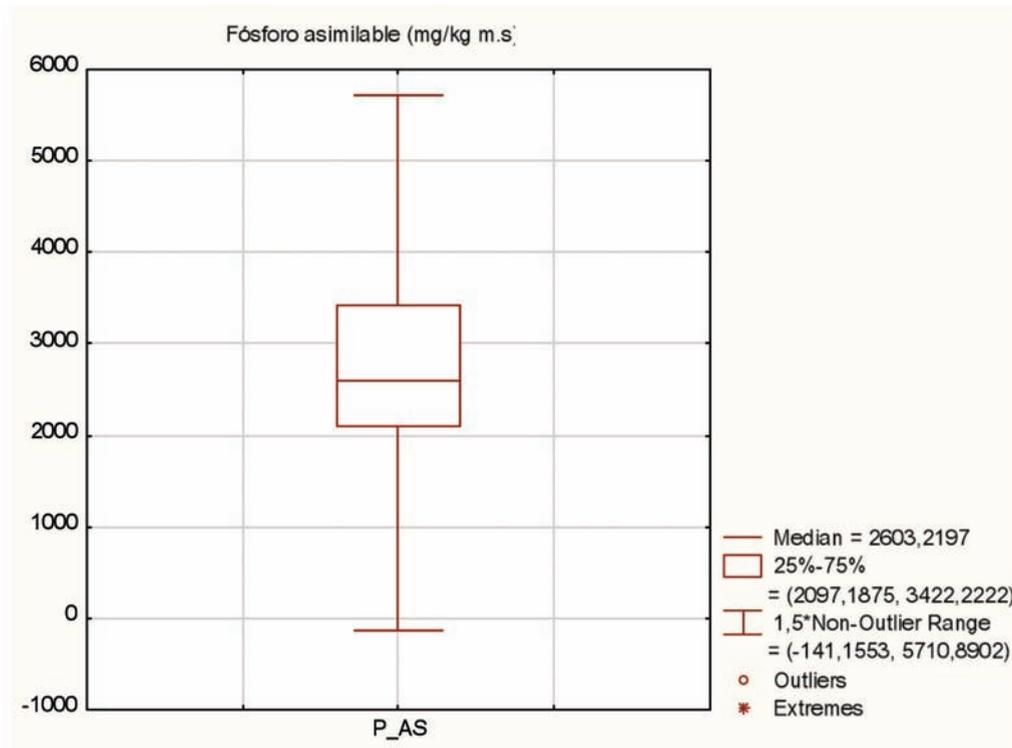
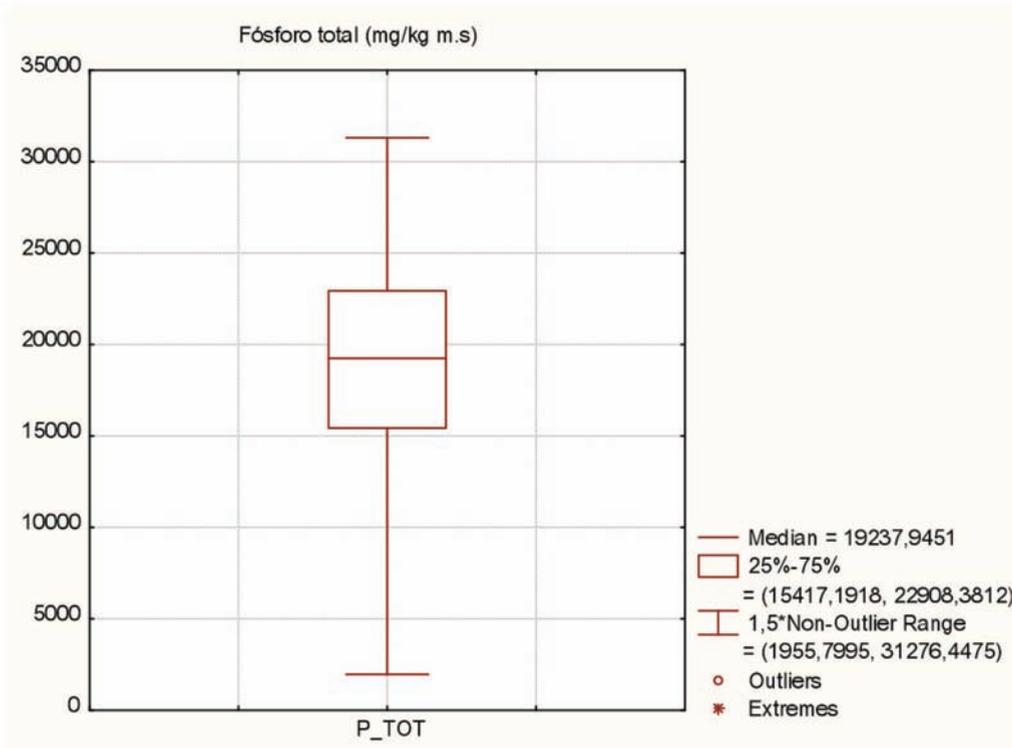
a) Parámetros agronómicos

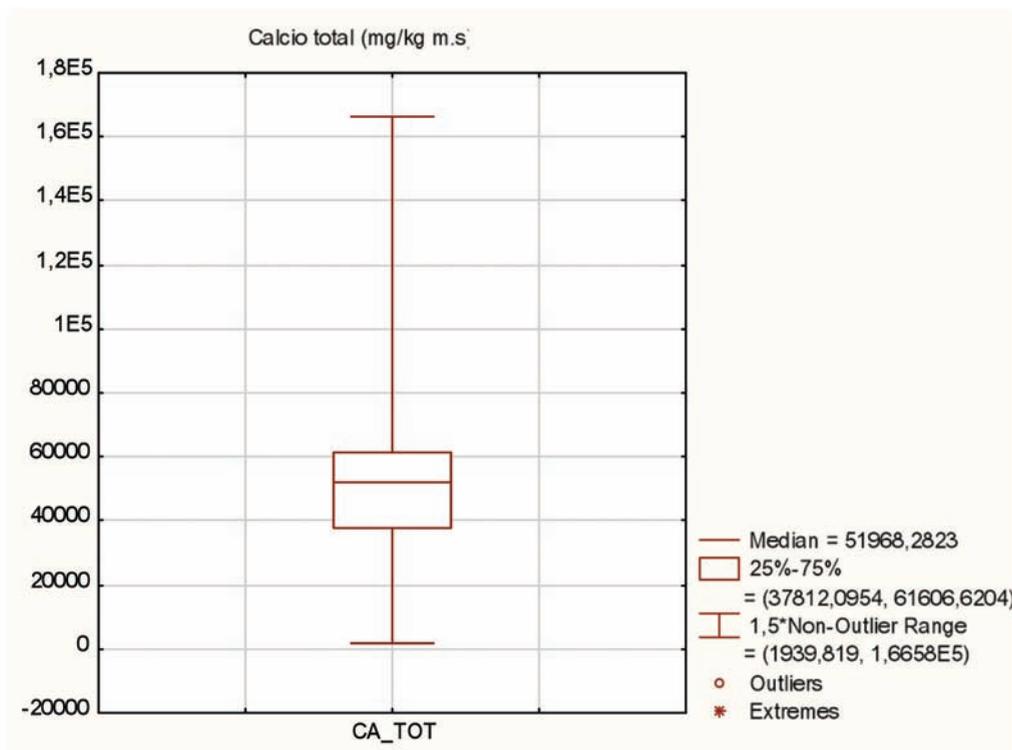
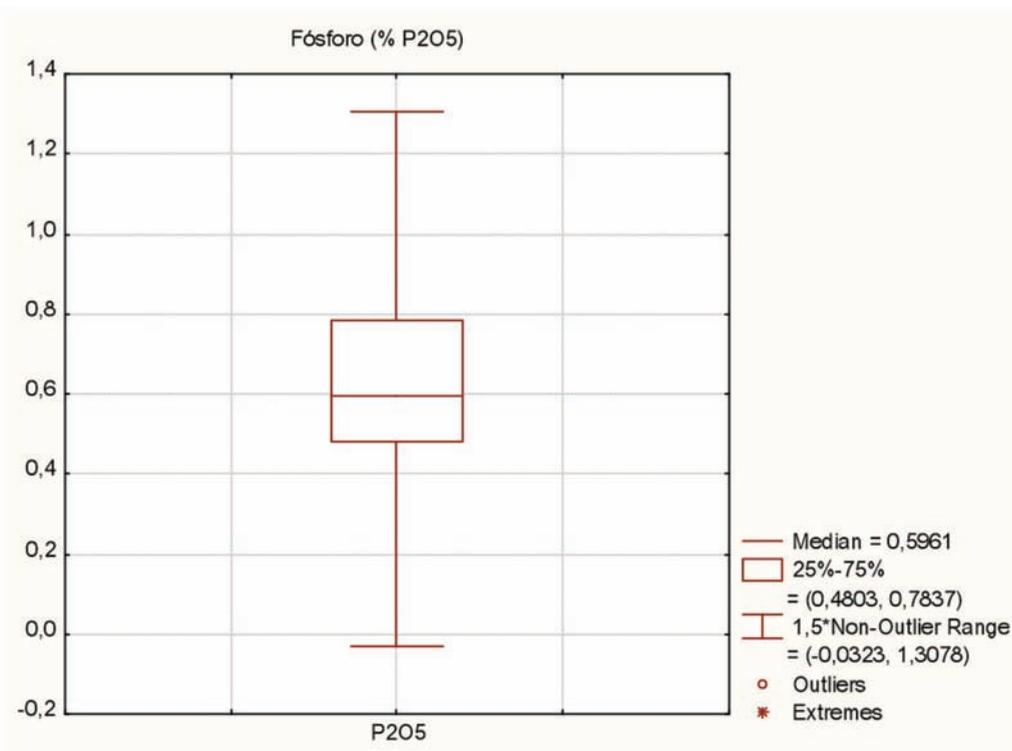


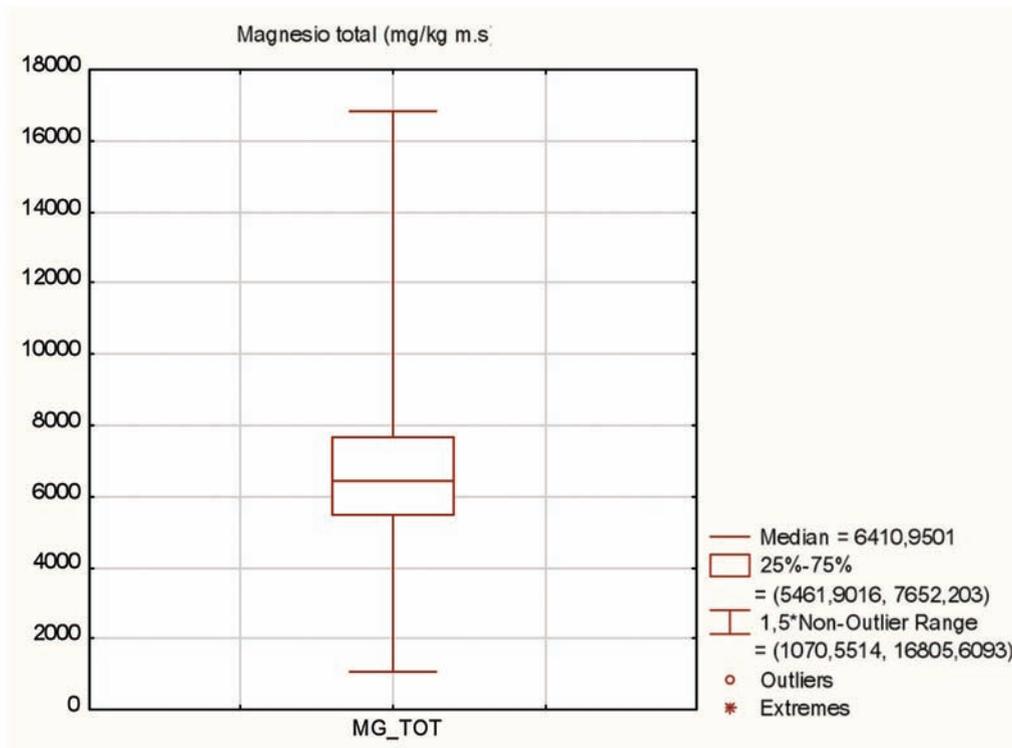
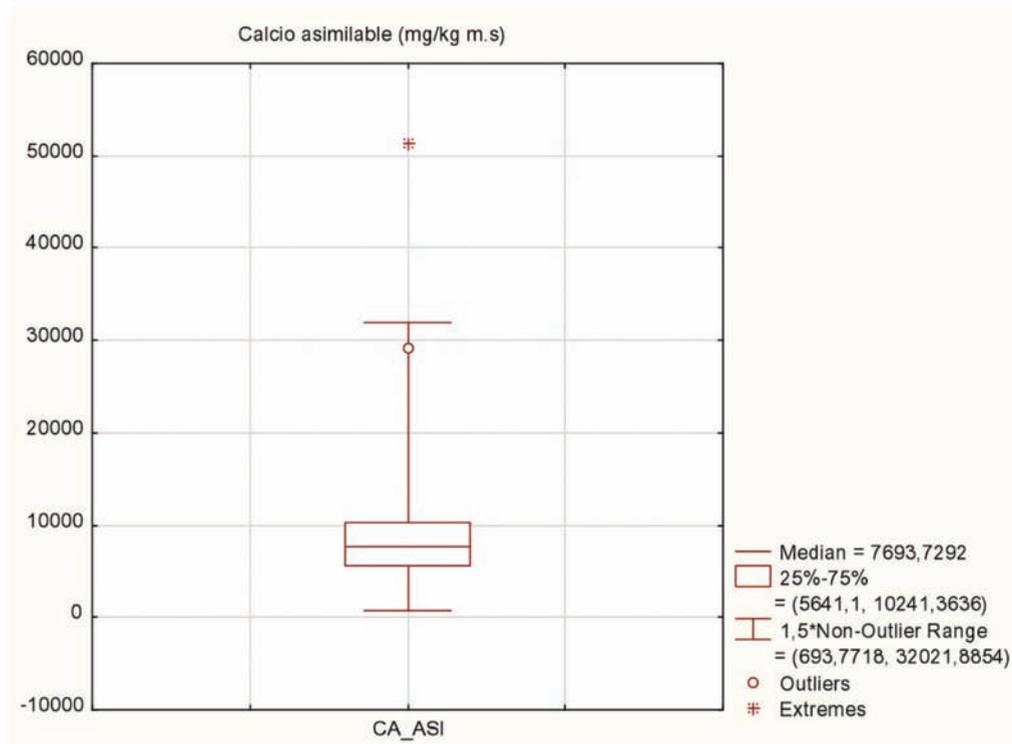


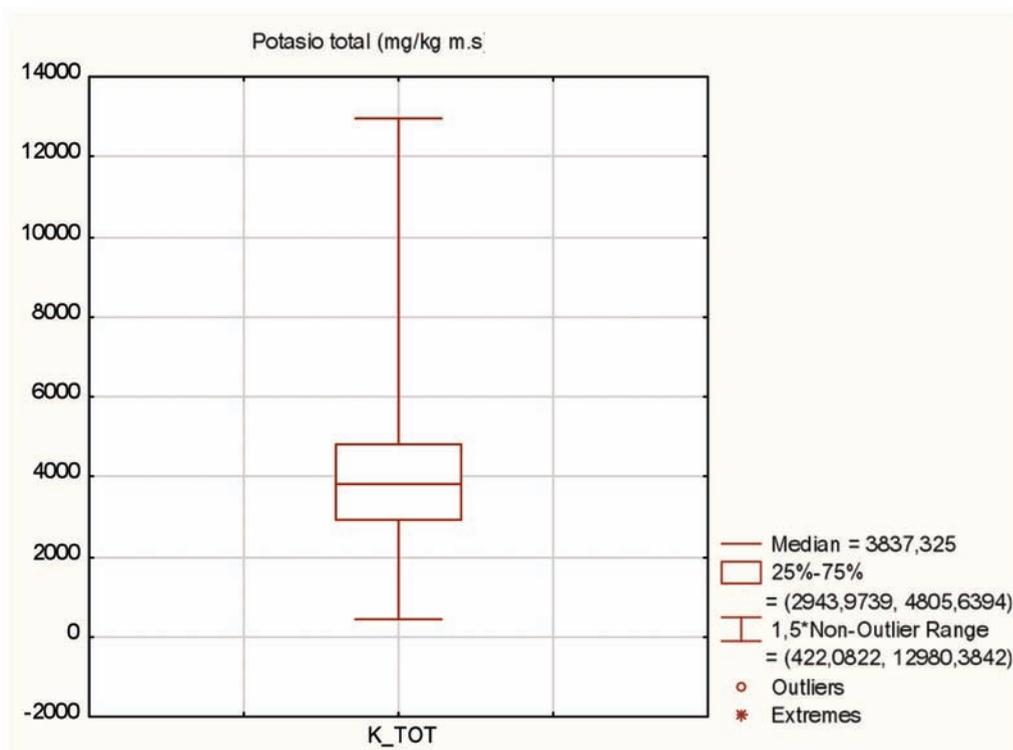
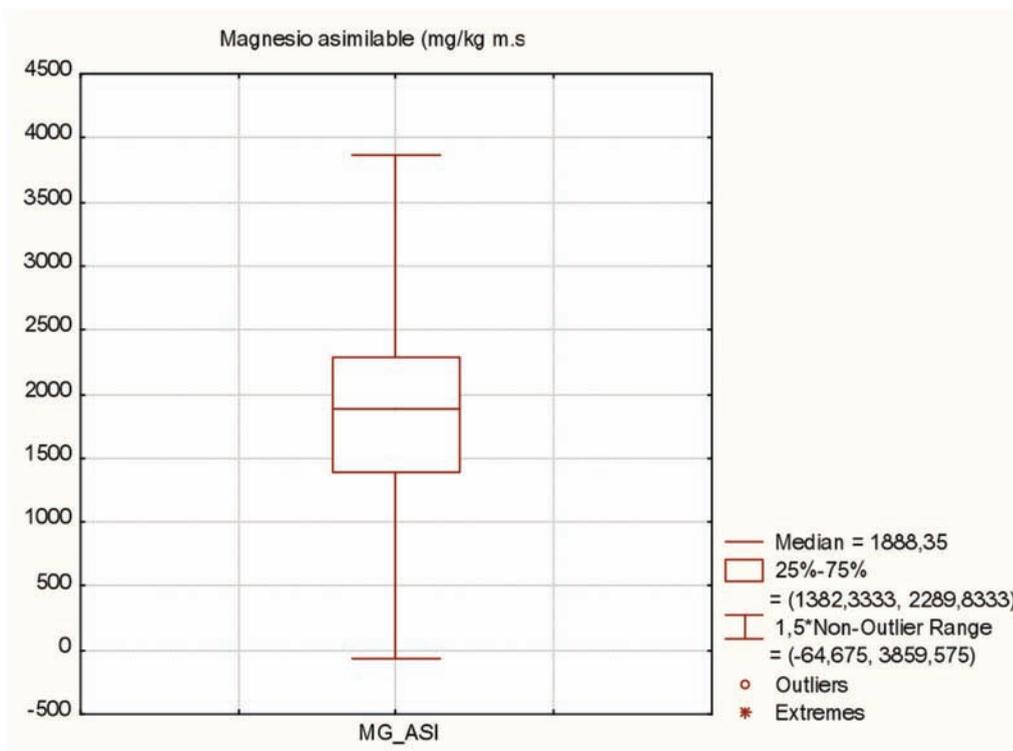


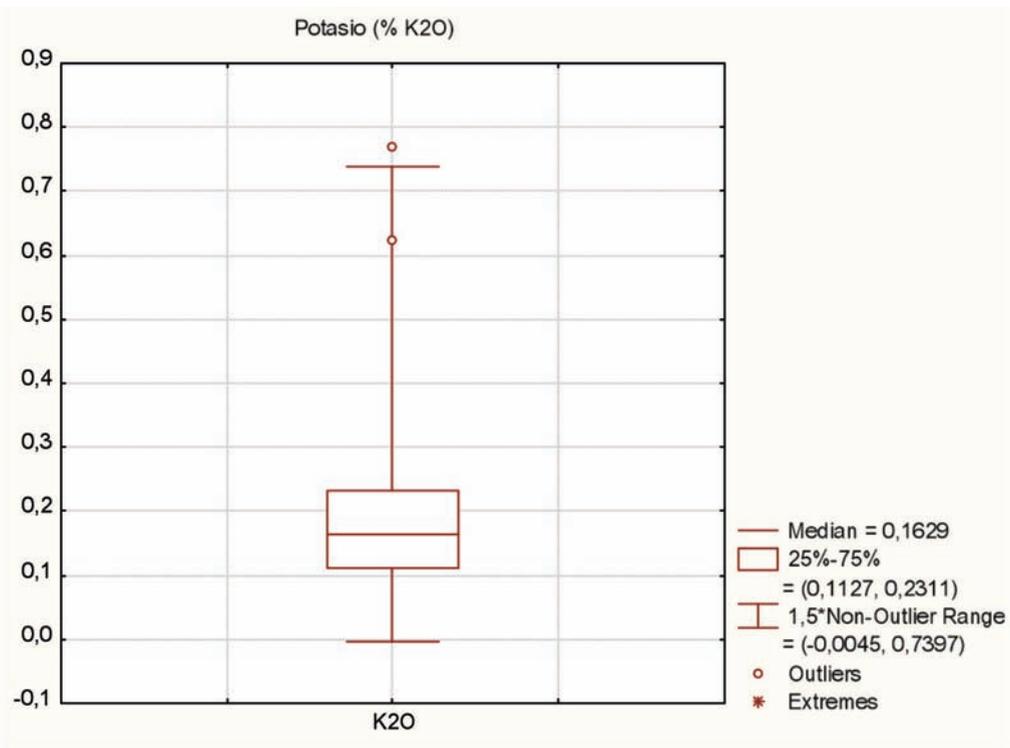
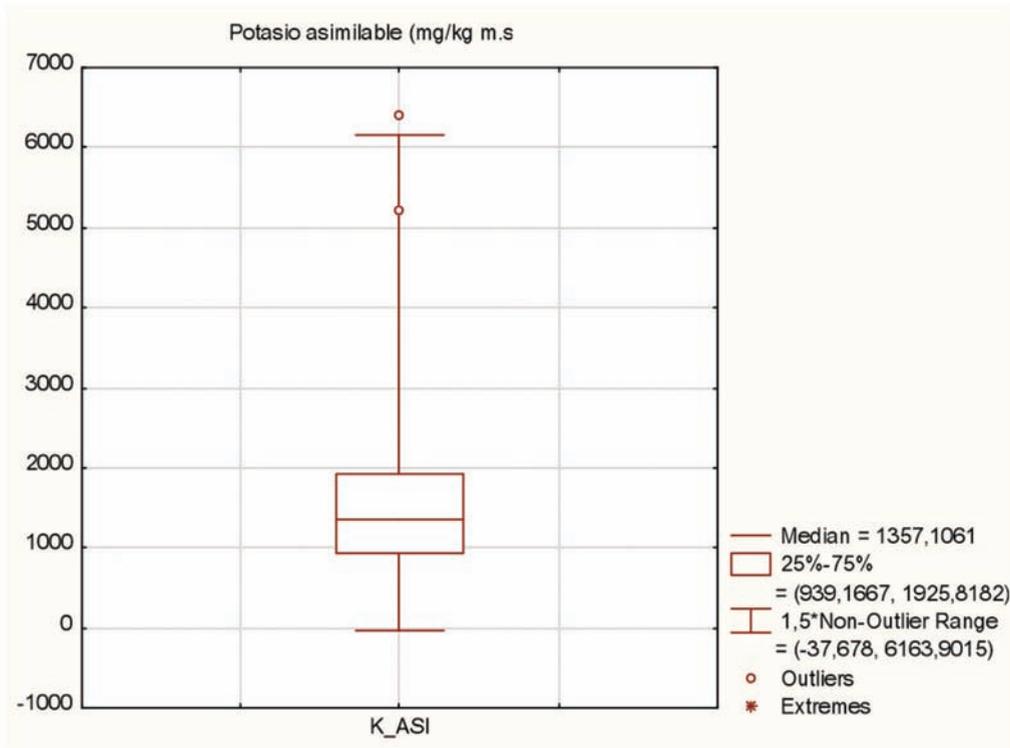


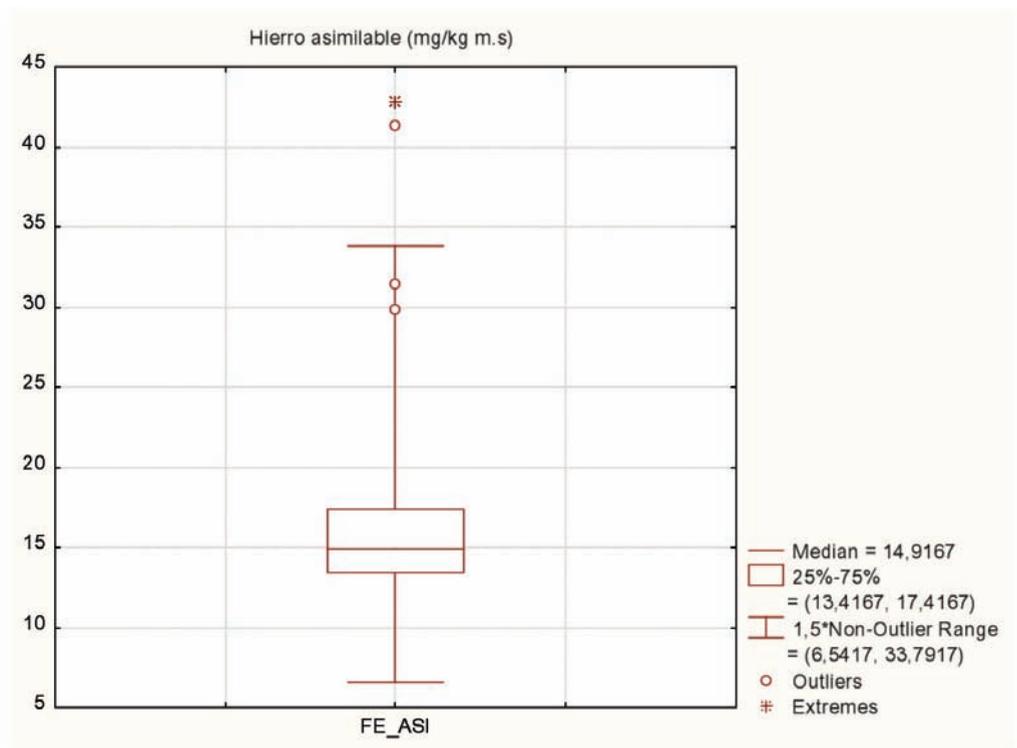
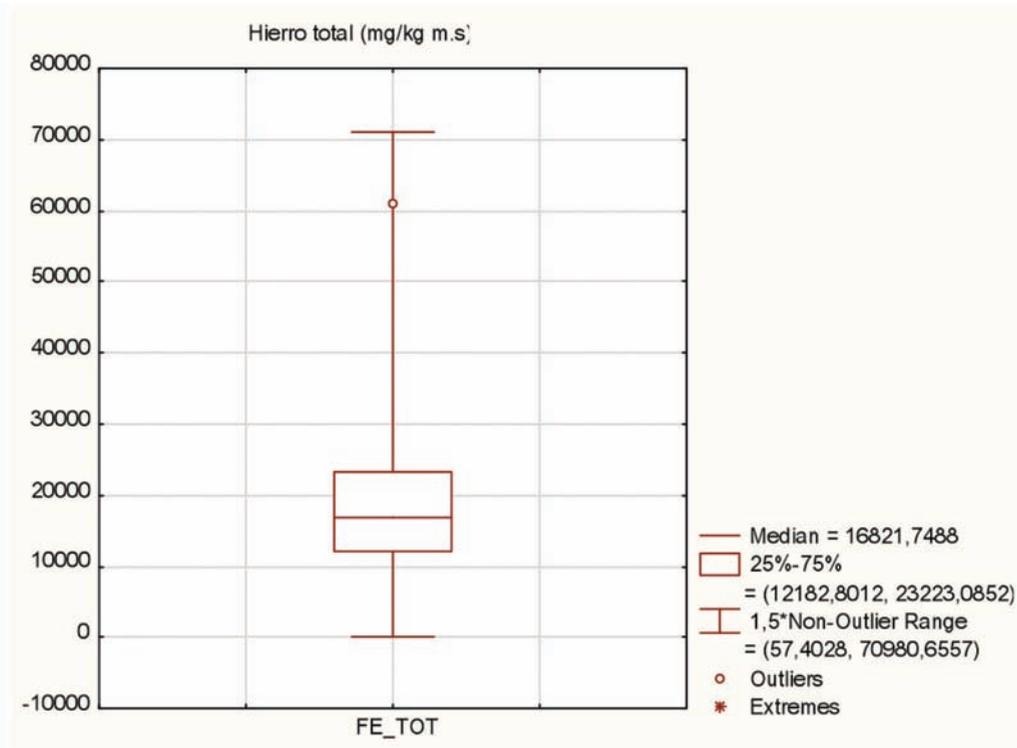


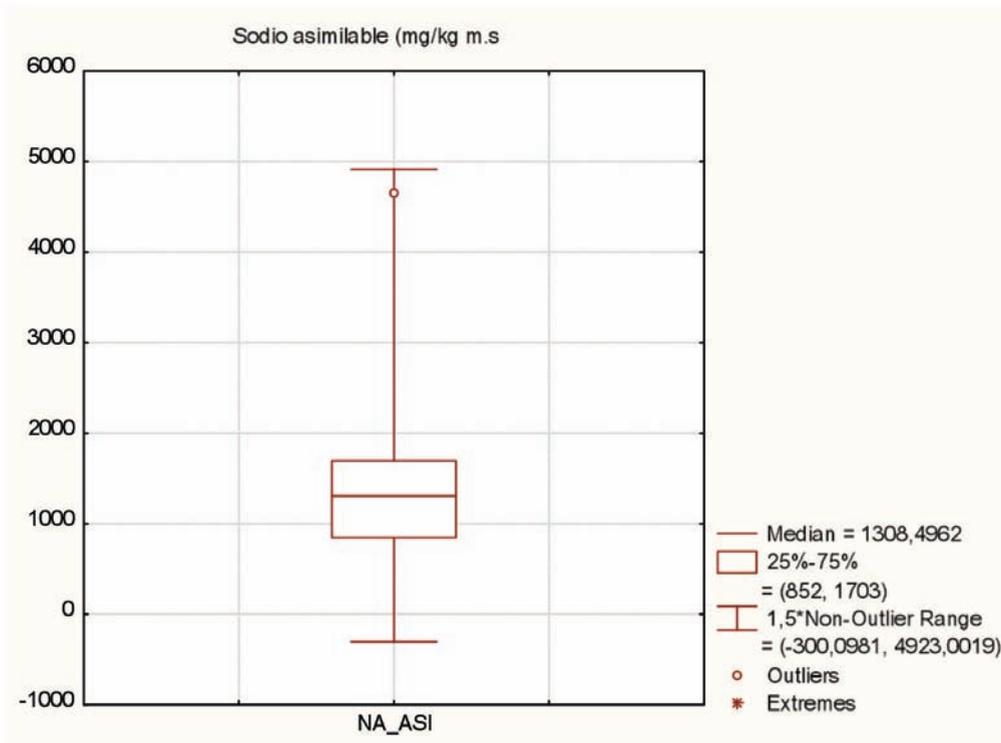










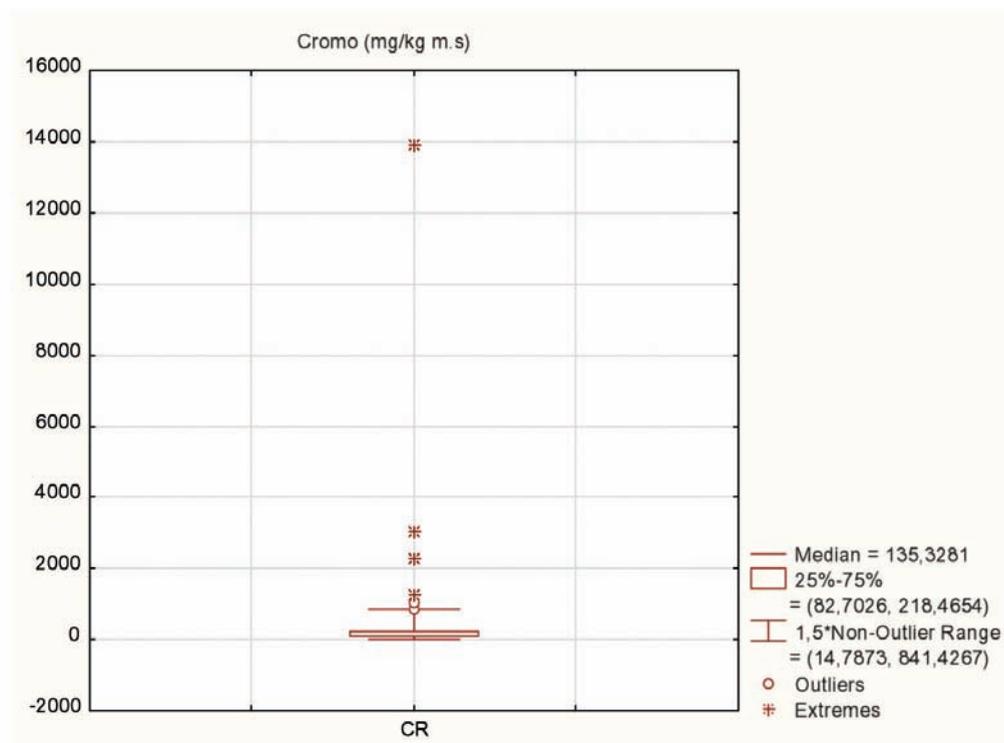
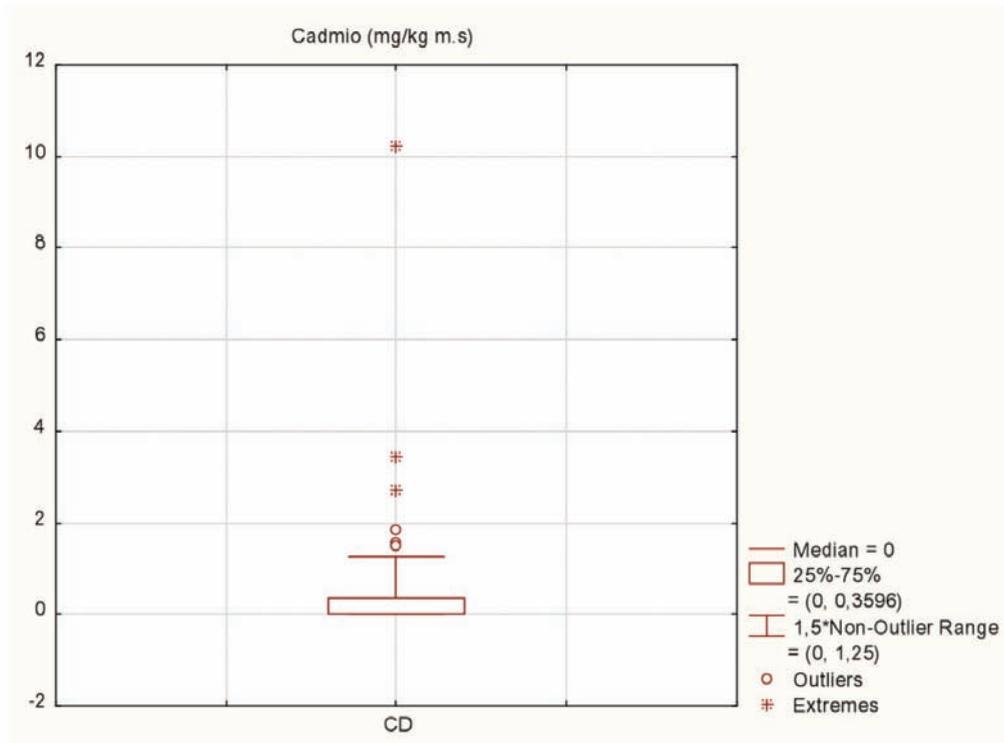


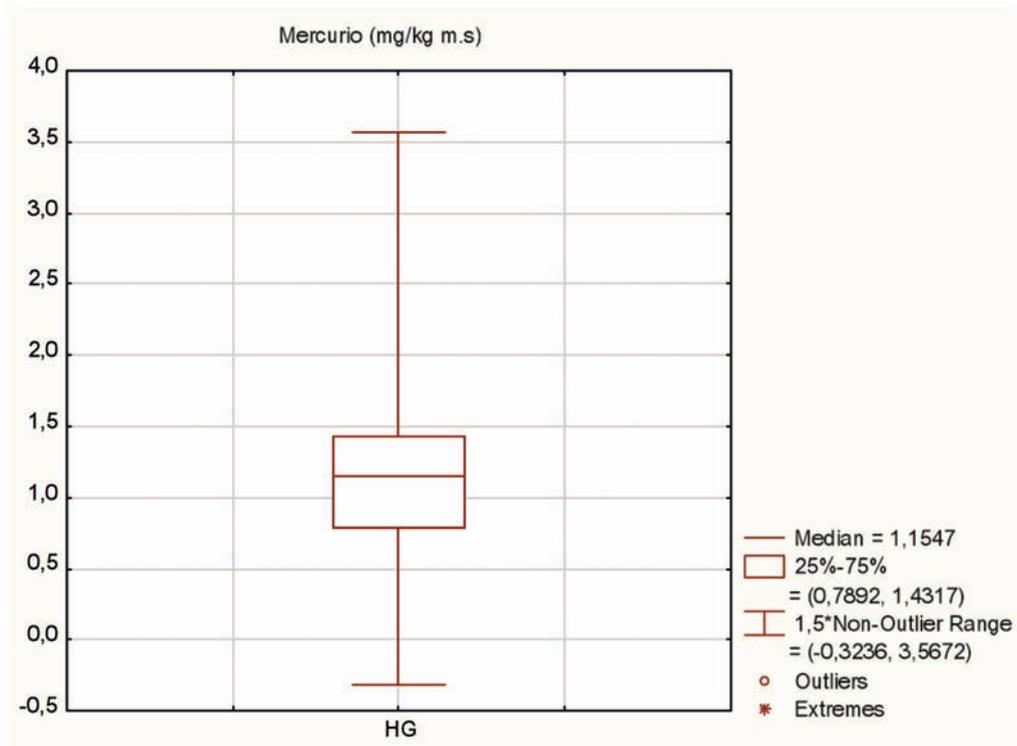
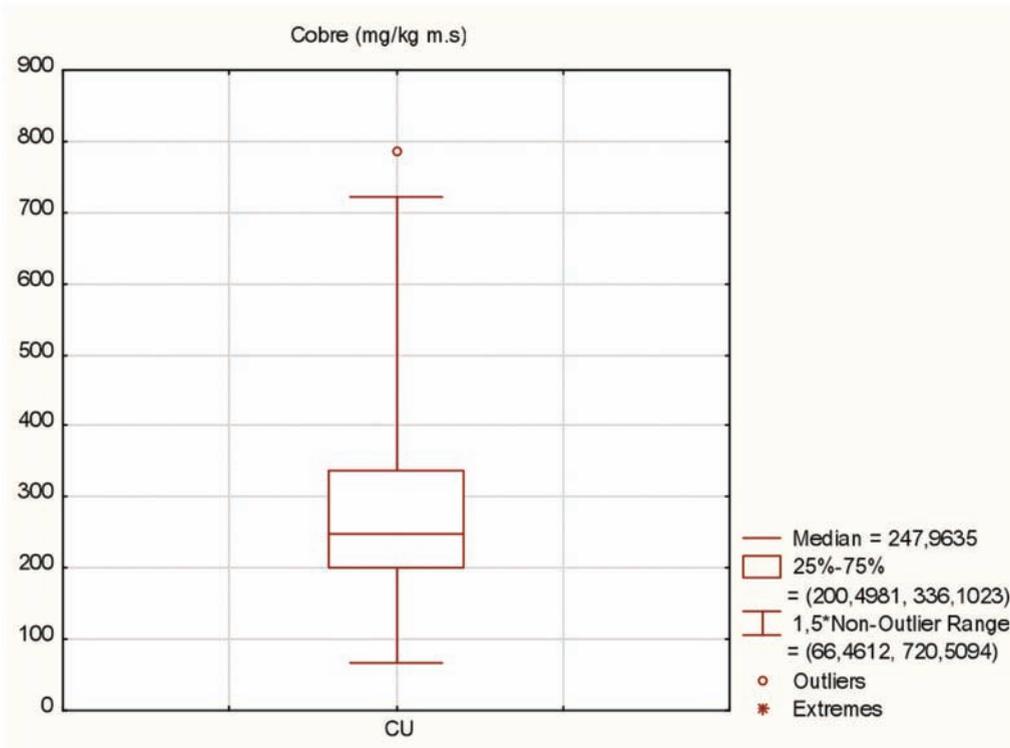
Los únicos valores extremos que se observan en los parámetros agronómicos corresponden al pH y el calcio asimilable de la muestra 44. Esta anomalía puede explicarse por la adición de cal durante el tratamiento químico que se realiza en la planta para estabilizar los lodos. A pesar de ello, no se ha creído conveniente excluir esta muestra del análisis puesto que no presenta ningún valor extremo o anómalo en el resto de los parámetros en estudio.

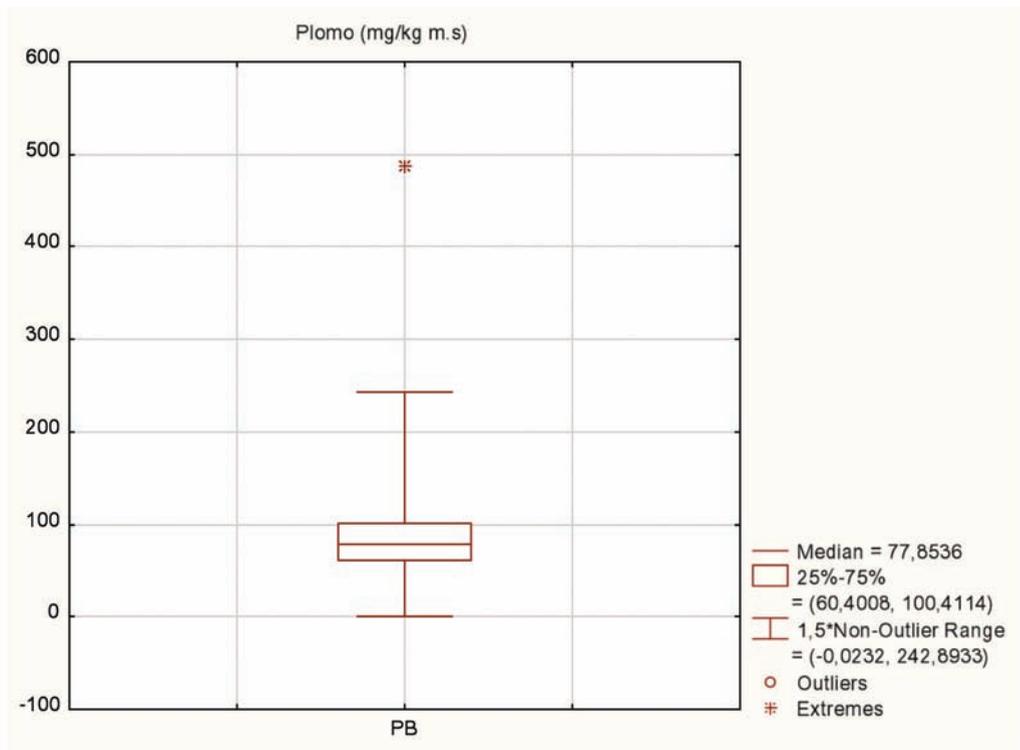
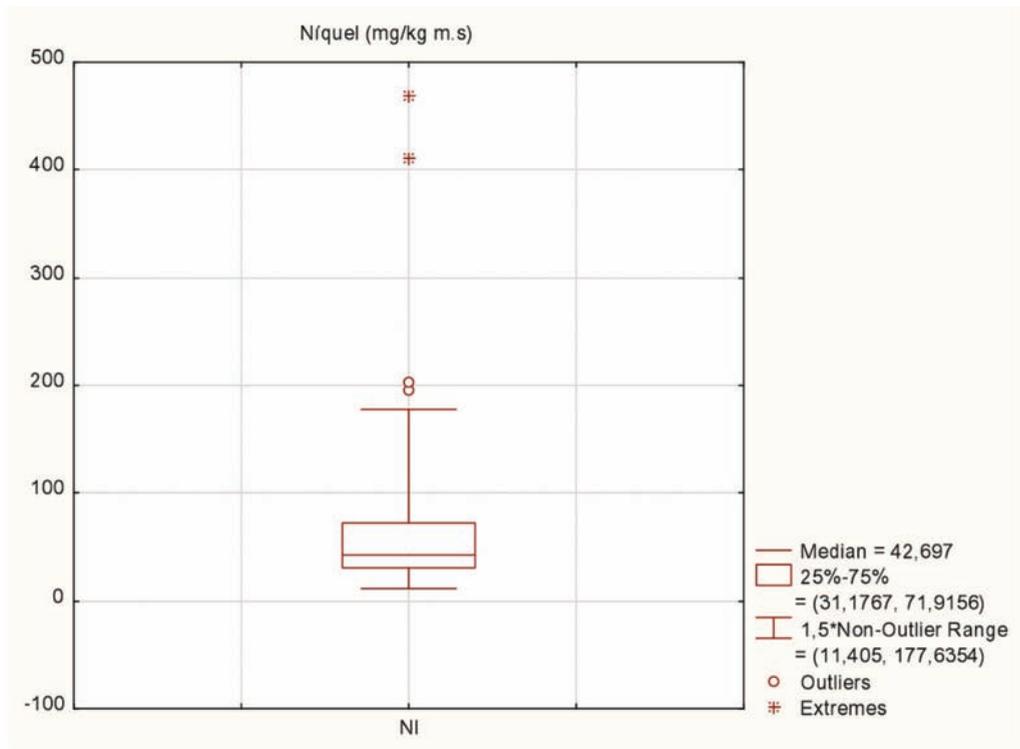
En cuanto a los valores anómalos, no parece existir ninguna relación entre ellos, por lo que no parece que respondan a posibles errores o circunstancias excepcionales que hayan tenido lugar durante la toma de muestras. Si bien se ha preferido no etiquetar los valores anómalos en las gráficas para mantener la claridad de las mismas, a continuación se indican las muestras a que corresponden dichos valores.

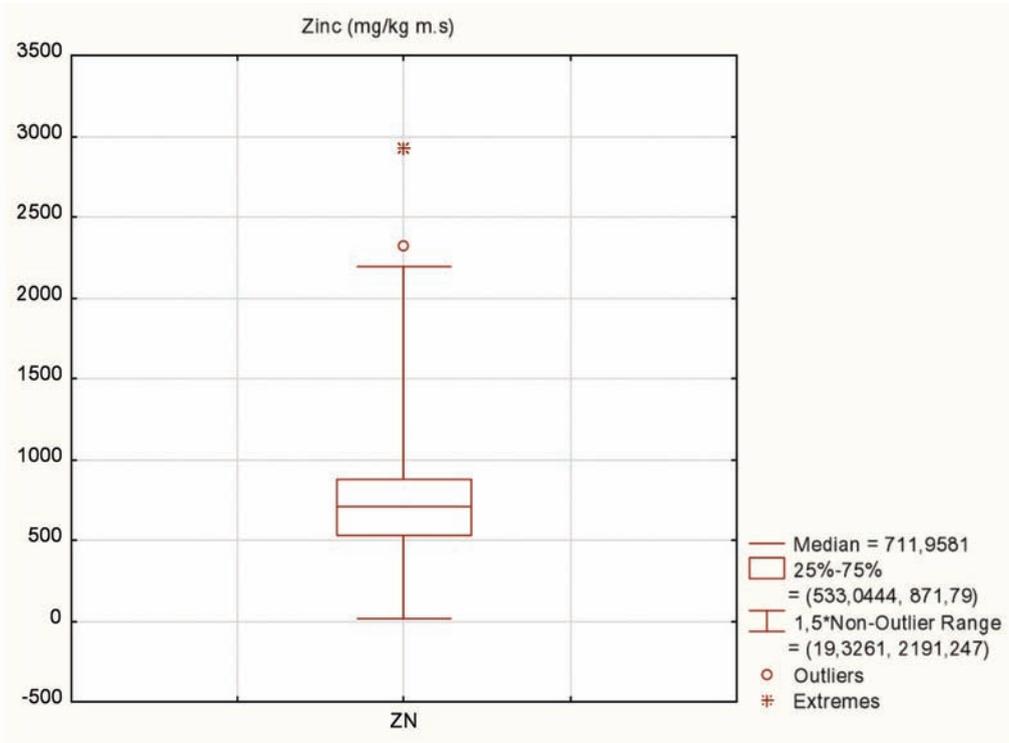
- pH: 55 (estabilización química del fango)
- Conductividad: 11 y 12 (ambas con estabilización química del fango)
- Relación C/N: 33
- Potasio asimilable: 2
- Hierro asimilable: 25

b) Metales pesados









En lo que se refiere a los valores extremos y anómalos de los resultados analíticos correspondientes a los metales se observa que las muestras de las plantas 26 y 33, y en menor medida de la 64 y 65, dan sistemáticamente valores más altos que el resto en cuanto a su contenido en metales pesados. Así:

- 26: presenta un valor extremo para el zinc y valores anómalos para el cromo y el níquel, que pudieran ser debidos al hecho de que recibe un 45% de vertidos provenientes de la industria química, alimentaria y papelera.
- 33: presenta valores extremos para el cromo, el níquel y el plomo y un valor anómalo para el cobre, probablemente debido a que en ella se tratan vertidos de industrias alimentarias, cerámicas y galvanizados, principalmente.
- 64: presenta un valor extremo para el níquel y un valor anómalo para el cadmio que podrían deberse al 3,6 % de vertidos industriales que recibe la EDAR.
- 65: presenta un valor extremo para el cadmio y uno anómalo para el zinc, posiblemente por el 20% de vertidos industriales que recibe esta planta.

Por otro lado, existen valores extremos muy acusados en las muestras:

- 37: para el cromo, probablemente relacionado con vertidos procedentes de industrias textiles y de curtidos.
- 49: para el cadmio que podría deberse al 85% de vertidos industriales que recibe la EDAR provenientes de muy diversos sectores (alimentarias, tabacaleras, fabricación de cacerolas, anodizados de aluminio).

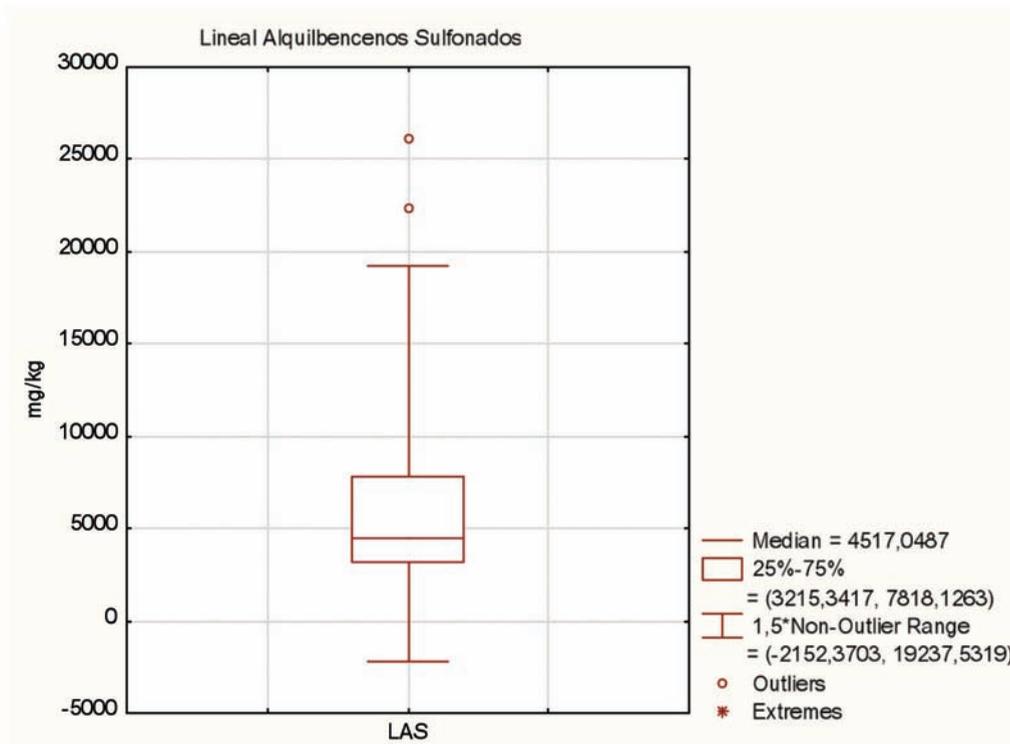
Para el resto de las muestras no existen valores extremos o anómalos en cuanto a su contenido en metales.

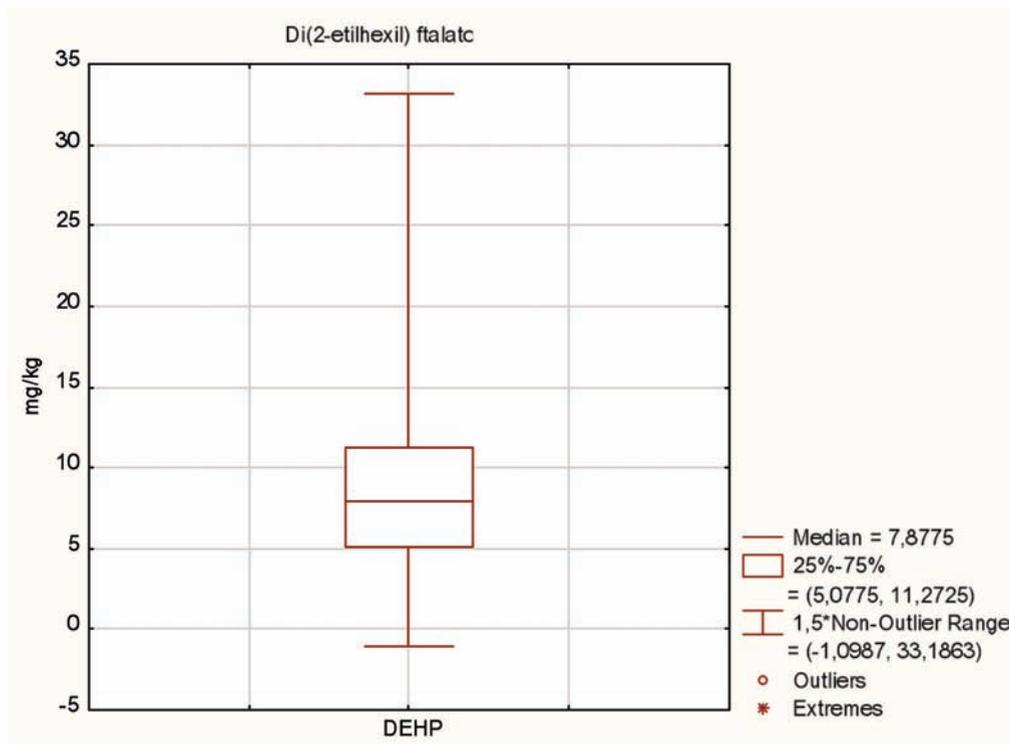
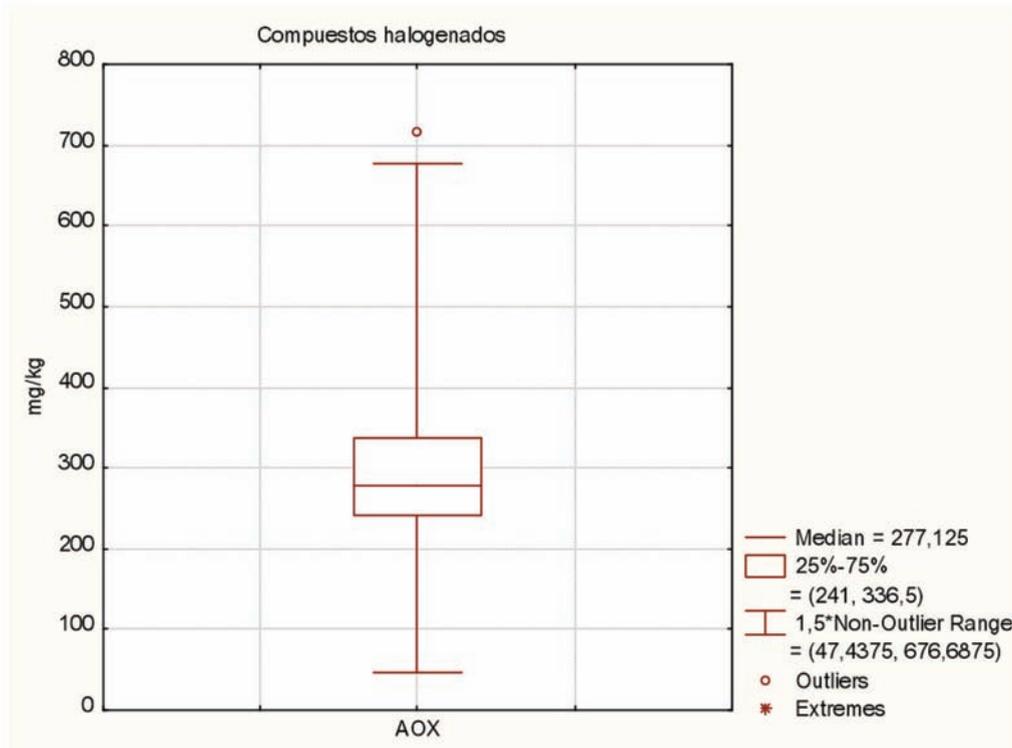
c) Compuestos orgánicos

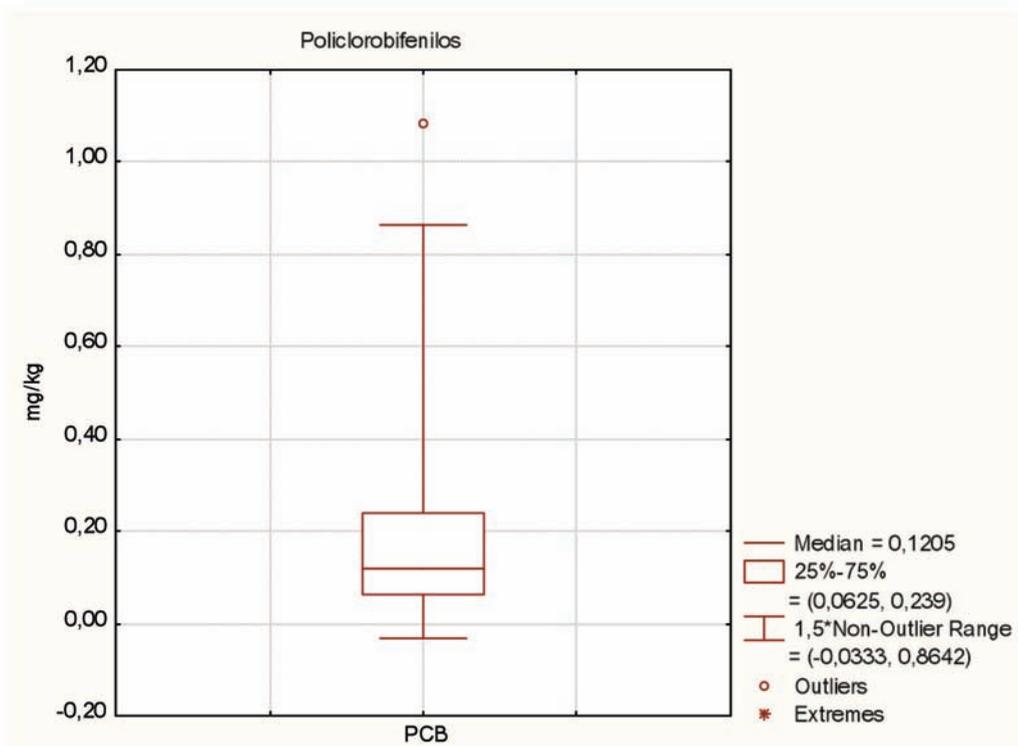
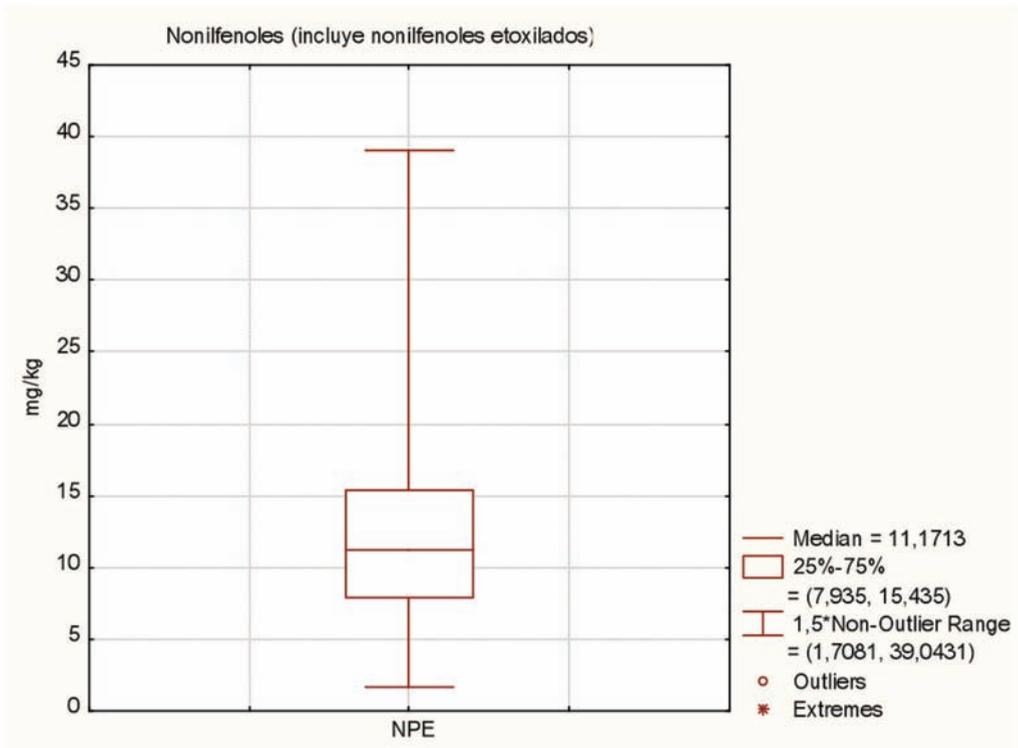
Para los compuestos orgánicos la utilización de diagramas de caja para la detección de posibles valores anómalos no resulta muy adecuada debido a la inconsistencia en la recogida de muestras. El diseño del muestreo contemplaba la recogida de cuatro muestras en cada depuradora durante el periodo de estudio. No obstante, en diversas ocasiones tan sólo se han recogido tres muestras, e incluso dos en alguna depuradora.

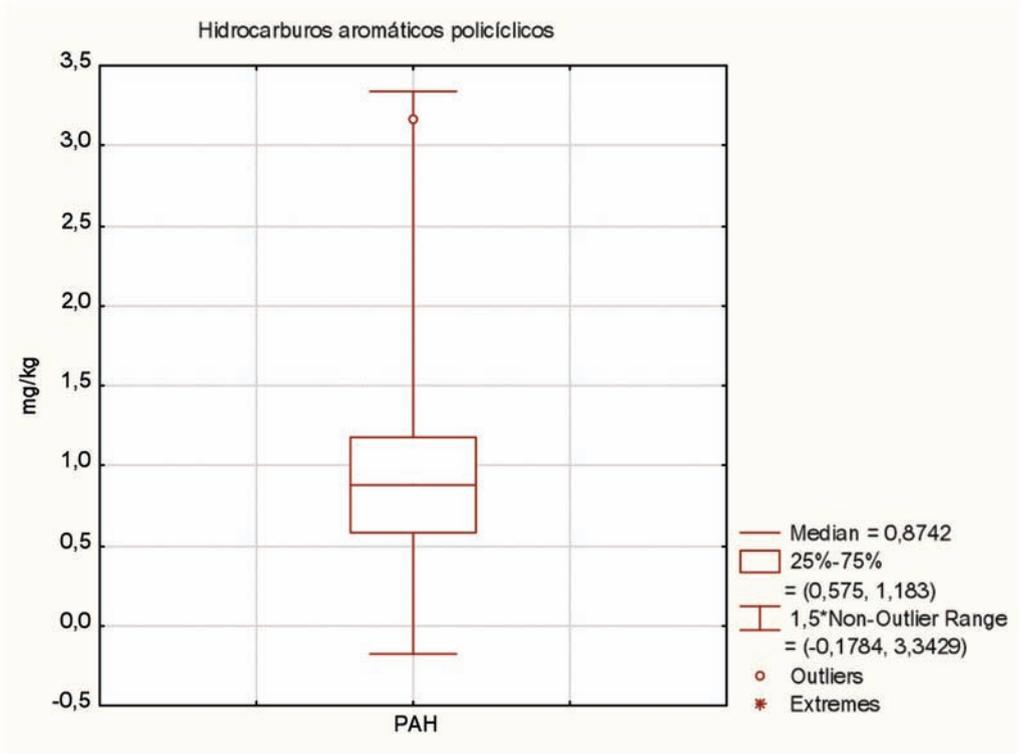
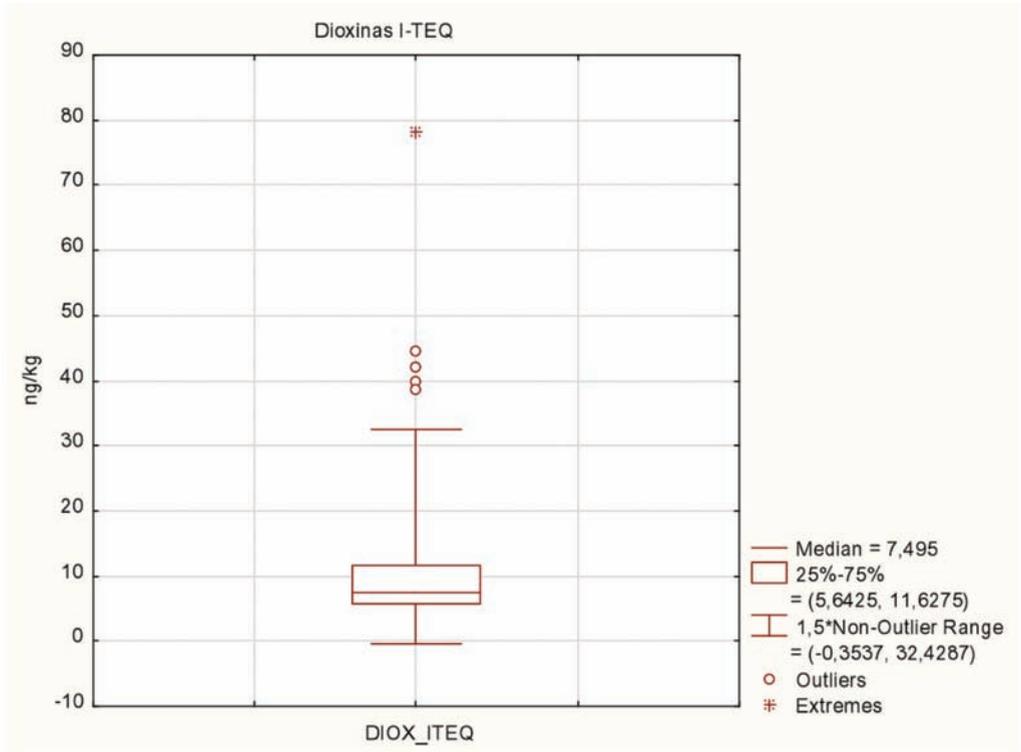
Por otra parte, los compuestos orgánicos bromados (PBDE) únicamente se han analizado en 34 de las 66 depuradoras en estudio, de manera que no existen datos para todas las comunidades autónomas (no se han medido compuestos bromados en las Islas Baleares y Canarias) y para las que sí existen no están igualmente representadas en la muestra (por ejemplo, Castilla y León, Galicia, País Vasco, Asturias, La Rioja y Navarra cuentan cada una con tres depuradoras en el presente estudio, pero mientras que en las tres primeras se han medido los compuestos bromados en dos de las tres depuradoras existentes, en las tres últimas tan sólo se han medido en una de las depuradoras).

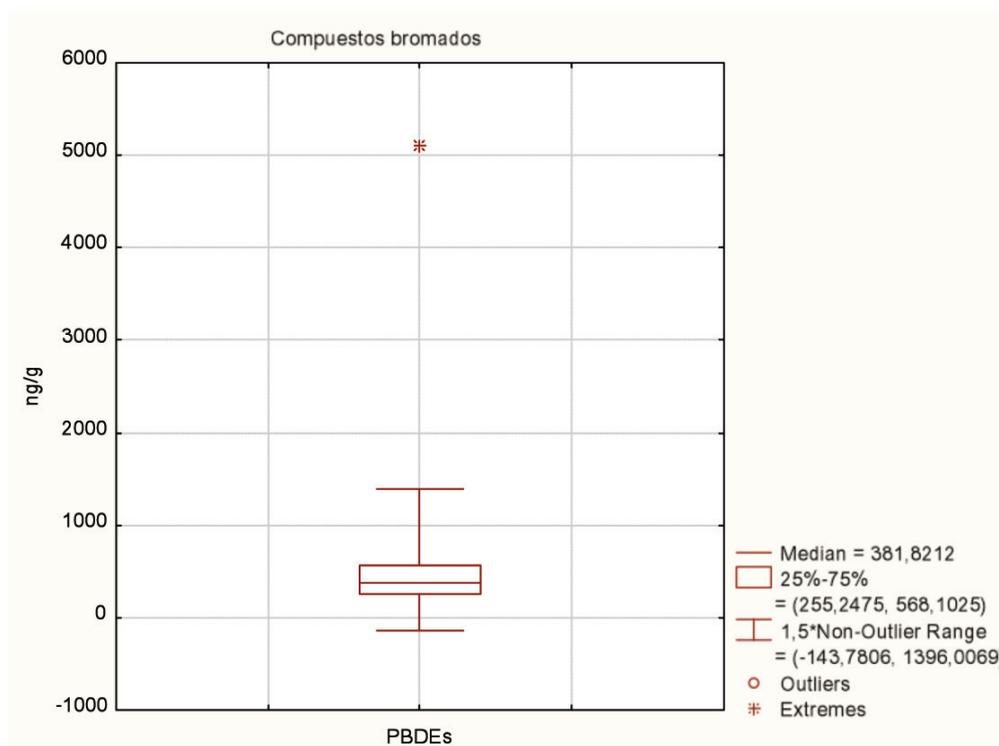
Por estos motivos, si bien los diagramas de caja obtenidos resultan útiles para el estudio de la dispersión de los valores en torno a la mediana y de la variabilidad de los mismos, se ha optado por no excluir ninguna depuradora del análisis estadístico basándose en la información mostrada por estos diagramas.











A pesar de ello conviene destacar los valores extremos que se presentan en cuanto al contenido en dioxinas I-TEQ en la depuradora 62 y para los compuestos bromados en la depuradora 21. En ambos casos las depuradoras reciben vertidos industriales que podrían ser la causa de estos valores.

2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Una vez realizado el proceso de control y depuración de los resultados analíticos es posible proceder al tratamiento estadístico de los mismos. Este tratamiento se ha centrado en la representación de los resultados obtenidos para cada parámetro en un histograma de frecuencias con el objeto de poder visualizar de forma rápida la distribución de los distintos parámetros en estudio. Al pie de cada histograma figuran los estadísticos descriptivos de la distribución: número de observaciones, media, desviación estándar, valor máximo y valor mínimo.

Asimismo, a modo de comparación, se ha superpuesto sobre el histograma la curva de la distribución normal. El hecho de comparar el histograma de frecuencias con la distribución normal persigue un doble objetivo:

- En primer lugar, el ajuste a una distribución normal posibilita el empleo de las técnicas estadísticas más habituales, aplicables únicamente a muestras y poblaciones normales.
- En segundo lugar, cuanto mejor se ajuste el histograma a una distribución normal, más apropiados serán la media y la desviación estándar de la muestra como estimadores de los valores reales de la población. Es decir, los estadísticos de caracterización de los lodos que se producen actualmente en las depuradoras españolas que refleja el presente estudio estarán más próximos a los estadísticos de características reales de estos lodos cuanto mejor se ajuste la distribución de cada parámetro a la curva normal.

Para comprobar el ajuste a la normalidad se ha utilizado el contraste de Shapiro-Wilk. Esta prueba utiliza la correlación entre los cuantiles de los datos observados frente a los cuantiles correspondientes a una normal para ensayar la hipótesis de que la distribución de las medias de cada depuradora para los distintos parámetros en estudio es normal. En el caso de que el estadístico W sea significativo, con un nivel de confianza del 95 % (es decir, si el estadístico obtenido es menor que el que figura en las tablas de la bibliografía), se rechaza la hipótesis de normalidad. Cuanto más se aleje el p -valor obtenido del valor tabulado, menos normal será la distribución.

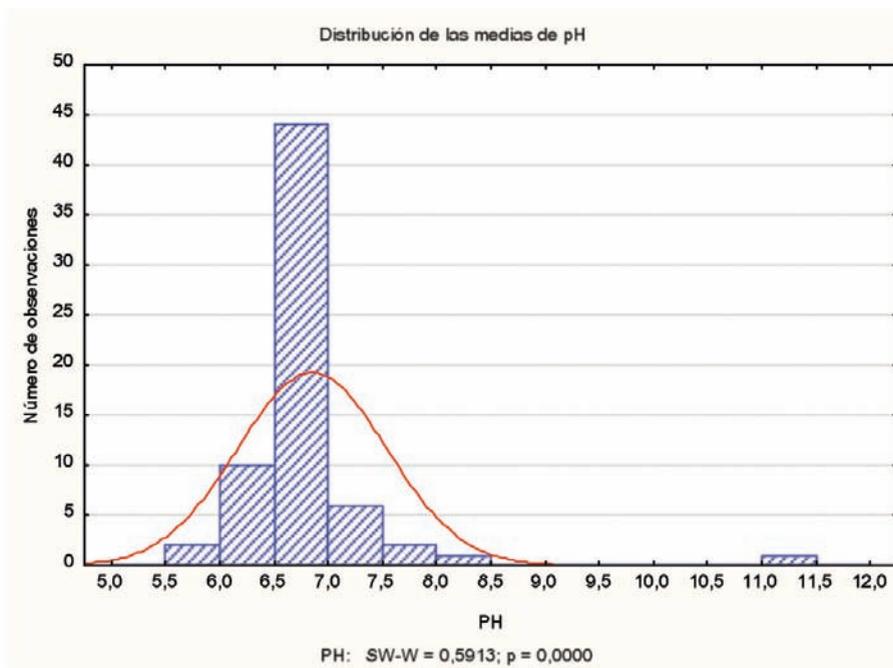
Por último, las líneas que aparecen en algunos de los histogramas corresponden a los límites legales establecidos para cada parámetro, tanto en el Real Decreto 1310/90, de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario (línea roja), como en la propuesta de Directiva sobre la aplicación de lodos al suelo (línea azul discontinua). En todo caso, y aunque no figuren en las gráficas, dichos límites legales figuran al pie de cada histograma.

A continuación se recogen los histogramas elaborados para los distintos parámetros estudiados. Los estadísticos descriptivos (media y desviación estándar) que aparecen al pie de cada histograma se expresan con una sola cifra significativa de acuerdo con los siguientes criterios:

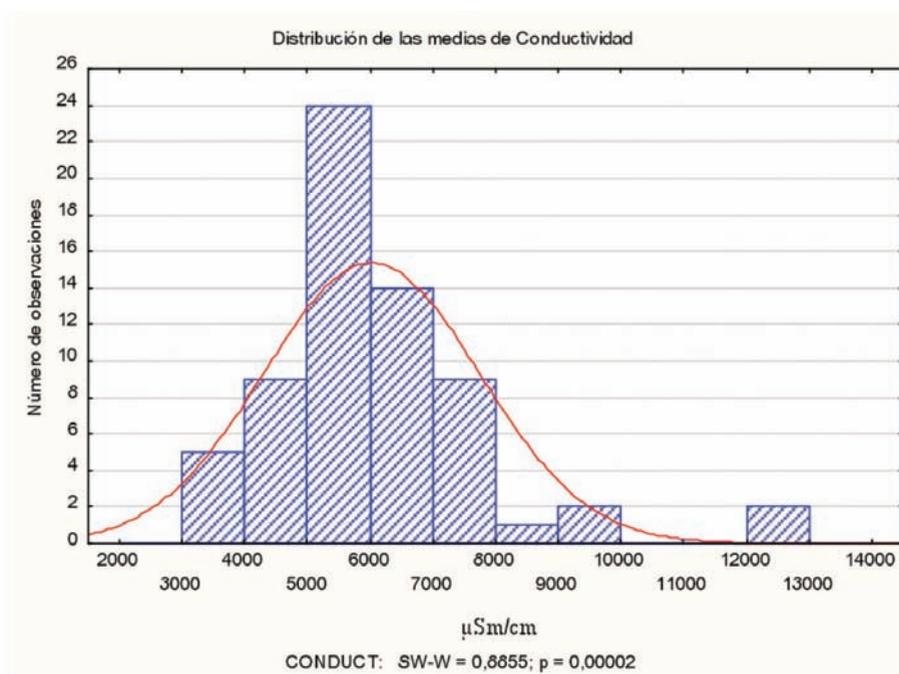
- Cuando el valor es inferior a la unidad se ha tomado la primera cifra significativa redondeando al alza si el siguiente decimal está comprendido en el intervalo [6-9] y manteniendo su valor si la siguiente cifra pertenece al intervalo [0-5].
- Para valores comprendidos en el intervalo [1-10] se ha mantenido el valor entero suprimiendo los decimales de acuerdo a la regla anterior.
- Para valores superiores a 10, tras redondear el número entero como en casos anteriores, se ha seleccionado el múltiplo de 5 más próximo a dicho valor.

Los valores máximo y mínimo (de los valores medios para cada depuradora) se expresan con el mismo número de cifras decimales que la desviación estándar, eliminando los decimales según se explica en el párrafo anterior. Se ha seguido este criterio por considerar que no tiene sentido que estos valores sean más precisos que la propia variabilidad de los descriptivos obtenidos.

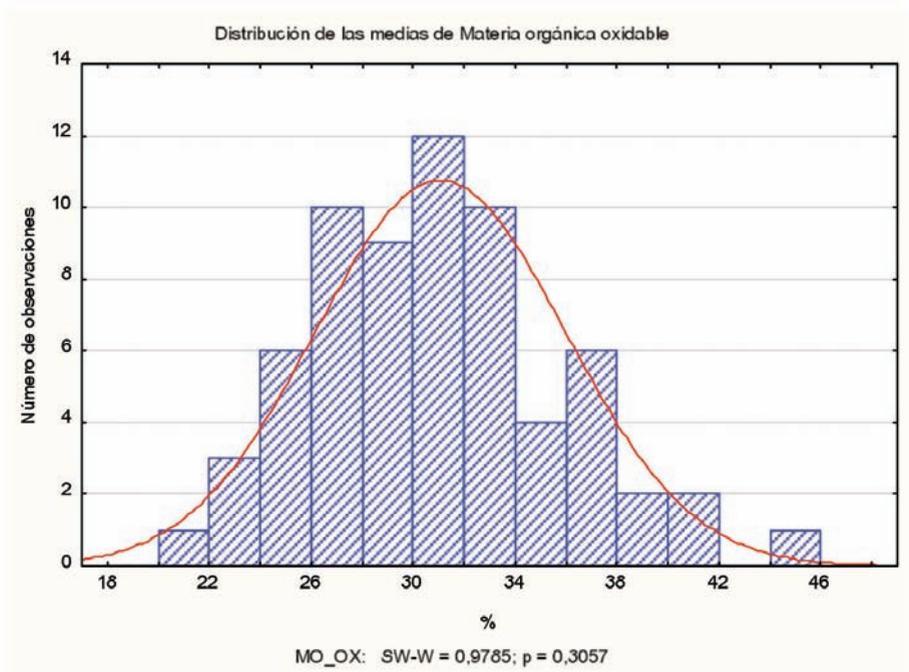
a) Parámetros agronómicos



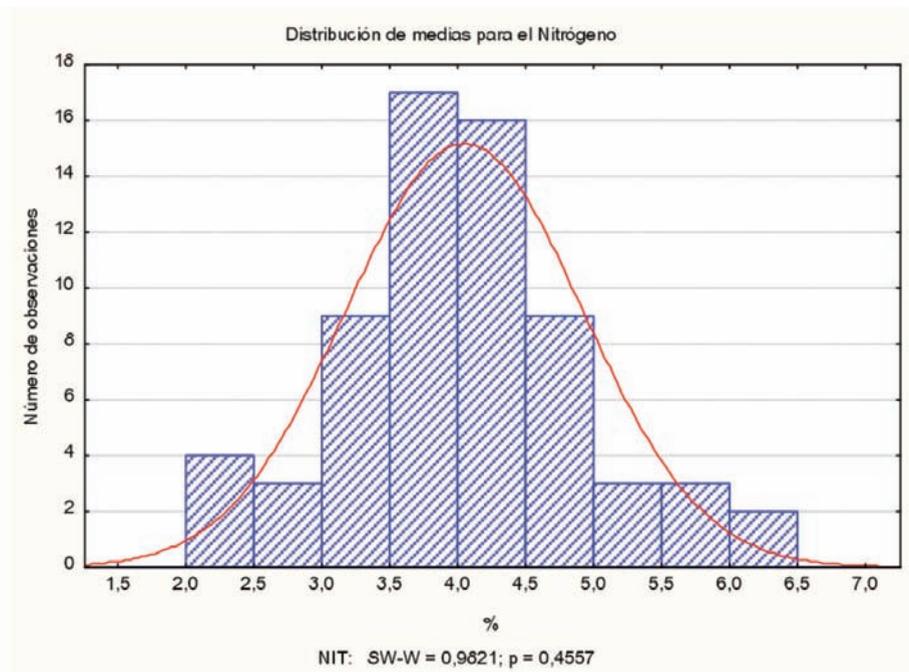
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	7	0,7	5,96	11,29



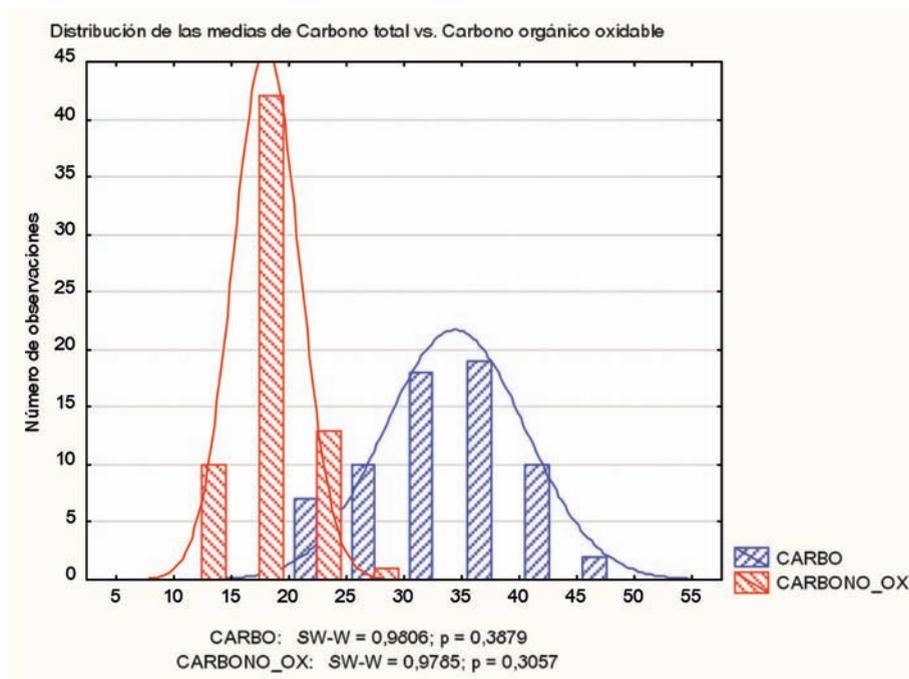
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	6000	1700	32.10	12615



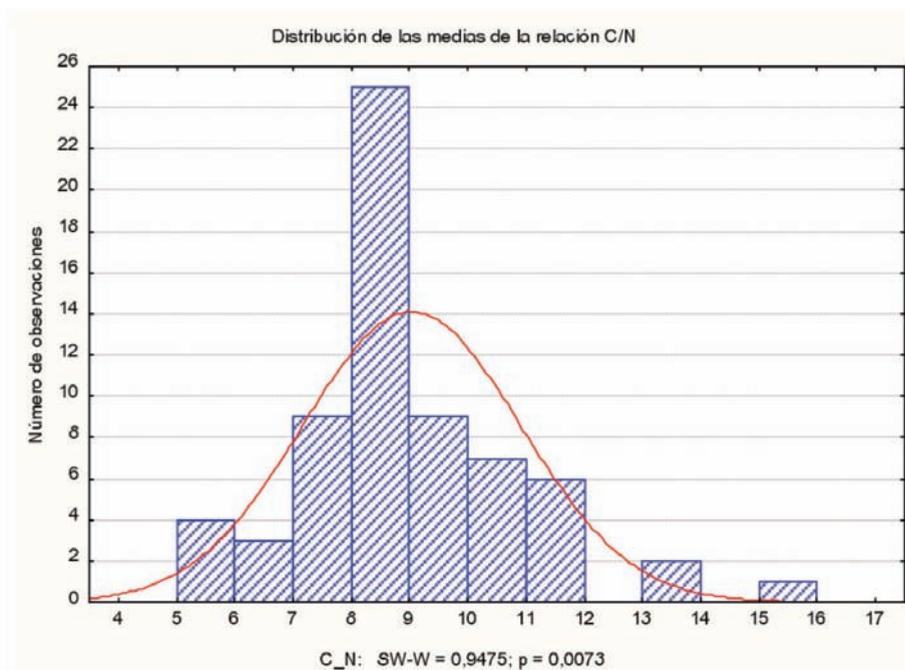
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	30	5	21,95	44,52



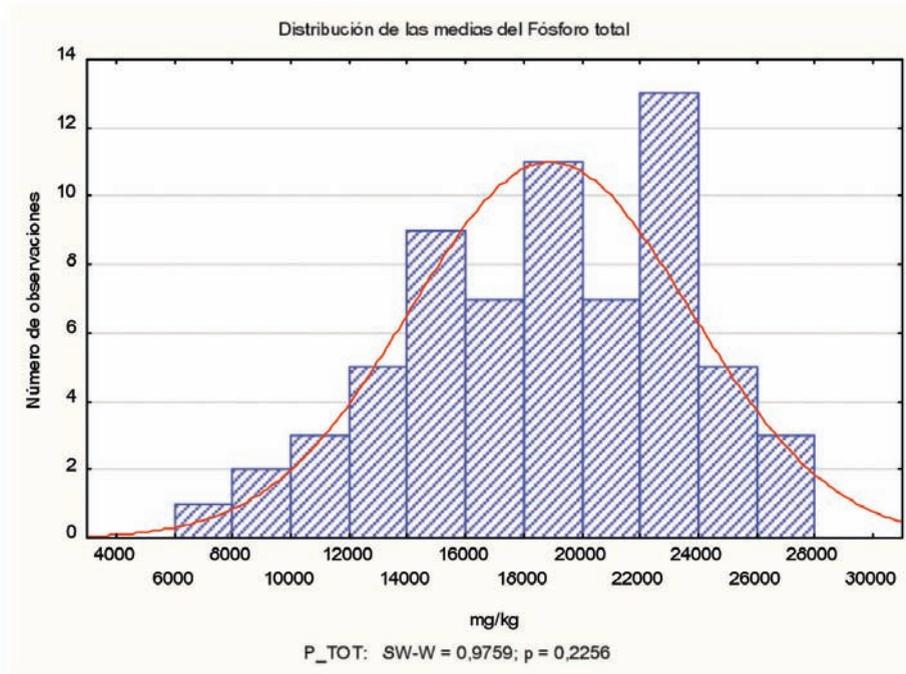
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	4	0,9	2,22	6,12



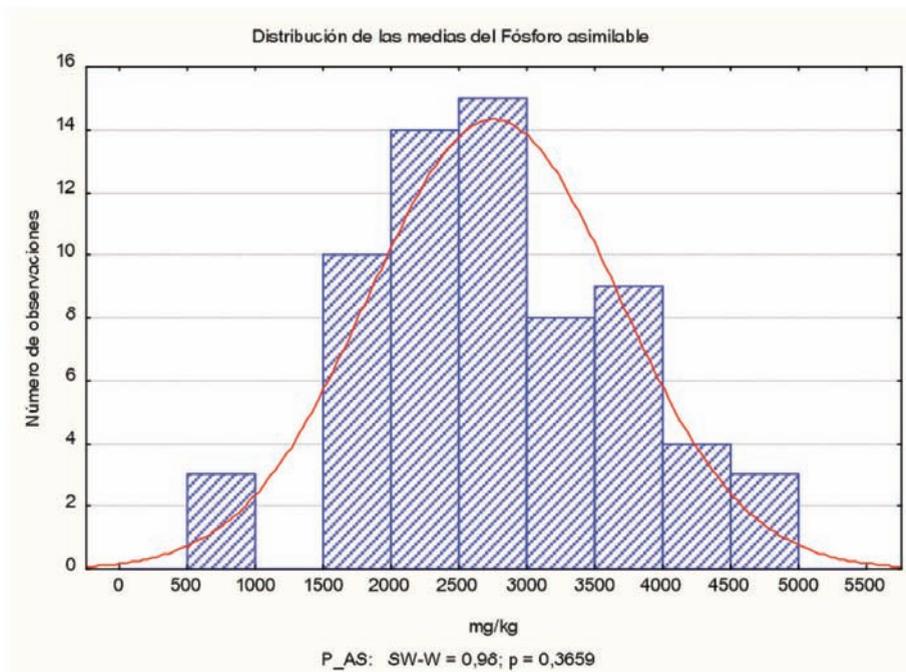
Variable	N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
C total	66	35	6	21,34	48,26
C orgánico oxidable	66	20	3	13,24	25,83



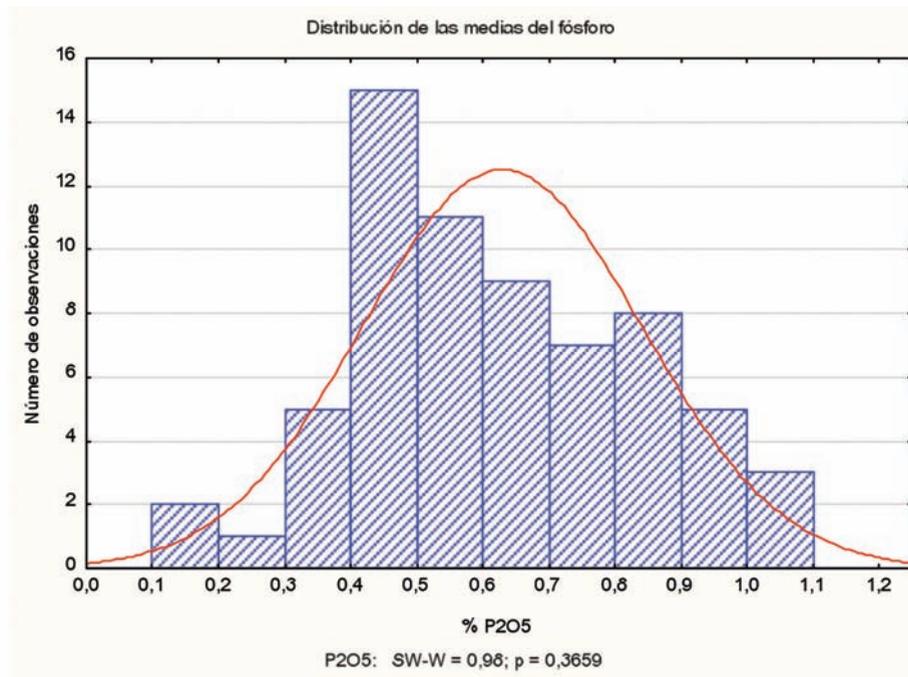
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	9	2	5,50	15,79



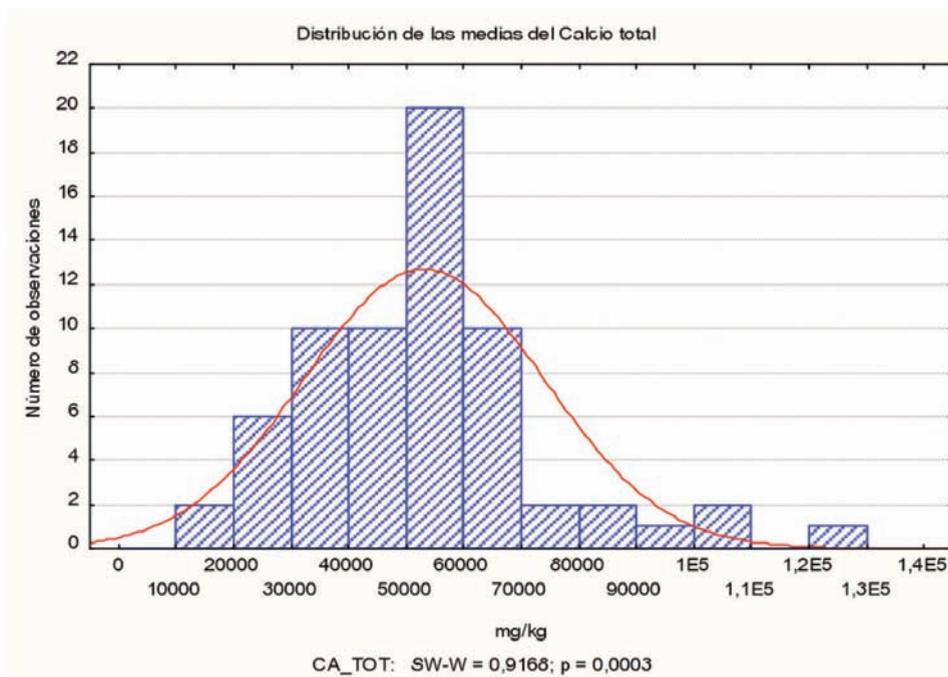
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	18830	4790	7717	27264



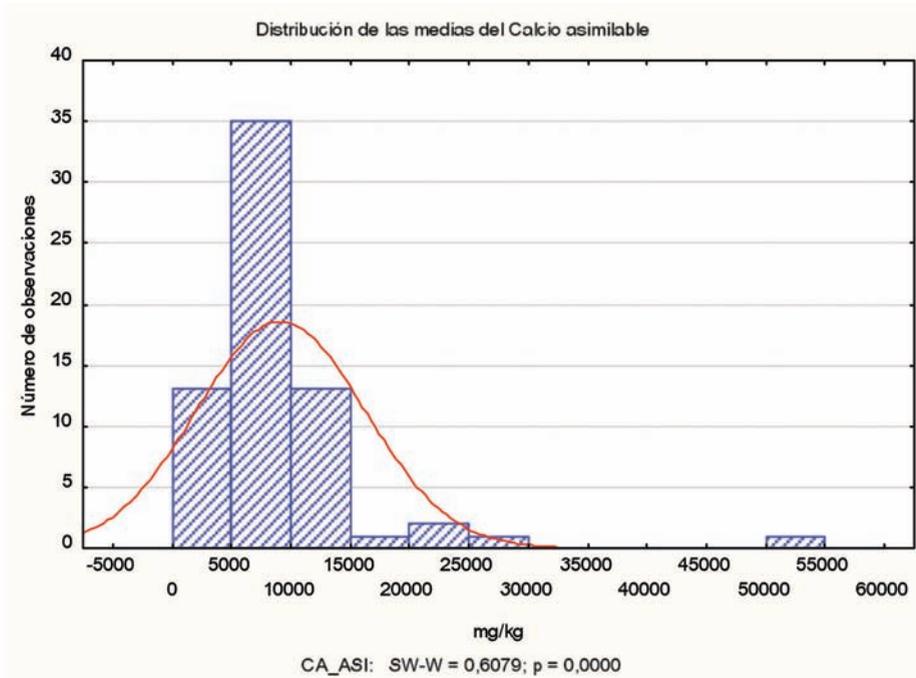
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	2735	920	774	4675



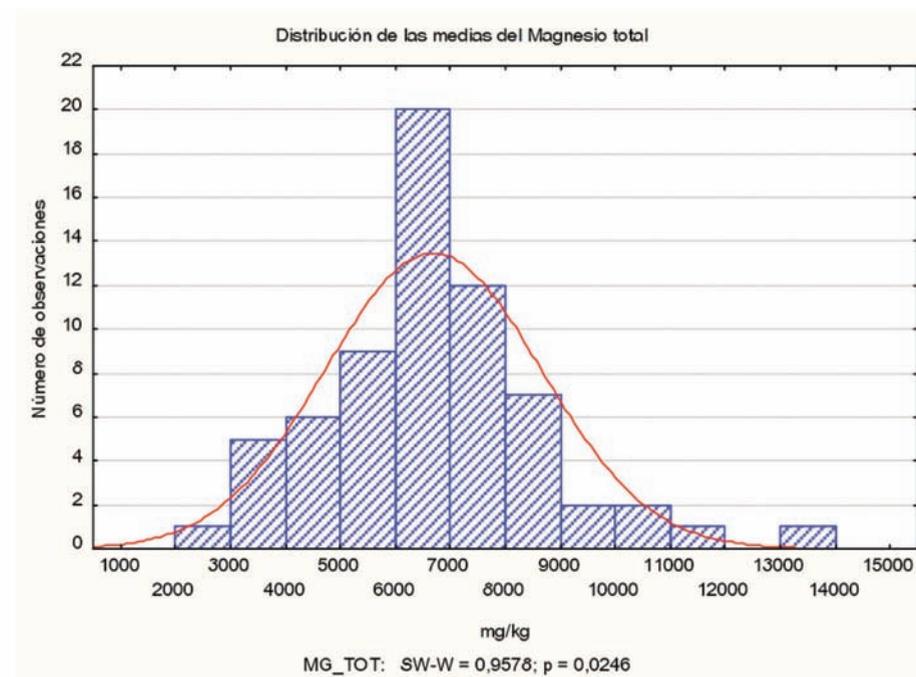
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	0,6	0,2	0,18	1,07



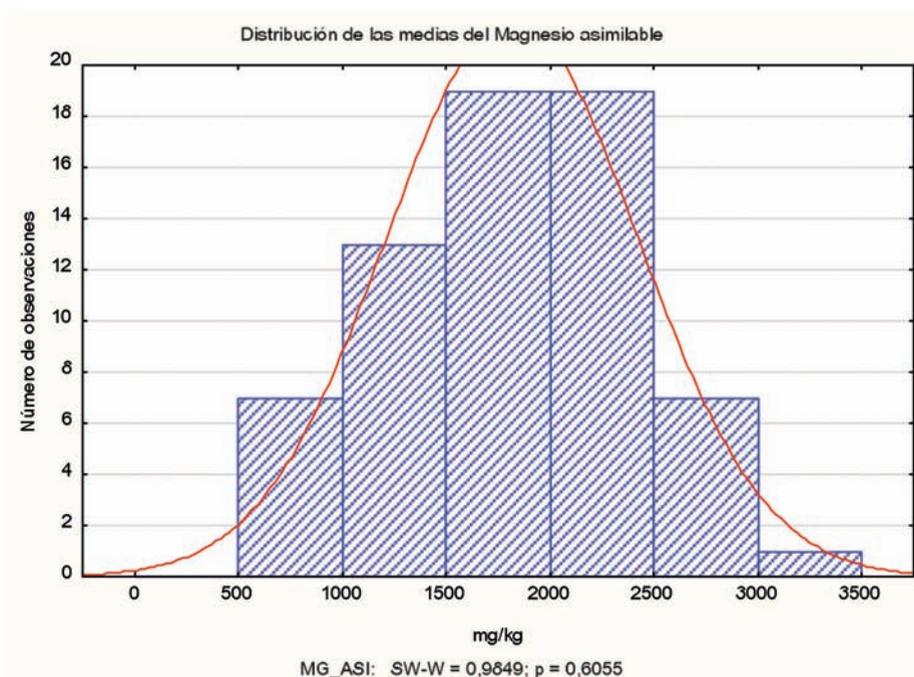
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	52805	20765	18616	128379



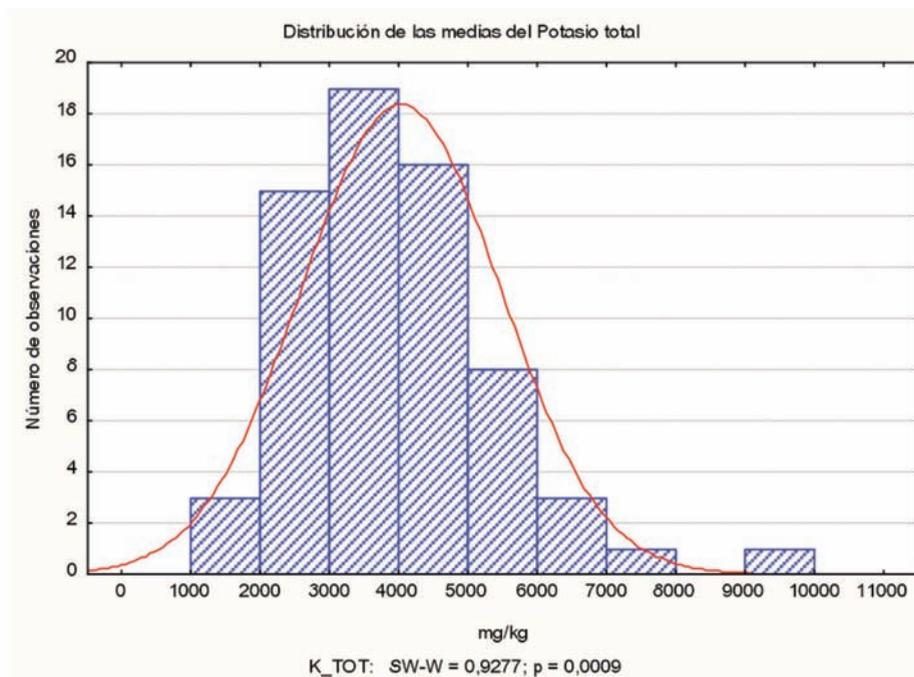
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	9060	7085	3027	51413



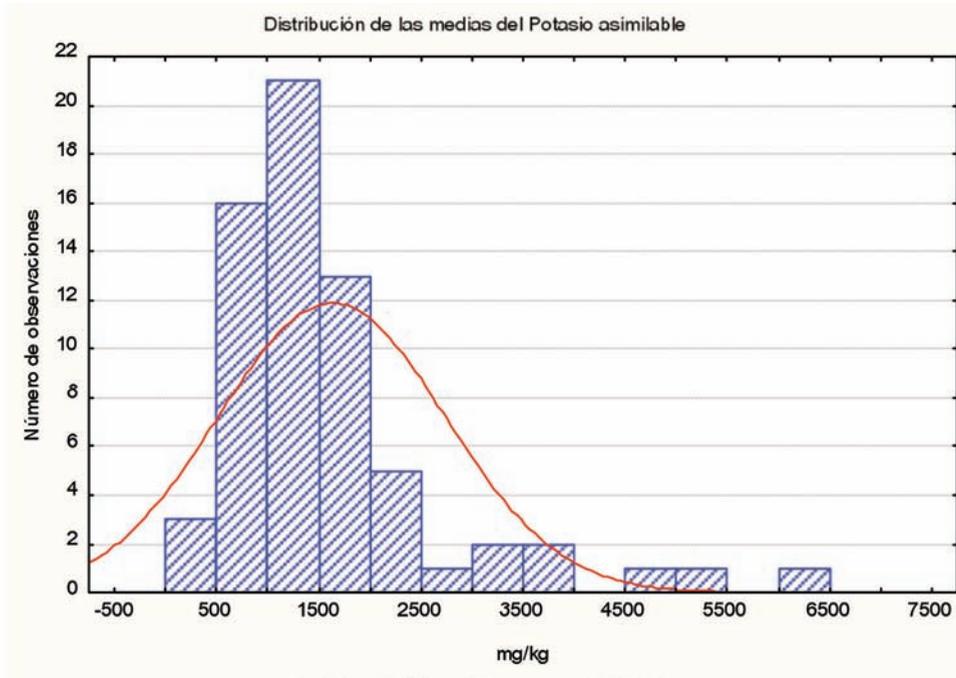
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	6650	1955	2851	13341



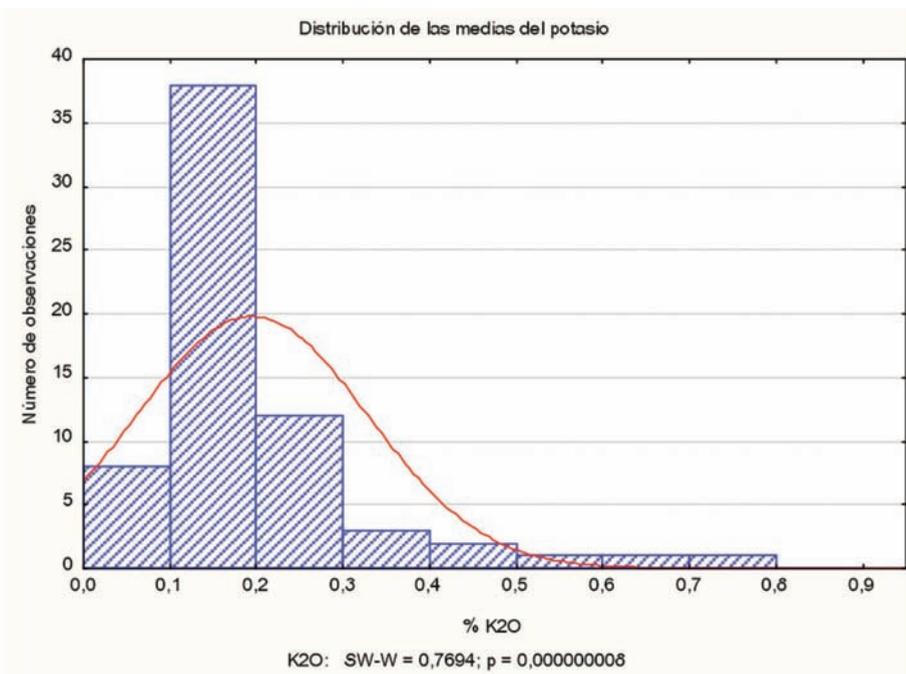
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	1810	605	586	3203



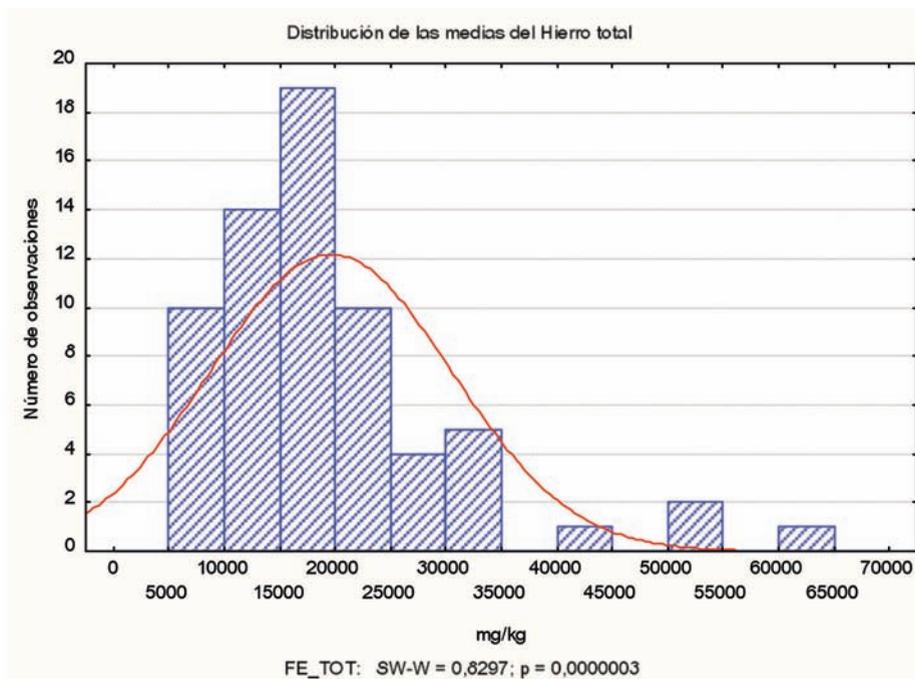
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	4000	1435	1560	9933



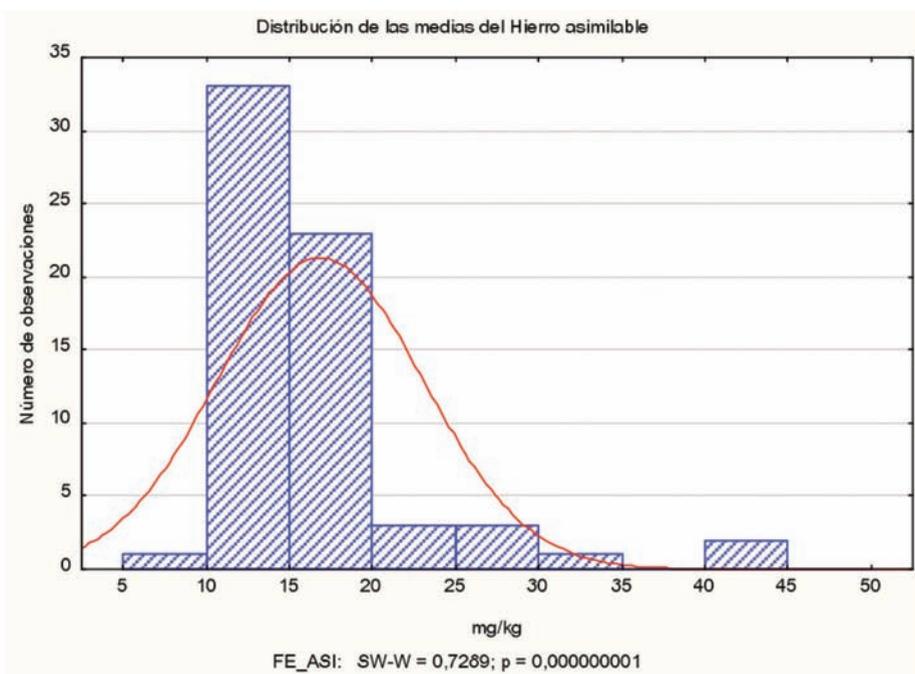
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	1615	1110	427	6418



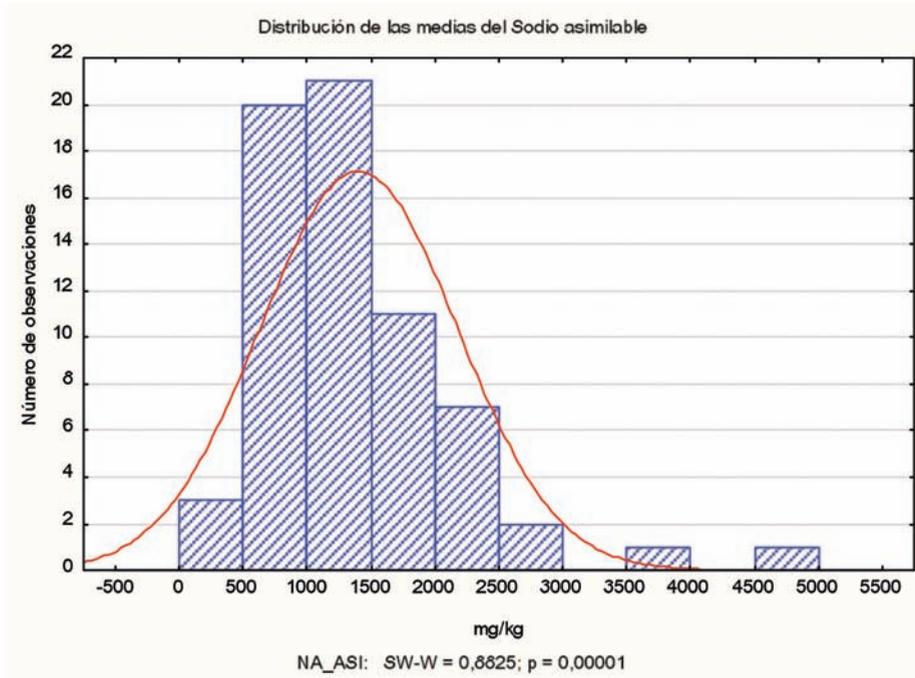
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	0,2	0,1	0,05	0,77



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	19520	10810	5646	61005



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	15	6	9	43



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	1390	770	236	4658

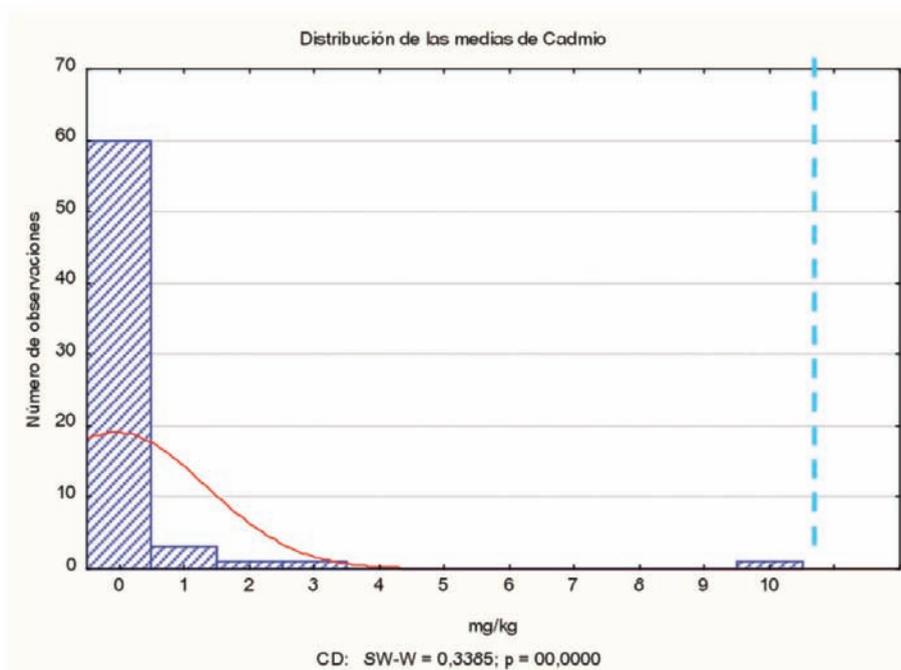
En el caso de los parámetros agronómicos, se observa un buen ajuste a la normalidad en la mayoría de los parámetros. En algunos casos existen valores elevados que impiden el ajuste a la curva normal (como en el pH o el calcio asimilable). Por tanto, en general, los estadísticos descriptivos calculados serán buenos estimadores de los valores poblacionales reales.

Parámetro	SW-W tabulado (n=50)	Aceptación Ho
pH		RECHAZO
Conductividad		RECHAZO
M.O oxidable		ACEPTO
Nitrógeno		ACEPTO
C total		ACEPTO
C oxidable		ACEPTO
Relación C/N		ACEPTO
P total, asimilable y % P2O5	0,947	ACEPTO
Ca total		ACEPTO
Ca asimilable		RECHAZO
Mg total y asimilable		ACEPTO
K total, asimilable y % K2O		RECHAZO
Fe total y asimilable		RECHAZO
Na asimilable		RECHAZO

b) Metales pesados

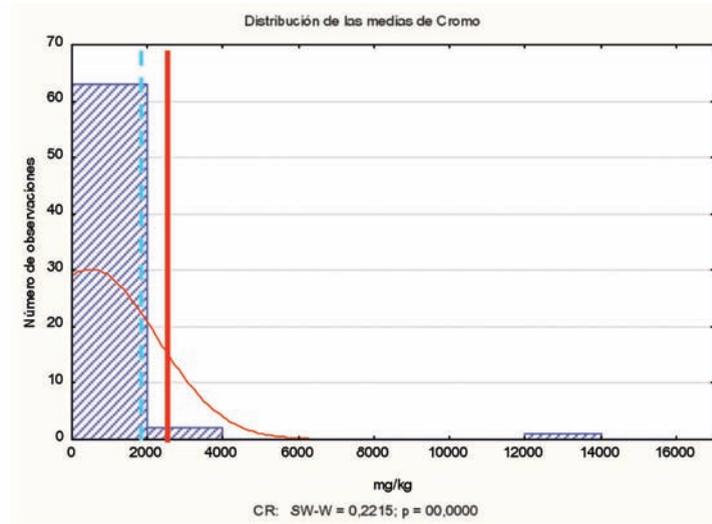
Tal y como se mencionaba al inicio de este apartado las líneas verticales que aparecen en los histogramas corresponden a los límites legales establecidos para cada parámetro en el Real Decreto 1310/90 (línea roja) y en la propuesta de Directiva sobre la aplicación de lodos al suelo, de fecha 30 de abril de 2003 (línea azul discontinua). En el capítulo 4 del presente informe, se recogen los límites legales establecidos en ambas normativas.

En el caso de los límites establecidos por el Real Decreto 1310/90 aparecen con una línea continua roja los correspondientes a la aplicación de lodos con $\text{pH} > 7$ a los suelos. Los límites establecidos para la aplicación de lodos con $\text{pH} < 7$, en aquellos casos en que son diferentes a los que figuran en la propuesta de Directiva anteriormente mencionada (cadmio y mercurio), no figuran en los histogramas por salirse del rango de valores representado en éstos.



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	0,5	1,4	< L.D	10,25
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003		RD 1310 / 90	
			pH <7	pH >7
		10	20	40

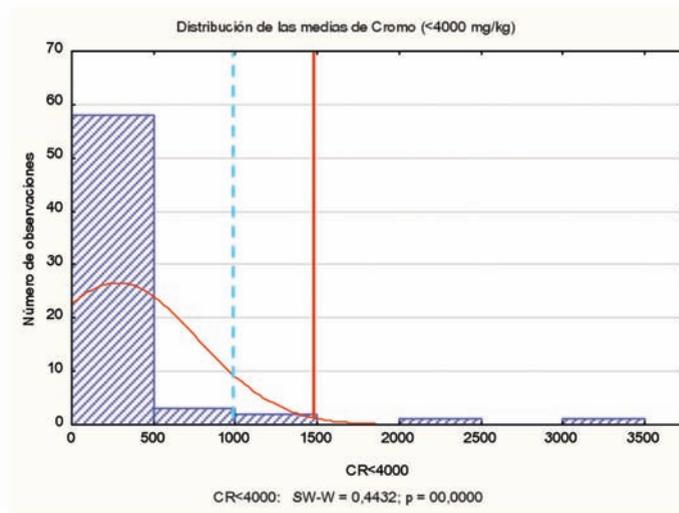
Conviene aclarar en este caso que la gran mayoría de las depuradoras presentan contenidos de cadmio inferiores al límite de detección (No detectado). A estos valores se les ha asignado para el análisis estadístico un valor de 0 mg/kg m.s. Por este motivo los estadísticos que figuran en la tabla no son representativos de los contenidos de cadmio en los lodos.



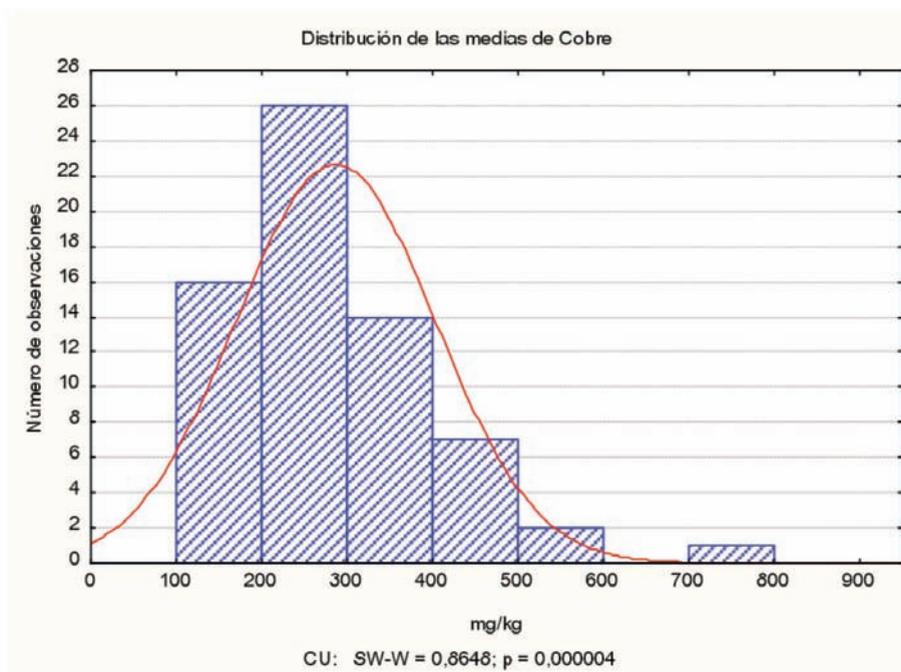
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	485	1745	55	13891
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
			pH <7	pH >7
	1000	1000	1500	

Los límites legales anteriormente reflejados se han establecido para el cromo total. Para el cromo (VI) la propuesta de Directiva 30/04/2003 establece un límite de 10 mg /kg m.s.

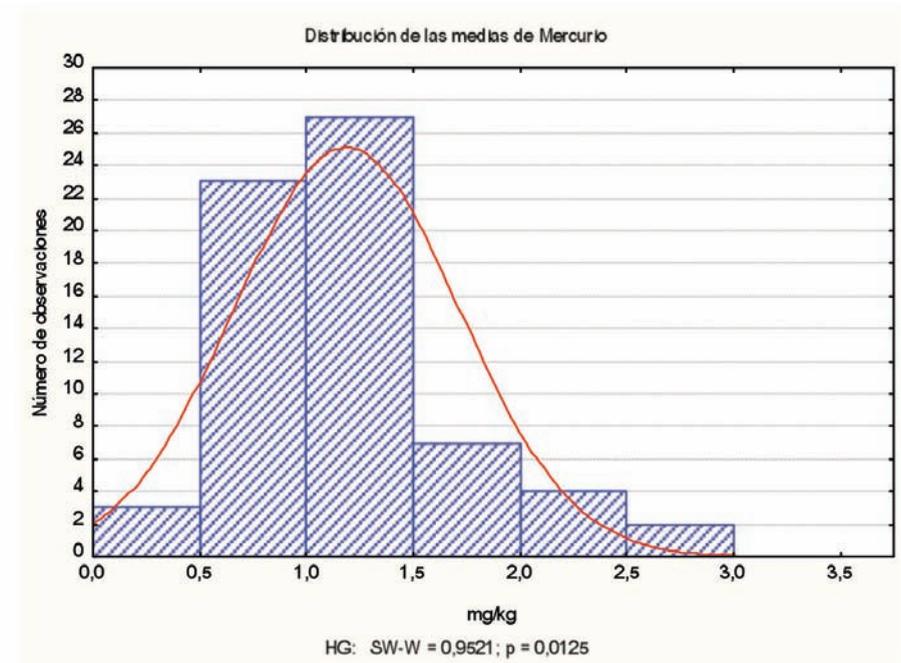
Para estudiar con más detalle la distribución de las muestras de cromo con concentraciones inferiores a 2000 mg/kg se ha elaborado un histograma eliminando la muestra CV5 37 cuya concentración es anormalmente elevada. La nueva distribución de medias se refleja a continuación:



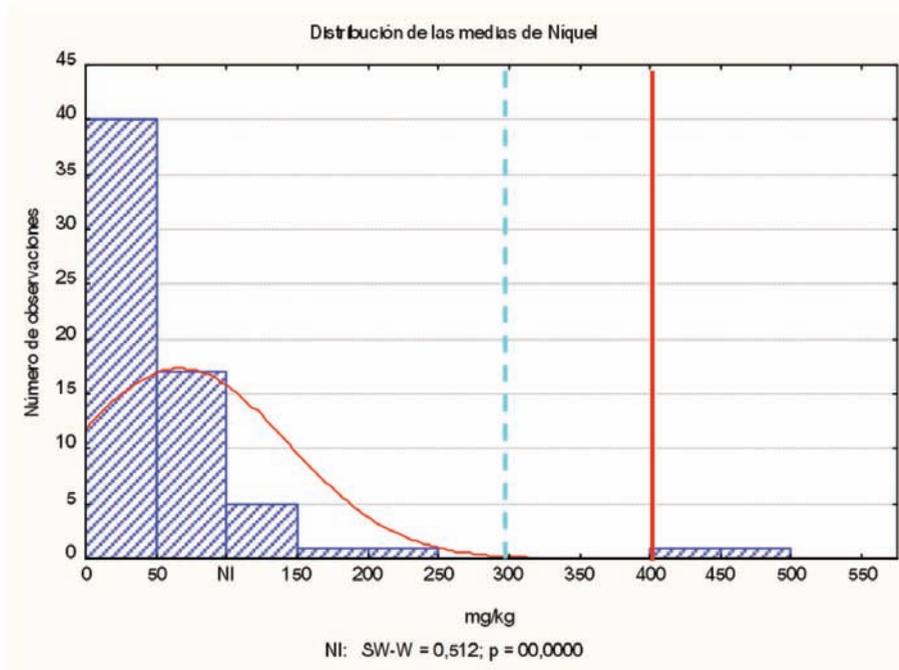
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
65	280	490	55	3030
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
			pH <7	pH >7
	1000	1000	1500	



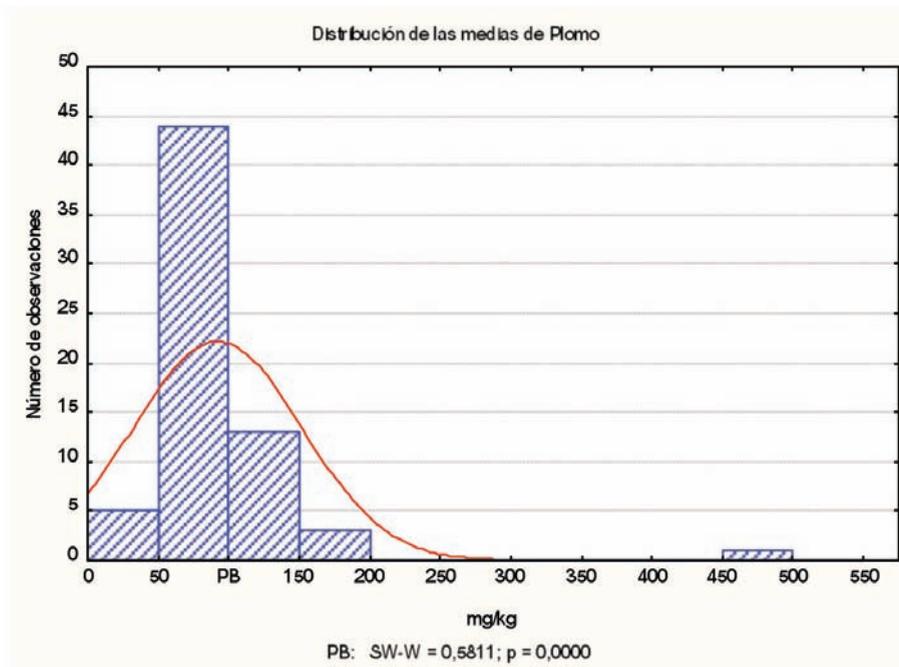
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	285	115	127	785
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
			pH <7	pH >7
		1000	1000	1750



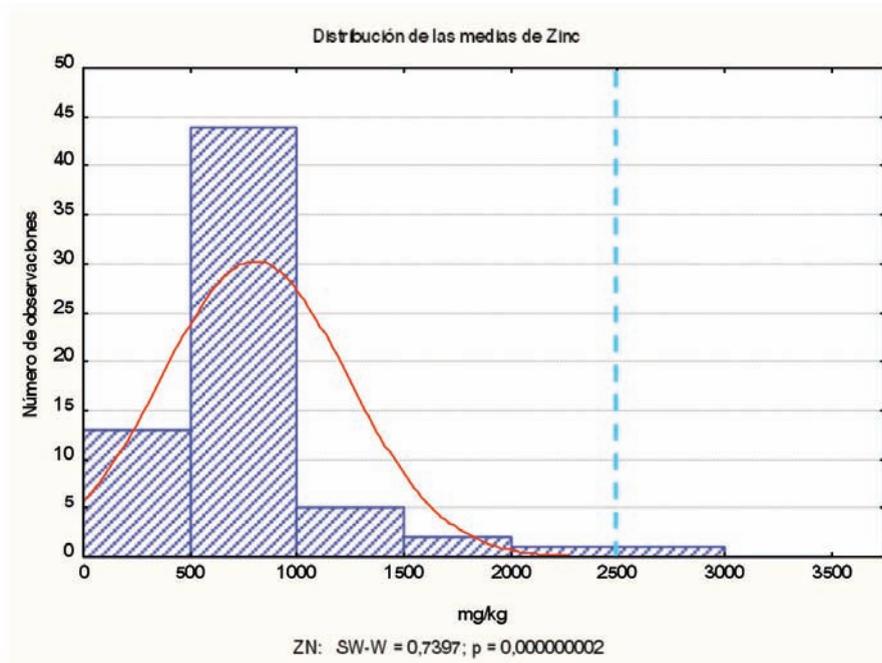
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	1,2	0,5	0,2	2,8
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
			pH <7	pH >7
		10	16	25



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	65	75	22	469
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
		pH <7	pH >7	
	300	300	400	



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	90	60	26	488
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
		pH <7	pH >7	
	750	750	1200	



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	800	435	250	2923
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)	Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	RD 1310 / 90		
		pH <7	pH >7	
	2500	2500	4000	

Puede observarse que el ajuste a la normalidad es peor que en el caso de los parámetros agronómicos debido a la existencia de valores anómalos y extremos que distorsionan la curva. Por este motivo, los estadísticos calculados para los metales pesados serán peores estimadores de los valores reales poblacionales que los calculados para los parámetros agronómicos.

Parámetro	SW-W tabulado (n=50)	Aceptación Ho
Cadmio		RECHAZO
Cromo		RECHAZO
Cobre		RECHAZO
Mercurio	0,947	ACEPTO
Níquel		RECHAZO
Plomo		RECHAZO
Zinc		RECHAZO

Para solucionar este problema, se han calculado los estimadores no paramétricos equivalentes: la mediana y el recorrido intercuartílico. Estos estimadores son bastante más robustos que los anteriores; es decir, no cambian excesivamente al tomar otra muestra de datos, por lo que son mejores estimadores de los correspondientes parámetros poblacionales. La siguiente tabla muestra los estimadores no paramétricos calculados en comparación con sus estimadores paramétricos equivalentes. Todos los valores se expresan siguiendo los criterios de redondeo expuestos anteriormente.

Compuesto	Mediana (mg/kg ms)	R. intercuartílico (mg/kg ms)	Media (mg/kg ms)	Desv. estándar (mg/kg ms)
Cadmio	0	0,4	0,5	1,4
Cromo	135	135	485	1745
Cobre	250	135	285	115
Mercurio	1	0,6	1,2	0,5
Níquel	40	40	65	75
Plomo	80	40	90	60
Zinc	710	340	800	435

Por otra parte, se observa que la mayor parte de las depuradoras cumplen con los límites legales establecidos en normativa existente, dándose los mayores incumplimientos para el cromo.

C) Compuestos orgánicos

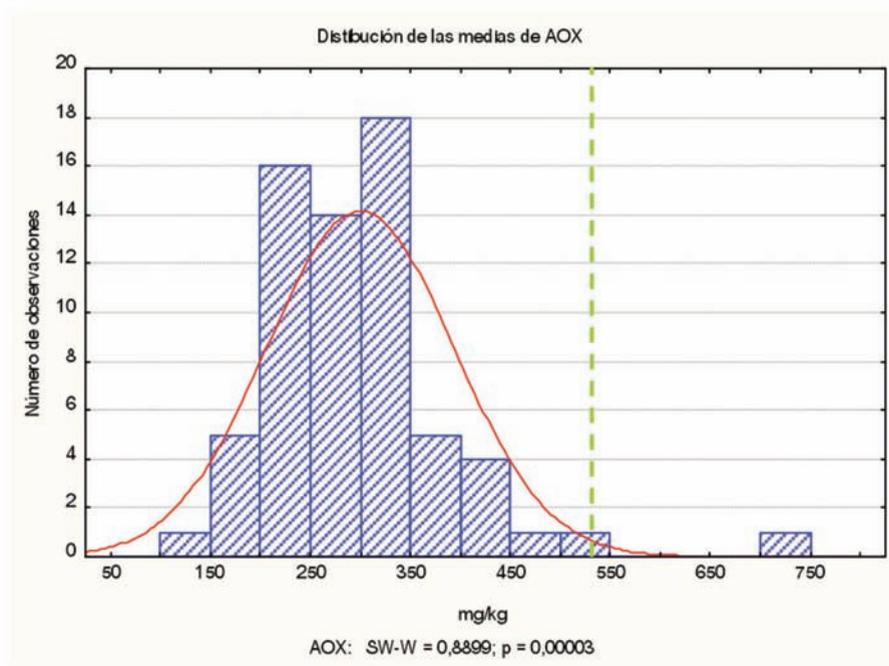
Antes de exponer los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos orgánicos es preciso aclarar que, a diferencia de los parámetros anteriores, los compuestos orgánicos tan sólo se han analizado cuatro veces durante todo el periodo de muestreo. Por otra parte, los compuestos bromados (PBDE) únicamente se han medido en 34 de las 66 depuradoras incluidas en el estudio.

Esta escasez de datos, unida a la gran variabilidad que presentan los mismos, va a condicionar el análisis estadístico que se lleve a cabo, ya que los estadísticos descriptivos obtenidos pueden no ser representativos de los valores poblacionales reales. Este hecho deberá ser tenido en cuenta a la hora de utilizar los resultados obtenidos para la caracterización de los lodos de depuradora generados en España.

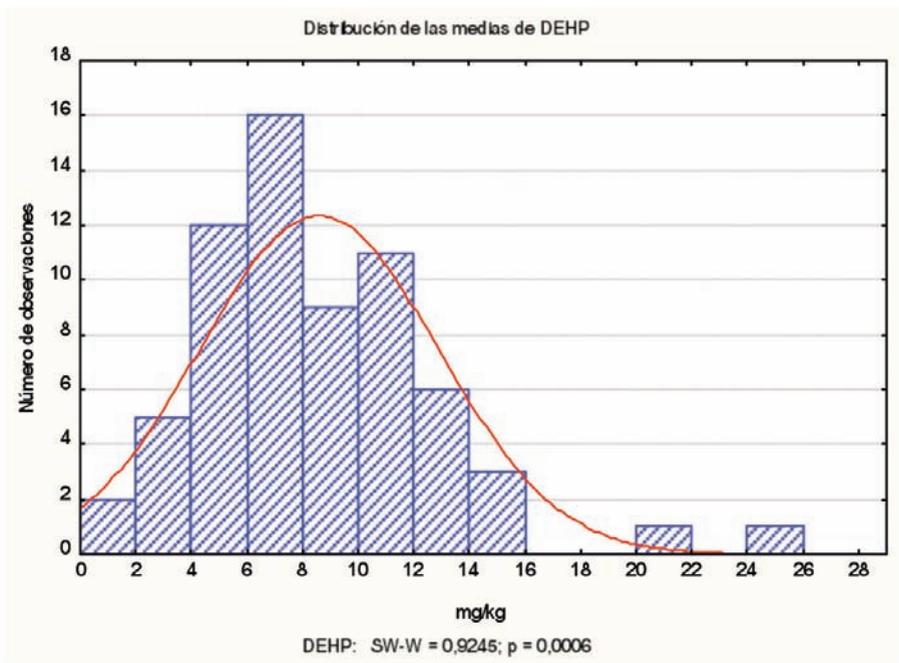
A continuación se recogen los histogramas obtenidos para cada grupo de compuestos orgánicos. Análogamente a los parámetros agronómicos y los metales pesados, cada depuradora viene representada en el histograma por la media de las cuatro determinaciones analíticas realizadas durante el periodo de muestreo. La superposición de la curva de la distribución normal en el histograma ilustra cómo, en muchos casos la variabilidad de los datos impide un buen ajuste a la normalidad, con la consiguiente falta de representatividad de los estadísticos descriptivos obtenidos.

Por último, al pie de cada histograma figuran los estadísticos descriptivos de la distribución: media, desviación estándar, valor máximo y valor mínimo. Estos valores se han redondeado siguiendo los criterios detallados al principio de este capítulo. Asimismo, en aquellos casos en que existen valores límites establecidos en la legislación, éstos aparecen representados en las gráficas y se recogen también al pie del histograma.

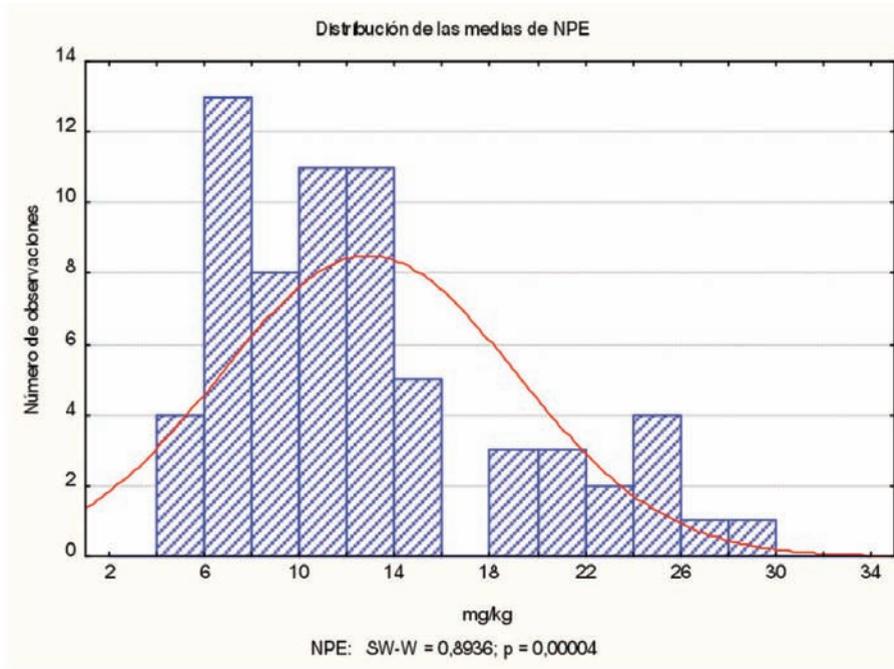
Ante la falta de legislación, nacional y comunitaria, aprobada en donde se establezcan límites sobre el contenido de compuestos orgánicos en lodos, se han utilizado a modo orientativo los límites propuestos en dos propuestas de normativa comunitaria sobre lodos de depuradora. En concreto, se ha representado con una línea discontinua verde el límite propuesto por el «Working Document on Sludge (3rd Draft)» y con una línea discontinua azul el límite marcado por la propuesta de Directiva 20/04/2003 sobre la aplicación de lodos a los suelos.



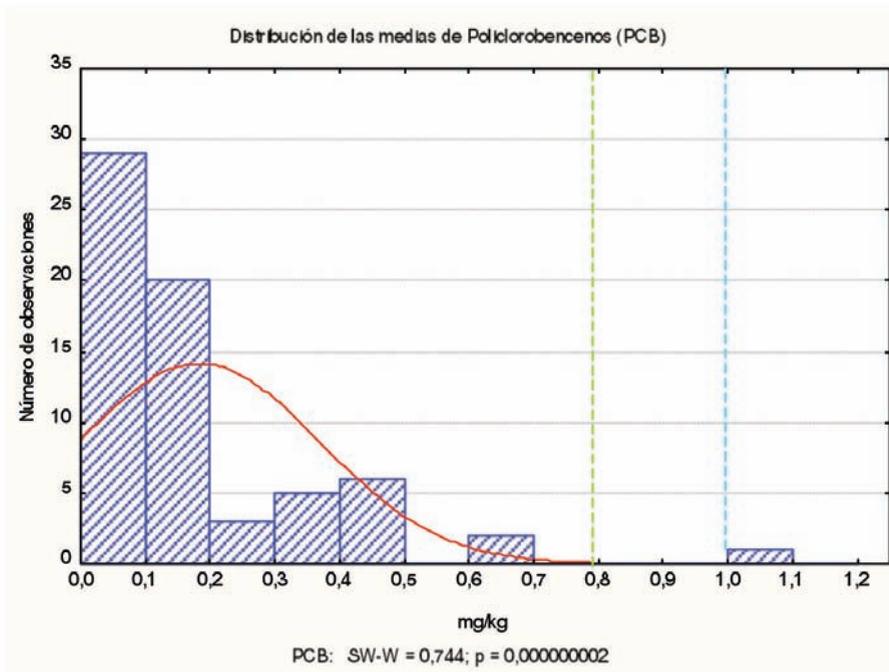
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	300	85	124	718
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		-/-	500	



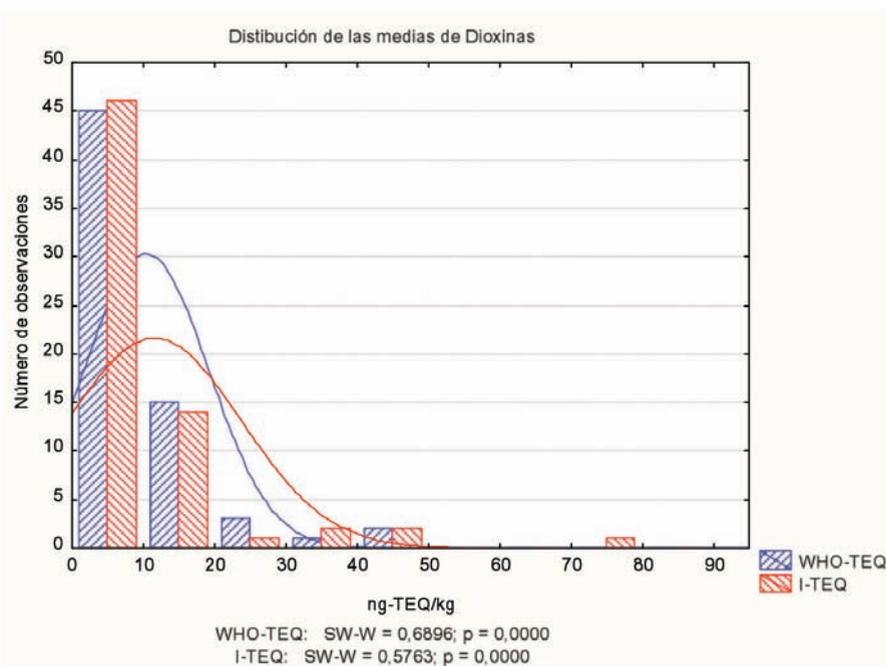
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	9	4	2	25
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		-/-	100	



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	15	6	5	30
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		450	50	



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	0,2	0,2	0,02	1,08
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		0,8	0,8	

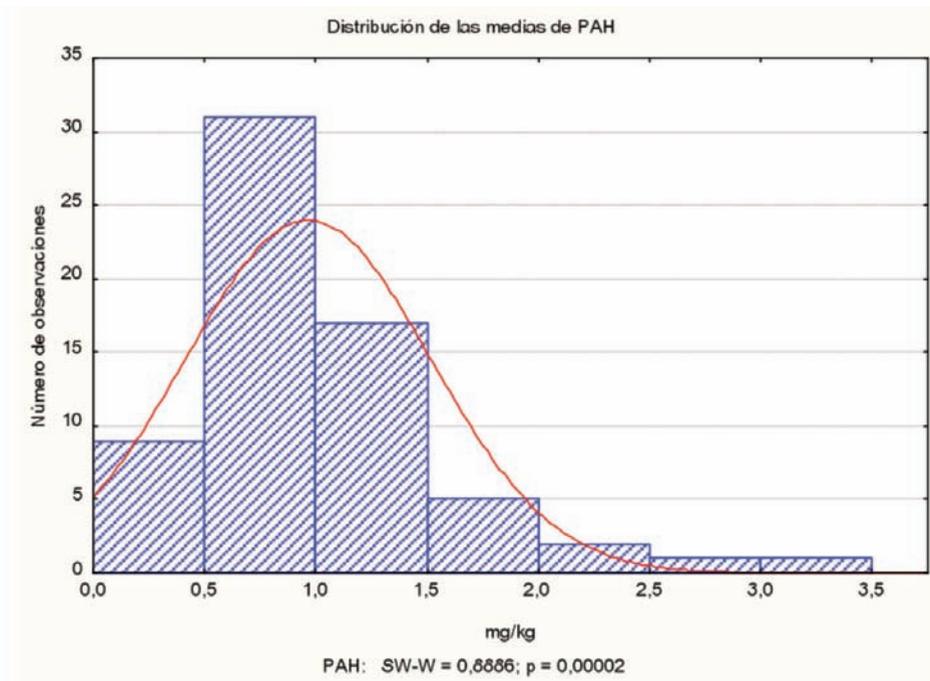


	N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
Dioxinas WHO-TEQ	66	10	9	2	48
Dioxinas I-TEQ	66	10	10	2	78
LÍMITE LEGAL (ng ITEQ/kg m.s)	Propuesta Directiva		Working Document on		
	30 / 04 / 2003		Sludge 3 rd Draft		
		100		100	

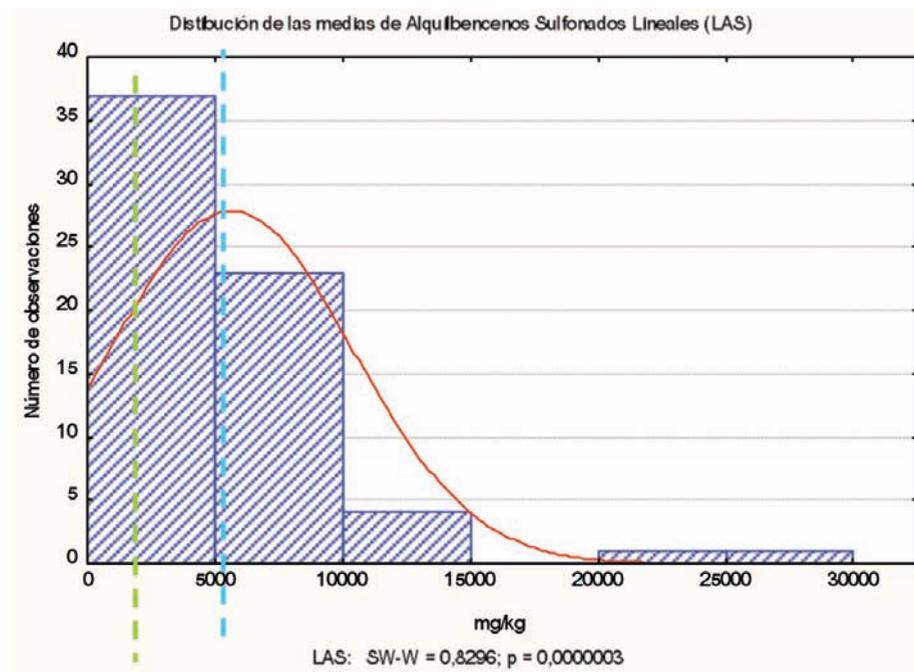
Para expresar la concentración de las Dioxinas se ha utilizado el concepto de «Equivalentes Tóxicos Internacionales» (I-TEQ) basado en el riesgo toxicológico de estos compuestos. Según este concepto, para calcular el equivalente tóxico total (TEQ) de una mezcla de dioxinas y furanos se multiplica la concentración de cada compuesto tóxico por su Factor de Equivalencia Tóxica (TEF) y se suman los valores resultantes. Existen dos escalas de factores de equivalencia tóxica para el cálculo del TEQ:

- I-TEQ notación creada inicialmente por la OTAN en 1989, posteriormente ampliada y revisada. Se utiliza por lo general para matrices de naturaleza abiótica (residuos, suelo, agua, etc.).
- WHO-TEQ: notación más reciente revisada por la Organización Mundial de la Salud al modificar los valores de los TEF. Suele usarse en matrices de naturaleza biótica (alimentos, animales, humanos, etc.), aunque se está empezando a utilizar para todo tipo de muestras.

Debido a la utilización de diferentes factores de equivalencia tóxica, el TEQ resultante es, de media, un 10% mayor cuando se emplean los I-TEQ en lugar de los WHO-TEQ. Así pues, es imprescindible especificar las unidades en que se expresan estos compuestos para conocer qué TEF se ha utilizado. En este trabajo figuran los resultados en ambos TEQ.

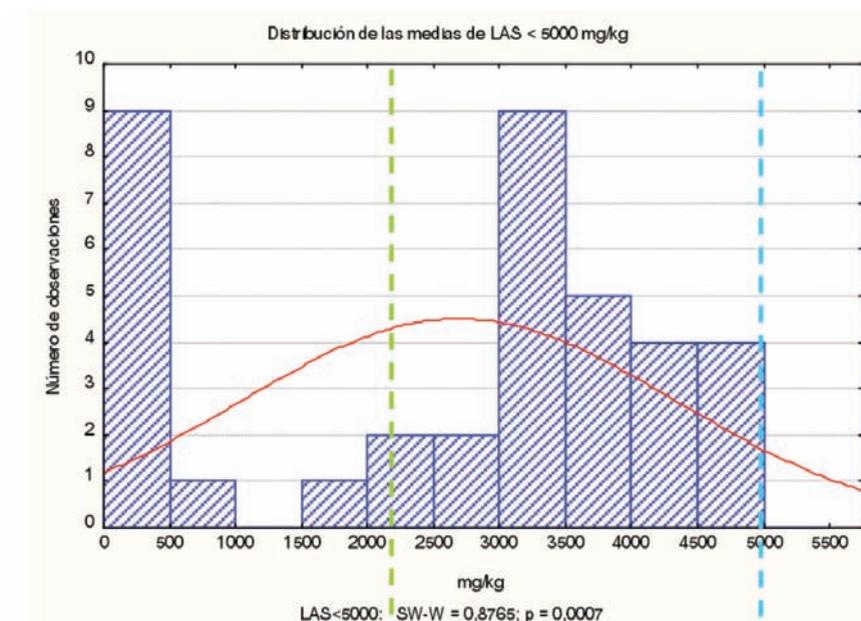


N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	1	0,5	0,2	3,2
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		6	6	

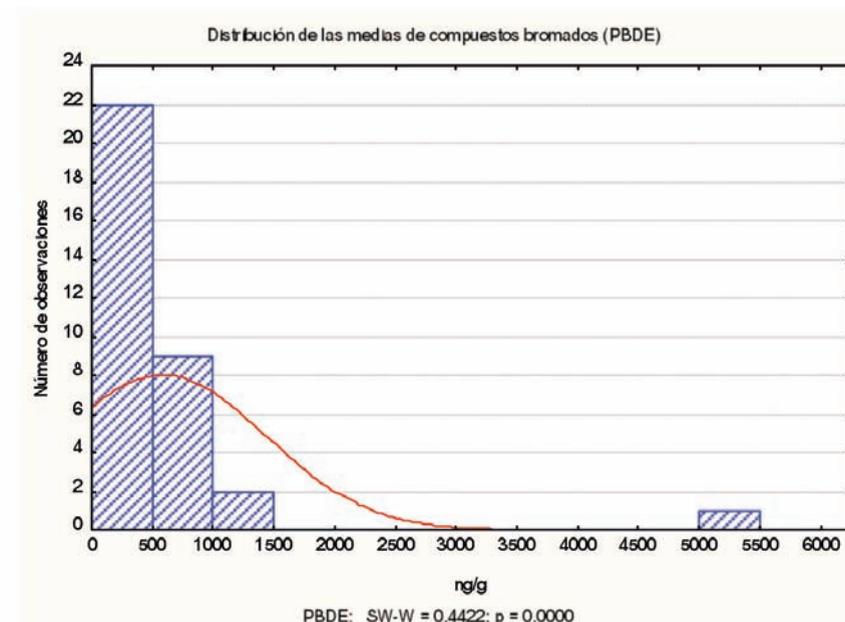


N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
66	5610	4720	71	26133
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		5000	2600	

Para estudiar la distribución de los valores de Alquibencenos Sulfonados Lineales (LAS) en las 37 depuradoras que cumplirían con los límites establecidos en la propuesta de Directiva 30/04/2003 se ha obtenido el histograma para los LAS inferiores a 5000 mg/kg m.s.



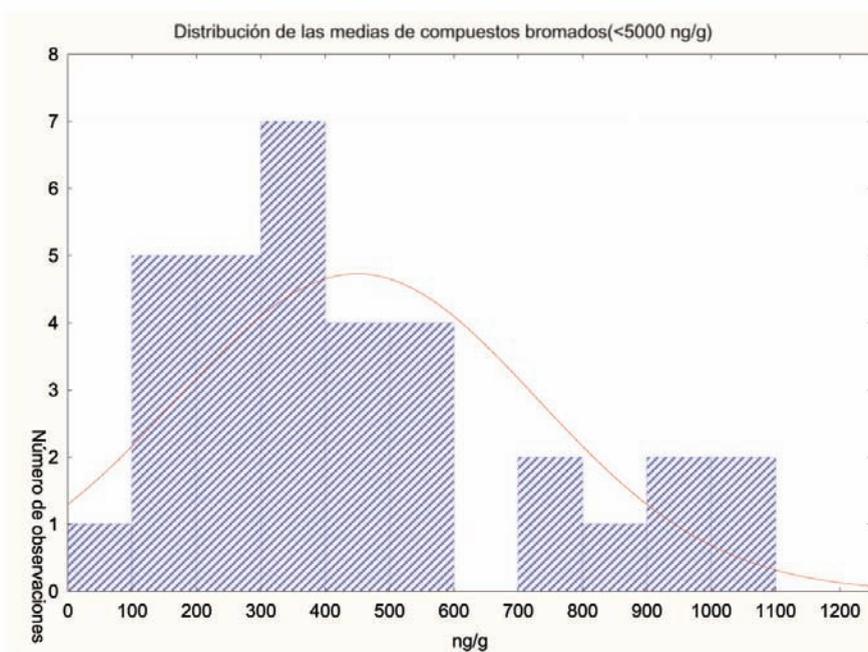
N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
37	2675	1635	71	4928
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		5000	2600	



N	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
34	585	845	31	5106
LÍMITE LEGAL (mg/kg m.s)		Propuesta Directiva 30 / 04 / 2003	Working Document on Sludge 3rd Draft	
		-/-	-/-	

A día de hoy no existe ningún límite legal para el contenido de los polibromodifenil éteres, (PBDE) en lodos, de hecho, ni siquiera han sido incluidos en los documentos de trabajo de la UE. No obstante, debido a su demostrada presencia tanto en el medio ambiente como en la biota y a su potencial peligrosidad por presentar características de compuestos orgánicos persistentes, se ha considerado necesaria su inclusión en el presente estudio.

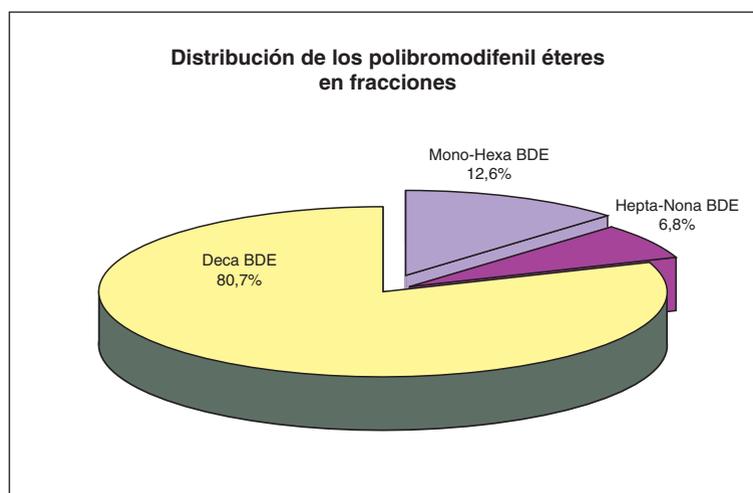
En la gráfica anterior se observa cómo la alta concentración (superior a 5000 ng/g) de la muestra de la depuradora 21 impide ver con claridad la distribución de las medias inferiores a 1000 ng/g. Por este motivo, se ha elaborado un nuevo histograma eliminando esta muestra para poder estudiar más detalladamente la distribución de las medias de concentración en el resto de depuradoras.



Además del contenido total de este tipo de compuestos bromados, en las muestras recogidas se han realizado análisis para determinar la concentración de las siguientes fracciones de PBDEs:

- compuestos de uno a seis átomos de bromo (Mono-Hexa BDE)
- compuestos de siete a nueve átomos de bromo (Hepta-Nona BDE)
- compuestos con diez átomos de bromo (Deca BDE).

La distribución de estas fracciones se muestra a continuación. Es preciso destacar el hecho de que la fracción mayoritaria es la de los compuestos con diez átomos de bromo (Deca BDE), consecuencia de la mayor utilización de la mezcla comercial DecaBDE como retardante de llama. Esta predominancia de la fracción de compuestos con Deca sustituidos se observa en todas las depuradoras estudiadas.



En líneas generales se observa que las distribuciones de las medias nacionales para los compuestos orgánicos bromados es bastante más irregular que la correspondiente a los demás compuestos orgánicos considerados. Asimismo, en todos los compuestos orgánicos se observa un peor ajuste a la curva normal, lo que se traduce en estimadores poblacionales menos ajustados.

Parámetro	SW-W tabulado (n=50)	Aceptación Ho
AOX		RECHAZO
DEHP		RECHAZO
NPE		RECHAZO
PCB	0,947	RECHAZO
Dioxinas		RECHAZO
PAH		RECHAZO
LAS		RECHAZO
Parámetro	SW-W tabulado (n=34)	Aceptación Ho
PBDE	0,933	RECHAZO

Por este motivo, se ha optado por calcular los estimadores no paramétricos equivalentes: la mediana y el recorrido intercuartílico. Como ya se ha mencionado anteriormente, estos estimadores son bastante más robustos que los anteriores, por lo que son mejores estimadores de los correspondientes parámetros poblacionales. La siguiente tabla muestra los estimadores no paramétricos calculados en comparación con sus estimadores paramétricos equivalentes. Todos los valores se expresan siguiendo los criterios de redondeo expuestos anteriormente.

Compuesto	Mediana	R. intercuartílico	Media	Desv. estándar
AOX (mg/kg ms)	275	95	300	85
DEHP (mg/kg ms)	8	6	9	4
NPE (mg/kg ms)	10	8	15	6
PCB (mg/kg ms)	0,1	0,2	0,2	0,2
Dioxinas I-TEQ (ng I-TEQ/kg ms)	7	6	10	10
PAH (mg/kg ms)	0,9	0,6	1	0,5
LAS (mg/kg ms)	4515	4600	5610	4720
PBDE (ng/g)	380	310	585	845

La gran variabilidad de los datos puede explicarse por el hecho de que la presencia de estos compuestos orgánicos en los lodos de depuradora no responde a un patrón constante, sino que se debe principalmente a las características puntuales de los efluentes entrantes en las plantas de depuración.

Por otra parte, se observa que la mayor parte de las depuradoras cumplen con los límites legales establecidos en la propuesta de normativa existente. Los mayores incumplimientos se dan para los Alquilbencenos Sulfonados Lineales (LAS).

Anejo III. Descripción de los elementos

1. METALES PESADOS

El término «metal pesado» engloba a aquellos elementos cuya densidad es superior a 5 g/cm³ cuando están en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20.

Los metales pesados desde el punto de vista de su función en los seres vivos se pueden clasificar en: i) micronutrientes, como es el caso de Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, Ni, Cr, V, Ti y Se, los cuales, en pequeñas cantidades son necesarios para que los organismos realicen su ciclo vital, pero que a partir de ciertas concentraciones pueden llegar a ser tóxicos y ii) elementos como Cd, Hg, Pb, Sb y Bi que no tienen una función biológica conocida y que pueden resultar altamente tóxicos para los organismos vivos debido a su capacidad de acumulación en el organismo.

La cantidad de metales pesados en los lodos de depuración depende, en la mayoría de los casos, del tipo de vertido. Los procesos industriales en los que se emplean materias primas que tienen un alto contenido en metales pesados son una importante fuente de los mismos en los lodos de depuradoras.

1.1. Cadmio

El cadmio es un metal pesado que, en la naturaleza, normalmente aparece asociado a otros metales. La mayor parte del cadmio empleado como materia prima se obtiene como subproducto de la extracción de Zn, Pb y Cu.

Debido a su alta resistencia a la corrosión, este metal es muy empleado en la industria en procesos de galvanoplastia (revestimientos metálicos), en aleaciones de latón, soldaduras y en la producción de baterías de níquel-cadmio. Otras aplicaciones son la fabricación de pesticidas, estabilizante en la producción de plásticos y pigmentos, etc.

El uso de lodos con un alto contenido en este metal puede ser un peligroso foco de contaminación para el medio ambiente, ya que interacciona con la materia orgánica, estando su solubilidad influenciada por el grado de acidez. Así, una disminución del pH de los lodos conduce a la disolución del metal y ello, a su vez, permite su asimilación por parte de las plantas y/o la contaminación de los suelos y aguas próximas. Además, las lombrices y otros animales esenciales para el suelo son extremadamente sensibles al envenenamiento por cadmio. También a altas concentraciones el metabolismo de ciertos microorganismos presentes en el suelo puede verse alterado.

La intoxicación por Cd de los animales es debida principalmente a la ingestión de alimentos contaminados. Una vez absorbido por el organismo, es transportado hacia el hígado por la sangre; allí interacciona con ciertas proteínas que lo transportan hacia los riñones, donde se acumula pudiendo causar un daño en el mecanismo de filtración. Además de las consecuentes alteraciones renales, también puede producir daños pulmonares y óseos, alteraciones del sistema nervioso central y del sistema inmune.

1.2. Cromo

El cromo elemental no se encuentra en la naturaleza y suele aparecer formando compuestos con otros elementos. El mineral más importante es la cromita. Sus propiedades mecánicas, incluyendo la dureza y la resistencia a la tensión, determinan su capacidad de utilización.

La aplicación más importante del cromo es el cromado de piezas metálicas y su uso en aleaciones para obtener acero inoxidable. De las diferentes formas de oxidación, el Cr (VI) es la de mayor uso industrial por sus propiedades oxidantes y su capacidad de formar sales muy coloreadas e insolubles. Algunos ejemplos del uso del Cr (VI) son la fabricación de pigmentos, vidrios y esmaltes de color.

El cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de Cr (III) y Cr (VI) a través de procesos naturales y antropogénicos. Las actividades humanas que incrementan más las concentraciones de Cr (III) en el medio ambiente son: la fabricación de acero, peleterías, industrias textiles y pintura eléctrica. Las plantas normalmente absorben sólo Cr (III), aunque no es esencial para las mismas. El Cr (VI) puede ser fitotóxico. No se ha observado acumulación de cromo en peces, pero altas concentraciones del mismo pueden dañar sus agallas.

El Cr (III) es un nutriente esencial para los humanos y la falta de éste puede causar problemas de corazón, trastornos metabólicos y diabetes. La principal ruta de entrada en el organismo de Cr(III) es a través de los alimentos, ya que se encuentra de forma natural en vegetales, frutas, carnes, levaduras y granos. A altas dosis puede producir efectos adversos sobre la salud, como por ejemplo, erupciones cutáneas.

El cromo (VI) es tóxico para los humanos, causando problemas respiratorios, alteraciones del material genético y cáncer de pulmón.

1.3. Cobre

Es un metal de transición cuya gran utilidad se debe a sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y eléctricas, así como a su abundancia. El cobre se presenta en la naturaleza como metal nativo, aunque la mayor parte se obtiene de los sulfuros minerales como la calcosita, calcopirita y de los óxidos como la cuprita.

Este metal se emplea en la fabricación de cañerías, tuberías de calefacción y refrigeración, en baterías de cocina, techumbres y producción de aleaciones de cobre. También se utiliza como pigmento y en pinturas antioxidantes. Además, el sulfato de cobre se usa como alguicida y fungicida.

El cobre puede ser liberado en el medio ambiente tanto por actividades humanas como por procesos naturales. El cobre monovalente es inestable en disoluciones acuosas. Los compuestos de Cu (I) como Cu_2O y Cu_2S son insolubles en agua. El Cu (II) tiende a formar complejos con ligandos inorgánicos u orgánicos como el ión amonio, cloruro y ácidos húmicos, por tanto interaccionan con la materia orgánica y minerales. En suelos con altas concentraciones de cobre sólo pueden sobrevivir un pequeño número de plantas. Este metal puede influir en la calidad del suelo dependiendo de su acidez y de la presencia de materia orgánica, afectando a la actividad microbiana y de las lombrices. Los animales de granja también pueden verse afectados por el cobre y en especial las ovejas, debido a que en ellas los efectos se manifiestan a bajas concentraciones.

Se trata de un oligoelemento esencial para el metabolismo humano y se encuentra presente en muchos alimentos. El hombre ingiere diariamente de 2 a 5 mg de cobre, del cual sólo una pequeña parte se asimila, por lo que la toxicidad alimentaria por Cu es poco común. Sin embargo, a altas concentraciones puede ser una amenaza para la salud, especialmente en el caso de los compuestos solubles en agua, los más habituales en las aplicaciones agrícolas. Su toxicidad puede provocar lesiones hepáticas, renales o neurológicas.

1.4. Mercurio

Es un metal noble, soluble únicamente en soluciones oxidantes. Este metal y sus compuestos son muy tóxicos. El mercurio forma amalgamas con oro, plata, platino, uranio, cobre, plomo, sodio y potasio. En la naturaleza, se encuentra normalmente como rojo de cinabrio y, en menor abundancia, como metalcinabrio negro. A veces los minerales de mercurio contienen gotas pequeñas de mercurio metálico.

Tanto su forma elemental como sus compuestos son muy empleados en la industria. El mercurio metálico se utiliza en interruptores eléctricos como material líquido de contacto, termómetros, barómetros, tacómetros y termostatos, aunque su uso se está restringiendo. Otros ejemplos son su uso en la fabricación de baterías, bombillas eléctricas incandescentes, en la producción de cloro y de ácido acético, en la electrodeposición de oro, en curtido de pieles, fotografía y producción de pigmentos. Los compuestos orgánicos se suelen emplear en la fabricación de fungicidas y alguicidas y como conservantes en pinturas.

El mercurio es un elemento que se puede encontrar de forma natural en el medio ambiente como resultado de la ruptura de minerales o debido a la actividad humana. El mercurio que se encuentra en las aguas superficiales o suelos, es transformado por los microorganismos en metilmercurio, una sustancia que puede ser absorbida rápidamente por la mayoría de los organismos y producir alteraciones en el sistema nervioso. Los peces absorben gran cantidad de metilmercurio, que se acumula en su organismo y pasa a la cadena alimentaria. El mercurio del suelo puede acumularse en los champiñones.

El mercurio es un elemento no esencial y tóxico para los organismos vivos. Produce graves daños como alteraciones en la función renal, trastornos en el estómago, daño en el aparato digestivo, fallos en la reproducción y alteración del ADN. Se han detectado casos de envenenamiento de seres humanos por la ingestión de semillas y peces contaminados.

1.5. Níquel

El níquel es un elemento bastante abundante, que constituye cerca de 0,008% de la corteza terrestre y 0,01% de las rocas ígneas. Dos minerales importantes son la pentlandita y pirrotita. El níquel se encuentra en pequeñas cantidades en plantas y animales.

Se aplica fundamentalmente en aleaciones duras, maleables y resistentes a la corrosión, para niquelados y plateados en la fabricación de baterías de cocina, joyería, etc. También es utilizado en baterías, pigmentos, colorantes y moldes para recipientes cerámicos y vidrio.

La mayor parte de todos los compuestos del níquel que son liberados al ambiente son adsorbidos por los sedimentos o partículas del suelo donde son inmovilizados. En condiciones ácidas, el níquel se une a la materia orgánica del suelo aumentando su movilidad y pudiendo alcanzar las aguas subterráneas. Altas concentraciones de este metal en suelos arenosos pueden afectar a las plantas. Los microorganismos pueden también sufrir alteraciones en su metabolismo debido a la presencia de este metal, pero normalmente tienden a desarrollar una resistencia al mismo.

El níquel es un elemento esencial para los animales en pequeñas cantidades pero a altas concentraciones puede ser muy dañino, ya que puede causar varios tipos de cánceres. No tiende a acumularse en plantas o animales por lo que no se biomagnifica en la cadena alimentaria.

1.6. Plomo

El plomo es un metal pesado de color azul grisáceo, que rara vez se encuentra en su estado elemental. Su mineral más común la galena. Otros minerales de importancia comercial son la cerusita y anglesita.

Debido a su alta resistencia a la corrosión, el plomo es muy utilizado en la construcción y, en particular, en la industria química, ya que es resistente al ataque de muchos ácidos, porque forma su propio revestimiento protector de óxido. Otras aplicaciones se encuentran en la fabricación de tubos, aleaciones, cables, pigmentos y antidetonantes para combustibles. Los silicatos de plomo se emplean para la fabricación de fritas de vidrio y de cerámica que se utilizan para introducir plomo en los acabados del vidrio y de la cerámica.

El plomo se encuentra de forma natural en el medio ambiente, pero la gran mayoría proviene de procesos industriales, de la combustión del petróleo y de residuos sólidos.

El plomo es un elemento químico particularmente peligroso, y se acumula en organismos acuáticos y terrestres, pudiendo entrar en la cadena alimentaria. Algunos de los síntomas de envenenamiento por plomo son dolores de cabeza, vértigo e insomnio.

1.7. Cinc

El cinc es uno de los elementos menos comunes de la corteza terrestre. Su principal mineral es la blenda. El cinc puro y pulido es de color blanco azulado y moderadamente duro. Es dúctil y maleable pudiéndose enrollar y tensar, pero cantidades pequeñas de otros metales pueden volverlo quebradizo. Es buen conductor del calor y la electricidad y es activo químicamente.

Este metal debido a su alta resistencia a la corrosión es muy utilizado en el recubrimiento de superficies metálicas. También es empleado como pigmento para la fabricación de lacas y pinturas. El sulfato de cinc o vitriolo blanco se utiliza como conservante de pieles y maderas, decolorante de papel y coadyuvante de pesticidas y fungicidas.

La mayoría del cinc encontrado en el medio ambiente proviene de actividades industriales, como la minería, el procesado del acero, la combustión de carbón y residuos. El cinc presente en los suelos y sedimentos puede disolverse y contaminar las aguas subterráneas y superficiales incrementando su acidez. Además se acumula en el organismo de los peces, entrando en la cadena alimentaria donde se biomagnifica. La acumulación de Zn en el suelo es nociva para las plantas, que son capaces de absorberlo pero no eliminarlo y mueren. Además, este metal puede influir negativamente en la actividad microbiana de los suelos y en lombrices, provocando que la descomposición de la materia orgánica, posiblemente, sea más lenta debido a esto.

El cinc es un nutriente esencial para los animales e incluso se recomienda una dosis mínima diaria. La deficiencia de este metal en la dieta humana deteriora el crecimiento, la madurez y produce anemia. No se acumula en los organismos y su absorción es más difícil si se encuentra en tejidos vegetales. Está presente en la mayor parte de los alimentos, especialmente en los que son ricos en proteínas, pero a pesar de esto, la ingestión de una alta cantidad de sales de cinc puede provocar irritaciones en el tracto digestivo.

2. MICROORGANISMOS PATÓGENOS

2.1. *Salmonella*

Salmonella es un género de bacterias que pertenece a la familia Enterobacteriaceae, formado por bacilos gramnegativos, anaerobios facultativos, con flagelos peritricos que rodean al microorganismo y no desarrollan cápsula ni espora. Son bacterias móviles que producen sulfuro de hidrógeno (H₂S).

2.2. *Escherichia coli*

Escherichia coli (*E. coli*) es una bacteria que pertenece al género de la familia Enterobacteriaceae. Se encuentra generalmente en el tracto intestinal, incluido el humano y, por ende, en las aguas residuales.

2.3. Coliformes totales y fecales

La denominación genérica coliformes designa a un grupo de especies bacterianas que tienen ciertas características bioquímicas en común e importancia relevante como indicadores de contaminación del agua y los alimentos. El grupo coliforme está formado por los siguientes géneros:

1. *Escherichia*
2. *Klebsiella*
3. *Enterobacter*

No todos los coliformes son de origen fecal, por lo que se hizo necesario desarrollar pruebas para diferenciarlos a efectos de emplearlos como indicadores de contaminación. Se distinguen, por tanto, los *coliformes totales* —que comprende la totalidad del grupo— y *coliformes fecales* —aquellos de origen intestinal—.

3. MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS

3.1. AOX. Compuestos Orgánicos Halogenados

Bajo el nombre de compuestos orgánicos halogenados se conoce a un grupo de compuestos orgánicos de los más conocidos, que llevan entre sus ligandos uno o más átomos de halógeno. Con este nombre genérico se engloba una gran cantidad de compuestos con características químicas muy diferentes, siendo su toxicidad y biodegradabilidad muy variada lo mismo que sus orígenes.

Los compuestos orgánicos halogenados que se encuentran en el medio ambiente se pueden separar arbitrariamente en dos grupos. Los que se usan como tales y tienen un origen directo y los que se generan en un proceso industrial no específico y, por tanto, tienen un origen indirecto.

La gran mayoría de los compuestos orgánicos halogenados utilizados como tales en la industria lo son en virtud de sus atractivas características: no inflamables, buenos disolventes y desengrasantes y alta reactividad. Estos compuestos se utilizan como materias primas (cloruro de vinilo), disolventes y desengrasantes (tricloroetileno, tricloroetano), productos fitosanitarios (DDT y aldrín), en transformadores (PCB) y agentes de limpieza en seco (percloroetileno), entre

otros. Todos ellos tienen en común el representar un riesgo medioambiental. La mayoría son poco biodegradables ya que la presencia de átomos de halógenos en compuestos orgánicos los hace resistentes a la biodegradación a la vez que carcinogénicos.

Por otra parte están los que tienen un origen indirecto. Se entiende por halogenación el proceso mediante el cual se introduce en una molécula orgánica uno o más átomos de halógeno en un compuesto. En la mayoría de los casos, la halogenación es un efecto indirecto del uso del cloro o derivados inorgánicos del cloro, (NaOCl , NaOCl_2) u otros halógenos en presencia de materia orgánica. Alguno de los procesos industriales más conocidos que generan indirectamente compuestos orgánicos halogenados son los blanqueadores de fibras textiles, la obtención de pasta de papel, la potabilidad de agua de consumo y la desinfección de las superficies domésticas.

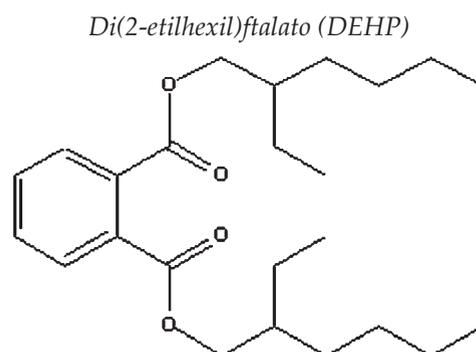
La presencia de los compuestos orgánicos halogenados de origen natural que actualmente se conocen, es trescientas veces superior a los conocidos de origen antropogénico. Se ha comprobado que los hongos basomicetos son los responsables de la producción de cantidades importantes de compuestos orgánicos halogenados.

El material húmico presente en el suelo, por acción de las peroxidasas y los cloruros, es transformado en material húmico clorado, el cual es lixiviado por el agua de lluvia a las aguas superficiales y subterráneas, por lo que en los ríos se detecta una concentración de AOX de entre 10 y $90 \mu\text{g}/\text{l}$. Las aguas superficiales de los ríos y lagos que no se ven afectados por efluentes industriales pueden contener entre 10 y $50 \mu\text{g}/\text{l}$.

Existen centenares de compuestos halogenados con propiedades físicas y químicas diferentes y estas diferencias hacen que sea complicado su análisis. El análisis individual de estos compuestos no es práctico ya que es muy largo y sería imposible llevar a cabo un control rutinario de los mismos. Por este motivo, el análisis de los AOX se suministra como un parámetro global que abarca una parte importante de los compuestos orgánicos potencialmente peligrosos.

3.2. DEHP: Di(2-Ethilhexil)-Ftalato

Los ftalatos son diésteres de ácidos ftálicos y se producen en la reacción de ácido ftálico y alcoholes. El DEHP, líquido incoloro y casi inodoro, es el más común de los ésteres de ftalato y el más usado debido a su fluidez y baja estabilidad.



El DEHP (di-2-ethylhexyl phthalate) es un aditivo muy común que se añade generalmente a los plásticos para hacerlos más flexibles. Se emplea en muchos materiales de construcción hechos de PVC. También se encuentra en instrumentos médicos como tubos para fluidos, pinturas,

pegamentos, envases alimentarios, etc. Son teratogénicos, mutagénicos y cancerígenos. Se degradan aeróbicamente.

Los ftalatos (PAE) entran directa e indirectamente en el medio ambiente. Son liberados principalmente mediante volatilización. En la atmósfera se fotodegradan con una vida media de un día, mientras que en el agua tardan mucho más. En medios ácidos son muy resistentes.

Se acumulan en suelos, sedimentos y en la biota existente en el agua, debido a su baja solubilidad en agua y elevado coeficiente de partición octanol-agua. El DEHP se adsorbe a las partículas reduciéndose su velocidad de degradación. Las plantas los absorben y son tóxicos para los organismos de los suelos.

En las aguas residuales urbanas están entre los contaminantes orgánicos más abundantes. Los efluentes de las plantas de tratamiento contienen, en líneas generales, muy baja concentración de DEHP comparada con los lodos crudos debido a su capacidad de adsorción a las partículas sólidas del lodo.

Como diésteres, los ftalatos se hidrolizan en dos etapas formando los respectivos alcoholes y ácido ftálico, que posteriormente pueden degradarse aeróbica o anaeróbicamente hasta CO₂. La degradación se ve limitada por la accesibilidad del oxígeno y también se ve influida por la temperatura y contenido de nutrientes.

El DEHP es un parámetro incluido en la lista de Sustancias Prioritarias de la Directiva Marco del Agua (DMA).

3.3. NPEs: Nonilfenol y Nonilfenoletoxilados

APnEO (alquil fenoles polietoxilados) son tensoactivos aniónicos muy utilizados en fórmulas de detergentes para usos industriales y domésticos, debido a su rápida biodegradación. En la industria se emplean en la fabricación de plásticos, textiles, papel y productos químicos para agricultura (espermicidas, pesticidas, materiales aislantes). Para uso doméstico se emplean en cosméticos, detergentes, etc.

En las aguas residuales urbanas están entre los contaminantes orgánicos más abundantes.

NPnEOs (nonil fenoles polietoxilados) proceden de los APnEO ($n = \text{grupos etoxi } 2 < n < 20$). Consisten en un grupo hidrófobo de 9 C alquílico, ramificado y en posición para tienen un grupo alcohólico hidrofílico polietoxilado. Estos compuestos son productos de degradación de los tensoactivos aniónicos APnEO. La biodegradación puede ser por vía aeróbica y anaeróbica con la siguiente transformación: la cadena polietoxilada de 4-NPEO se acorta formando NP, NP1EO y NP2EO, compuestos que pueden ser adsorbidos en los lodos.

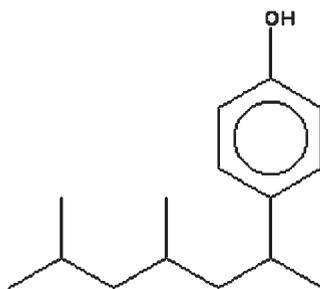
NP, NP1EO y NP2EO son los productos de degradación de los NPnEOs. Es uno de los mayores problemas relativos a estos surfactantes ya que en su degradación incompleta se producen una serie de compuestos, mas tóxicos y resistentes a la degradación biológica. Los productos finales, que se encuentran más habitualmente son:

- nonilfenol (NP)
- nonilfenol monoetoxilado (NP1EO o NPME)
- nonilfenol dietoxilado (NP2EO y NPME)
- nonilfenoxi acido acético (NP1EC) y (NP2EC).

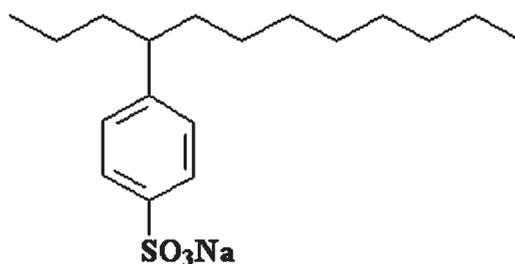
Estos compuestos son más lipofílicos que los compuestos originarios y por tanto más susceptibles de bioacumularse. Se consideran también disruptores endocrinos.

Los nonilfenoles están incluidos en la Lista de Sustancias Prioritarias de la DMA y son tóxicos para los organismos acuáticos. El NP es más apolar, tiene un tiempo de vida mayor que el NPE y se adsorbe a las partículas del suelo y de los lodos. Se adsorbe a la parte orgánica de los lodos formando enlaces dentro de los agregados, lo que dificulta su extracción de los mismos.

El analito NP es una mezcla de isómeros con diferentes posiciones de C en la cadena ramificada C₉H₁₉. Todos los isómeros están ramificados y los isómeros principales tienen 2 grupos metilo en la posición C1 de la cadena, la más próxima al fenol.



3.4. LAS: Sulfonato de Alquilbenceno Lineal



LAS es el surfactante aniónico más usado en detergentes, como los utilizados para lavandería, líquidos y en polvo, lavaplatos y todo tipo de limpiadores. Otros usos minoritarios son en la agricultura, la industria textil y la industria química.

LAS es una mezcla de isómeros y homólogos que contienen un anillo aromático sulfonado en la posición para, unido a una cadena alquílica lineal. Se trata de un compuesto sintético obtenido mediante sulfonación y neutralización del LAB (Alquilbenceno Lineal). Se introdujo en 1964 como la alternativa, altamente biodegradable de los alquilbencenos muy ramificados (ABS).

LAS es la sal sódica de los ácidos alquilbencenos sulfónicos y consiste en una mezcla de homólogos C₁₀-LAS, C₁₁-LAS, C₁₂-LAS, C₁₃-LAS, C₁₄-LAS. Se determina por la suma de homólogos, donde cada uno consiste en una mezcla de 4 a 6 isómeros dependiendo de la longitud de la cadena alquílica. Teóricamente, C₁₀-LAS tiene 5 isómeros, C₁₁-LAS 6 isómeros, C₁₂-LAS 6 isómeros, C₁₃-LAS 7 isómeros y C₁₄-LAS 7 isómeros. Los productos de LAS podrían incluir hasta 31 componentes, pero en realidad solo aparecen 26 debido a que el anillo aromático nunca se posiciona en el carbono final de la cadena alquílica (el isómero 1-fenil). Los homólogos dominantes en detergentes y muestras medioambientales son C₁₁-LAS y C₁₂-LAS. Este surfactante ha sido empleado durante más de 30 años en detergentes y actualmente se sigue utilizando en muchos productos de limpieza y aseo.

Se degradan fácilmente bajo condiciones aerobias, mientras que no lo hacen en condiciones anaerobias. Aunque los LAS se biodegradan fácilmente durante el tratamiento de depuración, se encuentran concentraciones considerables en lodos de origen urbano.

El reciente estudio de evaluación de riesgos para el medio ambiente y la salud humana realizado dentro del programa HERA (Human and Environmental Risk Assessment on Ingredients of European Household Cleaning Products) ha sido, sin duda, el mayor ejercicio realizado hasta el presente de recopilación de datos sobre los ingredientes usados en detergentes domésticos. Según el mismo, en Europa, el lodo crudo contiene entre 1-15 mg/l, mientras que en el lodo tratado correctamente en plantas de depuración de lodo activo, la concentración se reduce en un 99%. Durante el transporte hasta las tierras de cultivo, el almacenamiento del mismo y su aplicación en el suelo agrícola, las condiciones aeróbicas se restauran y se produce una rápida degradación de LAS.

Según el proyecto HERA, en suelos tratados con lodos los LAS tienen un tiempo de vida media de aproximadamente una semana. Las concentraciones medidas durante el tiempo de cosecha fueron de alrededor de 1 mg/kg y no se detectó acumulación ni en el suelo ni en las plantas. Al ser un detergente aniónico tiene una parte hidrófoba y otra hidrofílica; un grupo apolar que se adsorbe a la parte orgánica del lodo y un grupo polar, el grupo sulfonato (grupo ácido). La adsorción que tiene lugar con el lodo es menos fuerte que en otros contaminantes apolares, como PAHs y PCBs, debido al grupo polar, por lo que es más fácil de extraer.

La biodegradación del LAS empieza con una omega-oxidación de la cadena alquílica con formación de ácidos sulfo-fenilcarboxílicos (SPC) que resultan ser sensiblemente menos tóxicos que la molécula original. Sin embargo, la biodegradación no se para en los SPC, sino que éstos, a través de un proceso de beta-oxidación y posterior apertura del anillo, se convierten en CO₂, H₂O, sulfato sódico y biomasa celular, como productos finales de la biodegradación.

La estimación del riesgo medioambiental para los distintos medios naturales, expresado numéricamente como cociente PEC (Concentración Esperada en el Medio Ambiente) / PNEC (Límite Inferior de Concentración a partir del cual se observan efectos tóxicos), es menor que 1 en todos los casos, lo que significa que los niveles de exposición no producen ningún efecto sobre el ecosistema. Los datos de ecotoxicidad PNEC de LAS en los distintos medios son: Medio acuático 0,27 mg/l, Medio terrestre 4,6 mg/kg, Sedimentos 8,1 mg/kg, Depuradoras urbanas 3,5 mg/l.

El riesgo para la salud humana es mínimo, de acuerdo con los extensos datos de toxicidad existentes. Los LAS son irritantes para la piel y los ojos, pero sólo en alta concentración; en la mayoría de los detergentes de lavado a mano o que pudieran entrar en contacto con la piel, las concentraciones están muy por debajo del 1% y, a dichas concentraciones, no es irritante. Si el uso es continuado y en altas concentraciones, como en servicios de lavandería, se podría producir una irritación que se solucionaría con el lavado de las manos. La irritación en las vías respiratorias no suele darse, debido a los bajos niveles de LAS suspendidos en el aire, generados como consecuencia de aerosoles de limpieza o del polvo de los detergentes en polvo.

3.5. PAHs - Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Son contaminantes orgánicos con uno o más anillos aromáticos unidos. Compuestos formados únicamente de C e H.

Se liberan al medio ambiente por la combustión de materia orgánica como carbón, petróleo, aceites combustibles y madera. De forma natural se generan debido a los incendios de bosques y praderas y a erupciones volcánicas; sin embargo, las mayores cantidades presentes en la natu-

raleza, se producen por la actividad humana (empleo de combustibles fósiles, cigarrillos, vehículos de motor, procesos industriales y producción de coque).

Las condiciones de formación son más favorables durante la pirolisis de materia orgánica en ambientes deficientes de aire, a temperaturas en el rango de 650-900°C. Son productos intermedios de combustiones incompletas: tráfico, procesos comerciales, preparación de comida.

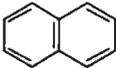
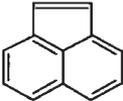
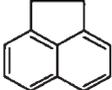
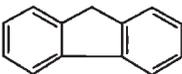
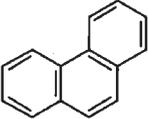
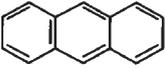
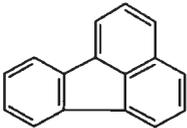
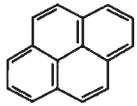
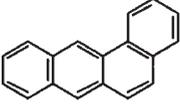
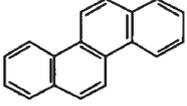
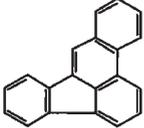
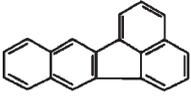
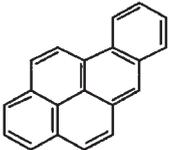
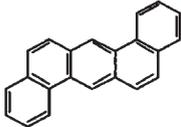
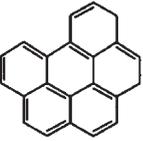
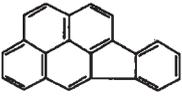
En las aguas residuales los PCDD/Fs, PAHs y PCBs pueden provenir de deposiciones atmosféricas, del vertido directo de efluentes industriales contaminados y, en menor medida, de procesos de lixiviación.

Los compuestos aromáticos formados son más estables que sus precursores (acetileno, butadieno y butil benceno).

Su presencia en el medio ambiente (agua, aire y suelo) debe ser controlada regularmente debido a que son mutagénicos, carcinogénicos y persistentes.

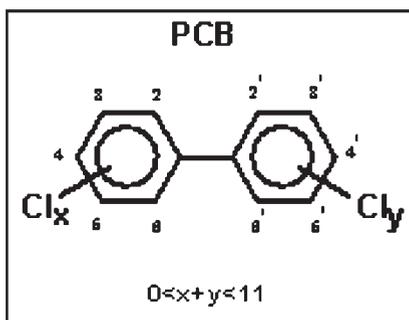
Son hidrófobos y por eso se adsorben fuertemente a la fracción orgánica de los sedimentos y los suelos. Sufren reacciones importantes en el medio ambiente de fotooxidación, sulfonación y nitración. Los productos de reacción formados son también peligrosos y más tóxicos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos clasificados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (US EPA) como contaminantes prioritarios son los siguientes:

<p>Naftaleno</p> 	<p>Acenaftileno</p> 	<p>Acenafteno</p> 	<p>Fluoreno</p> 
<p>Fenantreno</p> 	<p>Antraceno</p> 	<p>Fluoranteno</p> 	<p>Pireno</p> 
<p>Benzo[a]antraceno</p> 	<p>Criseno</p> 	<p>Benzo[b]fluoranteno</p> 	<p>Benzo[k]fluoranteno</p> 
<p>Benzo[a]pireno</p> 	<p>Dibenzo[a,h]antraceno</p> 	<p>Benzo[g,h,i]perileno</p> 	<p>Indeno[1,2,3-cd]pireno</p> 

3.6. PCBs: Bifenilos Policlorados

Los bifenilos policlorados (PCB) son una familia de hidrocarburos aromáticos halogenados que engloba un total de 209 especies moleculares llamadas congéneres, dependiendo del grado de sustitución de los átomos de hidrógeno por átomos de cloro y de la posición en que éstos estén sustituidos (de 1 a 10 Cl). Su estructura general es la que se presenta en la figura.



Los congéneres de PCB pueden estar divididos en bifenilos policlorados coplanares, bifenilos policlorados mono-orto-sustituidos y otros PCBs. La importancia de esta designación radica en el hecho de que los bifenilos policlorados mono-orto-sustituidos y los bifenilos policlorados coplanares tienen efectos tóxicos similares a las dioxinas.

Las principales vías de ingestión de PCBs en humanos son la inhalación y la comida, sobre todo de alimentos propensos a estar contaminados, como pescados y mariscos.

La entrada de los PCBs en la cadena alimenticia se da en el mar, donde el plancton puede asimilarlos de los sedimentos marinos. Como ocurre con la mayoría de los contaminantes, mediante el proceso de bioamplificación o biomagnificación, la concentración de PCBs se va incrementando a lo largo de la cadena alimenticia (plancton, marisco, pescado pequeño, mamíferos marinos) y, generalmente el hombre, al ser el último de la cadena, es el que recibe mayores cantidades de PCBs.

Una vez ingeridos, estos compuestos se acumulan, principalmente, en tejidos ricos en lípidos, como pueden ser el tejido adiposo, el cerebro, el hígado, etc. Por otro lado, se produce una transferencia de la madre al feto durante la gestación y la contaminación del feto puede dar lugar a una ralentización del neurodesarrollo y afectar a la función tiroidea, al situarse en receptores específicos para estas hormonas.

El grado de toxicidad de los PCBs es directamente proporcional al grado de cloración de la molécula y, dentro de esta escala, los PCBs coplanares son más tóxicos que sus congéneres no coplanares.

De entre los PCBs, aquellos sin átomos de cloro en las posiciones orto- (2, 2', 6, y 6') y cloro-sustituidos en ambas posiciones para- y al menos una posición meta- (PCB 77, PCB 81, PCB 126 y PCB 169) presentan una configuración espacial plana, similar a la de las dioxinas, lo que les confiere también propiedades parecidas, sobre todo en cuanto a toxicidad. Estos PCBs son denominados PCBs no-orto. Aunque en menor medida, los PCBs cloro-sustituidos en una posición orto- (PCB mono-orto) y derivados de los PCBs no-orto anteriormente citados (PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 156, PCB 157, PCB 167 y PCB 189) presentan también una cierta planaridad. Es por ello que este conjunto de 12 PCBs se denominan coplanares o, dado su parecido estructural a las dioxinas, «similares a dioxinas».

Los bifenilos policlorados eran utilizados como aislantes eléctricos y como fluidos para el intercambio de calor, así como en la industria del papel y del cartón como aditivos en tintas. La época de mayor producción de PCBs fue a principios de la década de 1970 y su producción se prohibió en los Estados Unidos después de 1979, aunque su uso industrial se prolongó durante la década de 1980-1990.

Son muy persistentes debido a su estabilidad química, física, baja volatilidad, afinidad lipofílica y resistencia a la degradación a altas temperaturas, y se acumulan en suelos, sedimentos, tejido adiposo y biota acuática.

Los suelos son una importante reserva y fuente de PCBs, ya que se distribuyen y reciclan en el medio por volatilización desde el suelo.

En las aguas residuales, los PCDD/Fs, PAHs y PCBs provienen de deposiciones atmosféricas en los suelos, de escorrentías y de vertidos industriales.

Se degradan aeróbica y anaeróbicamente. La degradación aeróbica forma congéneres poco clorados. En la degradación anaeróbica se forman congéneres altamente clorados (elevada estabilidad y elevada hidrofobia).

En el estudio realizado se ha analizado la suma de los compuestos: 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180.

	Número C.A.S. 7012-37-5	Número IUPAC PCB 28
2,4,4'-Triclorobifenil		
2,2',5,5'-Tetraclorobifenilo	35693-99-3	PCB 52
2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenilo	37680-73-2	PCB 101
2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	31508-00-6	PCB 118
2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenilo	35065-28-2	PCB 138
2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	35065-27-1	PCB 153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	35065-29-3	PCB 180

3.7. PCDD/Fs: Dioxinas y Furanos

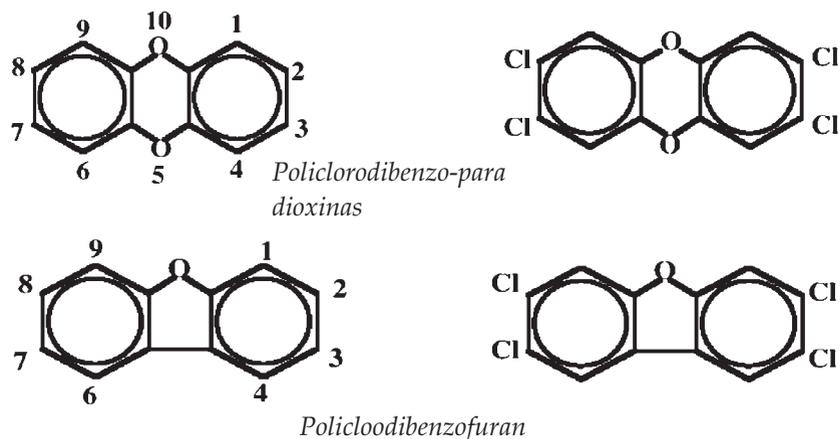
Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs), conocidos abreviadamente como dioxinas y furanos, son dos grupos de sustancias cloradas de estructura y propiedades similares que engloban a un total de 210 compuestos.

Su estructura básica está constituida por dos anillos bencénicos unidos entre sí por uno o dos átomos de oxígeno. A esta estructura se pueden incorporar entre 1 y 8 átomos de cloro por molécula, obteniéndose según el número o posición de los átomos de cloro, hasta 75 PCDDs y 135 PCDFs. De todos los PCDDs y PCDFs, los 17 isómeros con átomos de cloro en las posiciones 2,3,7 y 8 son los más tóxicos y concretamente la 2,3,7,8-tetraclorodibenzoparadioxina (2,3,7,8-TCDD) es la más peligrosa, constituyendo, de hecho, una de las sustancias más tóxicas conocidas por el hombre. Los 17 isómeros tóxicos presentan una serie de características comunes a todos los contaminantes considerados como Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs): Persistencia, Bioacumulación, Biomagnificación y Semivolatilidad.

En general son compuestos que, en estado puro, se presentan como cristales blancos. Poseen alto punto de fusión y una baja presión de vapor. Son muy poco solubles en agua y su solubilidad decrece al aumentar el número de átomos de cloro, con coeficientes de partición octanol-agua (Kow) muy elevados, de los más elevados entre los contaminantes orgánicos, lo que explica su tendencia a la bioacumulación. Debido a su baja solubilidad en agua y a su escasa

volatilidad, estos compuestos son adsorbidos por partículas finas que los transportan asociadas a ellas en suspensión en el aire o el agua. Por ello, las dioxinas y furanos a menudo se encuentran en elevadas concentraciones en sedimentos, lodos y polvo.

Estructura molecular de PCDDy PCDFs



Tienen poca volatilidad y ésta disminuye al aumentar el grado de cloración. Presentan una gran estabilidad térmica, por lo que sólo se descomponen a temperaturas muy elevadas (superiores a 750°C para la 2,3,7,8 TCDD). También son muy estables frente a la degradación química y metabólica. En las condiciones apropiadas pueden sufrir degradación fotolítica, mayor a menor número de átomos de cloro.

Estos compuestos aparecen como subproductos indeseables en una gran cantidad de procesos energéticos e industriales. Pueden estar presentes en los procesos de producción, en los materiales de partida o en los productos finales. Consecuentemente, su emisión o transferencia a materiales y medio ambiente en un proceso en concreto puede ocurrir aún cuando las dioxinas y furanos no se formen en el proceso objeto de estudio.

Las dioxinas y furanos nunca han sido producidos intencionadamente, sino que han surgido como subproductos no deseados de distintos procesos y emitidos al medio ambiente por distintas actividades naturales y antropogénicas como pudieran ser:

- procesos de combustión a gran escala: incineradoras de residuos urbanos, de lodos de depuradora, hospitalarios o industriales; incineradoras relacionadas con procesos de reciclaje de metales; centrales térmicas que emplean residuos fósiles.
- procesos de combustión a pequeña escala: motores de combustión de automóviles; combustiones de carbón, madera, aceites residuales, plásticos, etc.
- industrias químicas: producción / uso de pentaclorofenol, otros fenoles policlorados, PCBs, pesticidas clorados, compuestos alifáticos clorados, cloruro de vinilo, etc.
- procesos industriales: blanqueo de pulpa de papel, procesos metalúrgicos de producción o reciclaje de metales; industria cementera; limpiezas en seco; aceites procedentes del tratamiento de superficies metálicas; regeneración de catalizadores en la industria petroquímica, etc.
- reservorios: la naturaleza persistente e hidrofóbica de estos compuestos, causa su acumulación en suelos, sedimentos y materia orgánica. A partir de estos reservorios pueden ser redistribuidos mediante distintos procesos como la resuspensión de polvo o sedimentos y su posterior transporte.

Teniendo en cuenta que normalmente en las muestras reales no se encuentra nunca exclusivamente un sólo isómero de estos compuestos, sino que existen varios en diferentes cantidades

y cada uno de ellos con distintas propiedades toxicológicas, el conocimiento de la concentración absoluta de cada isómero no proporciona mucha información sobre el conjunto. De todos los isómeros la 2378-TCDD se considera la más peligrosa y es la molécula de la cual se tienen más datos toxicológicos y bioquímicos. Es por ello que, para poder expresar la toxicidad de cualquier isómero o de una mezcla de ellos, se hace en términos de cantidad equivalente de la 2378-TCDD. Por ese motivo, se introdujo el concepto de Factor de Equivalencia Tóxica (TEF). A cada isómero o molécula considerada como tóxica, se le asigna un factor de ponderación en relación a la 2378-TCDD que tiene un valor de 1. Al multiplicar cada una de las cantidades absolutas de isómero por el correspondiente factor se obtiene un valor de TEQ (Tetraequivalente tóxico). La suma de todos los TEQs calculados de todos los congéneres dará el Tetraequivalente tóxico de la mezcla, con el cual se valora el riesgo toxicológico de la misma.

Los diferentes valores de TEF varían en función de los datos experimentales obtenidos a través de estudios toxicológicos. En la actualidad, los resultados de los análisis de PCDD/Fs realizados se expresan utilizando los denominados TEF internacionales (I-TEF) y los propuestos por la organización mundial de la salud (WHO-TEF), sobre todo aquellos resultados referentes a muestras biológicas y de alimentos. En la siguiente tabla se presentan dichos valores.

Congénere	I-TEF	WHO-TEF		
		Mamíferos	Peces	Aves
Policloro dibenzo-p-dioxinas				
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,5	0,05
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,01	0,01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,01	0,1
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	0,01	0,01	0,001	< 0,001
OCDD	0,001	0,0001	< 0,0001	0,0001
Policloro dibenzofuranos				
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,05	1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,05	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	< 0,0001	0,0001

3.8. PBDEs: Polibromodifenil Éteres

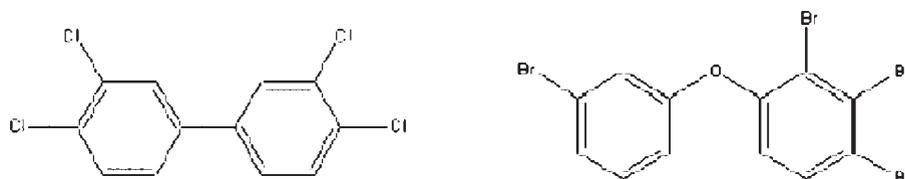
Los retardantes de llama bromados son contaminantes organohalogenados que contienen una o varias moléculas de bromo en su composición. Son compuestos de carácter ubicuo debido a su producción, aplicaciones de uso y propiedades químicas, que pertenecen a la categoría de compuestos orgánicos persistentes (COPs). Se han empleado para prevenir fuegos desde comienzos de los años 70, con una producción de unas 300.000 toneladas al año y, a pesar de no ser los retardantes de llama más utilizados (39% del mercado), son los más efectivos.

Son sustancias químicas utilizadas principalmente en plásticos, textiles, circuitos electrónicos y otros materiales para prevenir su combustión. Pueden añadirse a los productos durante o después de su fabricación, inhibiendo o incluso suprimiendo el proceso de combustión. Los retardantes de llama bromados siguen un mecanismo de acción químico con reacción en la fase gas. En ella, el retardante interrumpe la liberación de radicales en el proceso de combustión que se da en la fase gas. Cuando los procesos exotérmicos se interrumpen, el sistema se enfría y se reduce o, eventualmente, se suprime completamente el suministro de gases inflamables. De este modo retrasan el tiempo de ignición y la población puede escapar en situaciones de emergencia.

Por su carácter orgánico, estructura química y baja presión de vapor son insolubles en agua y solubles en grasas, relativamente estables y químicamente inertes gracias a su composición de anillos aromáticos. De su estabilidad química derivan sus principales características, su persistencia en el medio y su carácter bioacumulativo.

El grupo de los retardantes de llama bromados se compone de 70 variedades, siendo las más importantes por su volumen de aplicación y efectos los bifenilos policlorados (PCBs), polibromodifenil éteres (PBDEs), tetrabromobifenol A (TBBPA) y hexabromociclododecano, (HBCD).

Concretamente, los polibromodifenil éteres tienen entre 3 y 10 átomos sustituidos y una estructura similar a los PCBs (bifenilos policlorados) pero con un átomo de oxígeno entre los anillos aromáticos, como puede verse en la figura.



Estructura química de los PCBs (izq). Comparación con la estructura de los PBDEs (dcha)

Los productos de PBDEs no son sustancias puras, sino que resultan de mezclas de distintos congéneres. El número teórico de congéneres es de 209, pero no todos se usan como productos comerciales. Se emplean tres mezclas comerciales de PBDEs diferenciadas fundamentalmente por el peso molecular:

- bajo peso molecular: mezcla PentaBDE
- alto peso molecular: mezclas DecaBDE y OctaBDE.

A menor peso molecular, el compuesto es más volátil y puede ser transportado a grandes distancias, siendo más bioacumulativo; mientras que los PBDEs de alto peso molecular, al ser menos volátiles, presentan menor movilidad, aunque, por el contrario, son más fuertemente adsorbidos en los sedimentos cercanos a la fuente. Las mezclas de Penta y OctaBDE fueron prohibidas por la UE en febrero de 2003 a causa de los altos niveles detectados en diferentes matrices ambientales y al incremento de concentraciones en los tejidos humanos, mientras que el DecaBDE se encuentra en fase de estudio.

ISBN 84-491-0956-0



9 788449 109560



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE
Y MEDIO RURAL Y MARINO

CENTRO DE PUBLICACIONES
Paseo de la Infanta Isabel, 1 - 28014 Madrid