



Universidad de Valladolid

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS AGROFORESTALES

TESIS DOCTORAL

**INFLUENCIA EN LA ACUMULACIÓN DE PCBs POR
FERTILIZACIÓN CON BIO-RESIDUOS EN SUELOS AGRÍCOLAS**

JUAN MANUEL ANTOLÍN RODRÍGUEZ

Febrero de 2011

Universidad de Valladolid

Departamento de CIENCIAS AGROFORESTALES



TESIS DOCTORAL

**INFLUENCIA EN LA ACUMULACIÓN DE PCBs POR
FERTILIZACIÓN CON BIO-RESIDUOS EN SUELOS AGRÍCOLAS**

JUAN MANUEL ANTOLÍN RODRÍGUEZ

Febrero de 2011

TESIS DOCTORAL

**INFLUENCIA EN LA ACUMULACIÓN DE PCBs
POR FERTILIZACIÓN CON BIO-RESIDUOS
EN SUELOS AGRÍCOLAS**

Tesis Doctoral presentada por el Licenciado Juan Manuel Antolín
para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

Juan Manuel Antolín Rodríguez

Directora

Dra. Mercedes Sánchez Báscones
Prof. Titular de la Universidad de Valladolid

Resultados parciales de este trabajo han sido presentados en los siguientes congresos:

- J. M. Antolín, M. Sánchez Báscones y C. T. Bravo Sánchez. 2008. Influencia de la contaminación por PCBs en suelos agrícolas por la utilización de lodos de depuración de aguas residuales. II Reunión Científica sobre “Reciclado de Residuos Orgánicos”, Palencia, España.

- J. M. Antolín, M. Sánchez Báscones, V. Pando Fernández, C. T. Bravo Sánchez y D. Gómez. 2010. Influencia en el contenido de policlorobifenilos en suelos agrícolas por la utilización de bio-residuos como fertilizantes. II Jornadas de la Red Española de Compostaje, Burgos, España.

- C. T. Bravo Sánchez, D. Gómez Jorge, M. Sánchez Báscones, J. M. Antolín y T. Gallardo Calvo. 2010. Evolución del contenido de metales pesados en suelos agrícolas tras la aplicación de compost de RSU y lodos EDAR como fertilizante. II Jornadas de la Red Española de Compostaje, Burgos, España.

A Rosa y Alba



AGRADECIMIENTOS

En esta página me gustaría expresar mi más sincera gratitud a todas las personas que han participado activamente o moralmente en la realización de esta Tesis.

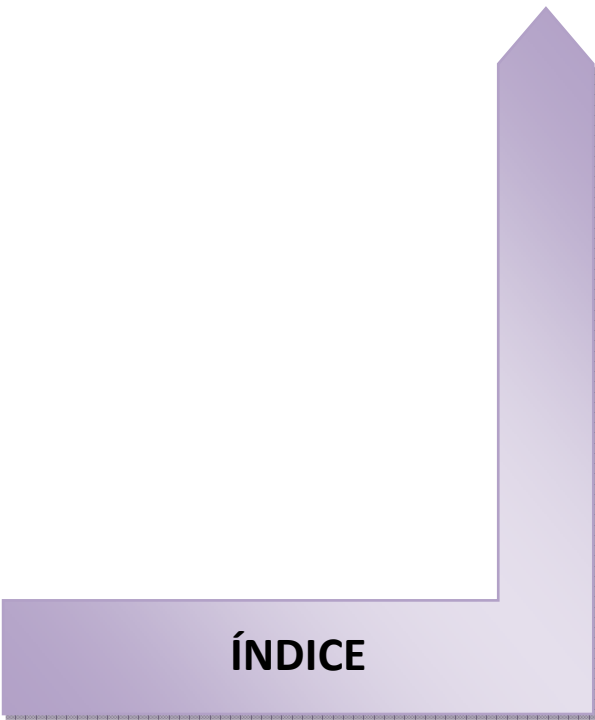
De una manera muy especial quisiera agradecer a la Doctora Mercedes Sánchez Báscones, su confianza, paciencia y buenos consejos para la realización de este trabajo.

Al personal involucrado en este proyecto, tanto a los que están, Valentín Pando, Carmen Bravo, Juan Carlos y Teresa, como a los que estuvieron.

A mis compañeros de Cartif porque su apoyo siempre se mantuvo a lo largo de todos estos años. Ayudándome a vislumbrar el final cada vez más cercano.

Por supuesto, también quiero agradecer a mi abuela, a mis padres, a mis hermanos, a Rosa y Alba, por su apoyo personal.

A todos MUCHAS GRACIAS



ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GENERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	BIO-RESIDUOS.....	5
3.1.1	Residuos sólidos urbanos (RSU).....	6
3.1.1.1	Composición de los Residuos sólidos urbanos (RSU).....	7
3.1.1.2	Producción de Residuos sólidos urbanos (RSU).....	7
3.1.2	Lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas.....	9
3.1.2.1	Composición de los lodos.....	10
3.1.2.2	Producción de lodos.....	10
3.1.3	Beneficios de la utilización de bio-residuos como fertilizantes en suelos.....	12
3.1.4	Problemática del uso de bio-residuos.....	14
3.2	POLICLORADOS BIFENILOS (PCBs).....	17
3.2.1	Introducción.....	17
3.2.2	Clasificaciones.....	20
3.2.3	Propiedades.....	22
3.2.4	Producción industrial.....	26
3.2.5	Aplicaciones industriales.....	28
3.3	EFFECTOS EN LA SALUD.....	32
3.3.1	Clasificación de los PCBs según el riesgo para la salud.....	32
3.3.2	Rutas de ingestión de los PCBs en el ser humano.....	33
3.3.2.1	Aire.....	33
3.3.2.2	Agua.....	34
3.3.2.3	Alimentación.....	35
3.3.2.4	Influencia de la rutas de ingestión de los PCBs en el ser humano.....	36
3.3.3	Rutas de exposición a los PCBs por utilización de Bio-residuos en suelos agrícolas.....	37
3.3.3.1	Transferencia suelo-planta.....	37
3.3.3.2	Transferencia suelo-(planta)-animal.....	38
3.3.4	Efectos en la salud humana.....	39
3.3.5	Disruptor endocrino.....	41
3.4	EFFECTOS EN EL MEDIO AMBIENTE.....	42
3.4.1	Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs).....	42
3.4.2	Mecanismos o modelos de transporte.....	43

3.4.3	Procesos de intercambio aire-superficie.....	46
3.4.4	Comportamiento de los PCBs en el medioambiente.....	46
3.4.5	Dispersión ambiental de los PCBs.....	49
3.4.6	Bioacumulación.....	50
3.5	SUELOS.....	51
3.5.1	Influencia del contenido de materia orgánica en la concentración de PCBs en suelos.....	52
3.5.2	Concentración de PCBs en suelos.....	53
3.5.3	Composición del perfil de los PCBs.....	57
3.6	BIO-RESIDUOS (LODOS Y COMPOSTS).....	58
3.6.1	Origen de los PCBs en lodos procedentes de EDARs y en compost de RSU.....	58
3.6.2	Concentración de PCBs en los diferentes tipos de Bio-residuos.....	60
3.6.3	Pérfil de los congéneres de PCBs en bio-residuos.....	62
3.6.4	Utilización de bio-residuos como fertilizantes.....	62
3.7	BREVE INTRODUCCIÓN DE LA LEGISLACIÓN.....	65
3.7.1	Legislación específica de PCBs.....	65
3.7.2	Legislación específica de lodos.....	67
4	MATERIALES Y MÉTODOS.....	70
4.1	INTRODUCCIÓN.....	70
4.2	METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN EN CAMPO.....	72
4.2.1	Selección y caracterización de los suelos.....	72
4.2.1.1	Breves referencias edafo-climáticas y socio-culturales de “El Cerrato” palentino..	72
4.2.1.2	Breves referencias edafo-climáticas y socio-culturales de la comarca de “Tierra de Campos” palentina.....	73
4.2.1.3	Parcelas de ensayo.....	74
4.2.1.4	Caracterización de los suelos objeto de estudio.....	76
4.2.2	Selección y caracterización de los bio-residuos a utilizar.....	79
4.2.2.1	Cantidad de bio-residuo aplicado como fertilizante en suelos agrícolas.....	83
4.2.2.2	Fertilizante mineral complementario.....	86
4.2.3	Instalación de los campos de ensayo.....	87
4.3	METODOLOGÍA DE ANÁLISIS.....	90
4.3.1	Métodología del análisis para la determinación de PCBs en bio-residuos y suelos.....	90
4.3.1.1	Reactivos y patrones.....	95
4.3.1.2	Instrumentación.....	95
4.3.1.3	Metodología de análisis.....	96
4.3.1.4	Condiciones del análisis de cromatografía de gases.....	102
4.3.1.5	Requerimientos de calidad.....	104
4.3.1.6	Limpieza.....	106
4.3.2	Determinación de metales totales.....	106
4.3.2.1	Metodología.....	108

4.3.3	Otros métodos analíticos utilizados para la caracterización de los bio-residuos y suelos objeto de estudio.	111
4.4	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	112
5	RESULTADOS	114
5.1	INTRODUCCIÓN.	114
5.2	Parámetros Físico-Químicos y contenido en metales pesados.	116
5.2.1	Bio-residuos.....	116
5.2.2	Caracterización de los suelos previos a la aplicación de los bio-residuos.	119
5.3	Determinación del contenido de PCBs en los Bio-residuos.	121
5.3.1	Concentración de PCBs totales en los bio-residuos.....	123
5.3.2	Comparación de la concentración de los PCBs en los bio-residuos.	125
5.3.3	Descripción gráfica del contenido de la concentración de los PCBs en los bio-residuos.	129
5.3.3.1	Concentración del PCB 28 en los bio-residuos.	129
5.3.3.2	Concentración del PCB 52 en los bio-residuos.	130
5.3.3.3	Concentración del PCB 101 en los bio-residuos.	131
5.3.3.4	Concentración del PCB 118 en los bio-residuos.	132
5.3.3.5	Concentración del PCB 153 en los bio-residuos.	133
5.3.3.6	Concentración del PCB 138 en los bio-residuos.	133
5.3.3.7	Concentración del PCB 180 en los bio-residuos.	134
5.3.3.8	Concentración de los PCBs TOTALES (\sum PCBs7) en los bio-residuos.	135
5.3.4	Descripción general de los bio-residuos.	137
5.3.4.1	Compost de Residuos Sólidos Urbanos.....	137
5.3.4.2	Lodo de EDAR compostado.....	138
5.3.4.3	Lodo Deshidratado de EDAR.....	139
5.3.4.4	Perfil porcentual de los PCBs que componen los bio-residuos.	141
5.3.5	Relación entre el contenido de metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los bio-residuos.	143
5.3.5.1	Relación entre el contenido de Materia Orgánica respecto al contenido de los PCBs en los bio-residuos.....	144
5.3.5.2	Relación entre el contenido de Metales Pesados respecto al contenido de los PCBs en los bio-residuos.....	144
5.4	Determinación del contenido de PCBs en los Suelos Origen.....	147
5.4.1	Concentración de PCBs totales en el suelo origen.....	147
5.4.2	Comparación de la concentración de PCBs en los suelos origen	151
5.4.3	Estudio del contenido de los PCBs en el suelo origen y su evolución temporal.	153
5.4.4	Descripción general del contenido de PCBs en los suelos origen.	154
5.4.4.1	Perfil de los congéneres que componen el contenido de PCBs en los suelos.	157
5.4.5	Relación entre el contenido de metales pesados y materia orgánica respecto al contenido en PCBs en el suelo origen.	158
5.5	Determinación del contenido de PCBs en los Suelos tratados con bio-residuos como fertilizantes. ...	161

5.5.1	Contenido total de PCBs en los suelos con bio-residuos.....	161
5.5.2	Comparación de las concentraciones de PCBs en los suelos con bio-residuos y en los suelos origen (sin bio-residuos).....	166
5.5.2.1	Estudio de la variación de la concentración de PCBs en los suelos debido a la aplicación de bio-residuos	168
5.5.2.2	Estudio de la variación de la concentración de PCBs en los suelos debido al tipo de bio-residuo y al año	169
5.5.3	Evolución del contenido de PCBs en el suelo con bio-residuos.....	170
5.5.3.1	Evolución del contenido del PCB 28 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	170
5.5.3.2	Evolución del contenido del PCB 52 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	170
5.5.3.3	Evolución del contenido del PCB 101 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	171
5.5.3.4	Evolución del contenido del PCB 118 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	172
5.5.3.5	Evolución del contenido del PCB 153 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	173
5.5.3.6	Evolución del contenido del PCB 138 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	174
5.5.3.7	Evolución del contenido del PCB 180 en los suelos según el tipo de bio-residuo.....	175
5.5.3.8	Evolución del contenido de PCBs TOTALES en los suelos según el tipo de bio-residuo.	176
5.5.4	Contenido de PCBS en el suelo por localidad según el tipo de bio-residuo al final de la experimentación.....	178
5.5.5	Variación porcentual de la composición de PCBs en el suelo con bio-residuo.....	182
5.5.6	Relación entre el contenido de metales pesados y materia orgánica respecto al contenido de PCBs en los suelo tratados con bio-residuos.....	186
5.6	ESTIMACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LOS BIO-RESIDUOS EN LA CONCENTRACIÓN DE PCBS DEL SUELO.....	190
5.6.1	Estimación de la contribución de cada congénere en la acumulación de PCBs en los suelos agrícolas.....	195
5.6.1.1	Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el tipo de bio-residuo.. ..	195
5.6.1.2	Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según la localidad.	197
5.6.1.3	Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el tipo de cultivo (Secano o Regadío).....	198
5.6.2	Extrapolación del contenido de PCBs en el suelo hasta el año 2017.....	199
6	CONCLUSIONES.....	202
7	BIBLIOGRAFÍA.....	204
	ANEXOS.....	A.1
A.1	MARCAS COMERCIALES Y FABRICANTES DE PCBs.....	A.1
A.2	CLASIFICACIÓN DE LOS PCBS SEGÚN LA IUPAC.....	A.1

A.3	ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LOS PCBs.	A.7
A.4	Datos y resultados del análisis estadístico de los PCBs en los bio-residuos.	A.15
A.4.1	Concentración de PCBs y materia orgánica en bio-residuos por tipo y año.....	A.15
A.4.2	Análisis estadístico de los valores de PCBs en los bio-residuos.	A.16
A.5.	Datos y resultados del análisis estadístico de los PCBs en los suelos.	A.22
A.5.1	Datos de PCBs y materia orgánica en suelos	A.22
A.5.2	Análisis estadístico de los valores de los suelos tratados y sin tratar (suelo origen).....	A.26

ÍNDICE TABLAS

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Tabla 3.1: Composición de la basura doméstica.	7
Tabla 3.2. Clasificación de los PCBs según el número de cloros (% en peso para los Arocloros).....	22
Tabla 3.3: Descripción de los PCBs denominados indicadores medioambientales según las diferentes clasificaciones.	22
Tabla 3.4: Capacidad de adsorción en compuestos no polares según el coeficiente de partición K_{ow}	24
Tabla 3.5: Propiedades relacionados con el comportamiento medioambiental de diferentes tipos de contaminantes. Las propiedades de los PCBs se describen según el grado de cloración.	25
Tabla 3.6: Valores de toxicidad de los no-orto y mono-orto PCBs.	26
Tabla 3.7. Producción total de PCBs (t) por fabricante desde el comienzo de su producción hasta el final de la misma.....	27
Tabla 3.8. Aplicaciones industriales más comunes de los PCBs.....	29
Tabla 3.9. Producción total de PCBs y uso en transformadores y grandes condensadores entre 1930 y 1980 (en toneladas)	30
Tabla 3.10. Usos más comunes según el tipo de Arocloro.	31
Tabla 3.11. Definiciones de terminologías usadas según la IARC 1999 (International Agency for Research on Cancer of the WHO).	33
Tabla 3.12. Aportación a la ingesta diaria de PCBs por aire, líquido o alimentación.	37
Tabla 3.13. Compuestos clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COPs).	43
Tabla 3.14. Valores preferenciales de propiedades físicas para la distribución de los PCBs en aire, agua, suelo o biota	47
Tabla 3.15. Concentraciones de PCBs en suelos	56
Tabla 3.16: Concentración de PCBs en Bio-residuos.....	61

4. MATERIALES Y MÉTODOS.

Tabla 4.1: Factores y niveles para el análisis estadístico.....	71
Tabla 4.2: Características de ubicación y uso de cada una de las parcelas	76
Tabla 4.3: Composición físico-química de cada una de las 4 parcelas en las que se va a realizar el presente trabajo de investigación (2004).	77
Tabla 4.4: Valores límite de concentración de metales pesados en los suelos (mg/kg de suelo seco) según su valor de pH.....	78
Tabla 4.5: Valores de concentración de metales pesados en los suelos (mg/kg de suelo seco) respecto al valor propuesto de la U.E. más restrictivo que el Real Decreto 1310/1990.	79
Tabla 4.6: Composición de los bio-residuos utilizados en esta experiencia en el año 2004.....	81

Tabla 4.7: Valores límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a agricultura (mg/kg de lodo seco)	82
Tabla 4.8: Contenido máximo de metales pesados (mg/kg de materia seca) de los productos fertilizantes.	82
Tabla 4.9: Aportaciones máximas anuales de metales pesados a los suelos (medias de 10 años) (g/ha* año)	84
Tabla 4.10: Necesidades de N, P, K por subparcela (kg por 96 m ²) a cubrir con fertilización.	85
Tabla 4.11: Cantidad de abono orgánico a adicionar sobre el suelo en cada uno de los casos (kg/ 96 m ² ó subparcela).	85
Tabla 4.12: Abonado orgánico y mineral de las parcelas según tratamientos.	86
Tabla 4.13: Volumen de ácido sulfúrico según el porcentaje de sílice modificada.	97
Tabla 4.14: Longitudes de onda para la medida de metales por absorción atómica.	110
Tabla 4.15: Otros métodos analíticos utilizados para la caracterización de los bio-residuos y suelos.	111

5. RESULTADOS.

Tabla 5.1: Contenido de los metales en los distintos bio-residuos orgánicos.	118
Tabla 5.2: Clases de bio-residuos.	121
Tabla 5.3: Concentración de PCBs totales en los bio-residuos (ng/g).....	123
Tabla 5.4: Comparación entre la concentración de los PCBs respecto al año en los bio-residuos.	126
Tabla 5.5: Comparación entre la concentración de los PCBs respecto al tipo de bio-residuo por año.	128
Tabla 5.6: Composición relativa de los PCBs en los bio-residuos según el grado de cloración.....	142
Tabla 5.7: Matriz de correlación del contenido de metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los bio-residuos.	143
Tabla 5.8: Descripción de los suelos.	147
Tabla 5.9: Comparación de los valores de los PCBs en el suelo Origen, según localidad.	152
Tabla 5.10: Porcentaje relativo según el grado de cloración en los suelos Origen.	158
Tabla 5.11: Matriz de correlación del contenido de metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los suelos origen.	159
Tabla 5.12: Concentración del contenido total de PCBs en el año final de cada experiencia para cada localidad según el tipo de bio-residuo utilizado.	161
Tabla 5.13: Análisis de varianza de los suelos tratados y sin tratar con fertilizantes orgánicos.....	167
Tabla 5.14: Comparación de medias de los valores de los PCBs en los suelos tratados con bio-residuos y en el suelo origen.....	168
Tabla 5.15: Concentración de metales pesados y PCBs en el suelo origen y en los bio-residuos	186
Tabla 5.16: Matriz de correlación entre el contenido de PCBs respecto al contenido de materia orgánica y de metales pesados para los suelos tratados con bio-residuos.	187
Tabla 5.17: Concentraciones de metales en los suelos tratados y suelo origen (ppm)	189
Tabla 5.18: Humedad en los bio-residuos por año.	191

Tabla 5.19: Porcentaje de cantidades másicas de bio-residuos respecto a la masa total del suelo (parcela).	191
Tabla 5.20: Cantidad estimada de PCBs aportada por cada bio-residuo en cada parcela por año (ng PCBs/g suelo/año)	192
Tabla 5.21: Estimación de la contribución de los bio-residuos en la concentración de PCBs del suelo. .	193
Tabla 5.22: Relación entre el contenido de metales pesados calculado experimentalmente y teóricamente.	194
Tabla 5.23: Parámetros de la ecuación que simula la concentración de PCBs en bio-residuos.....	199

ANEXOS

Tabla A.1.1: Marcas comerciales y fabricantes de policlorobifenilos (PCBs).....	A.1
Tabla A.2.1: Clasificación de los PCBs según la IUPAC.....	A.1
Tabla A.3.1: Tiempos de retención de todos los analitos respecto al patrón interno PCB 209.	A.8
Tabla A.3.2: Parámetros de las rectas de calibrado y límites de detección para los PCBs en los bio- residuos.....	A.9
Tabla A.3.3: Parámetros de las rectas de calibrado y límites de detección de los PCBs en los suelos...	A.10
Tabla A.3.4: Parámetros de recuperación del método de análisis	A.12
Tabla A.3.5: Tiempos de retención e iones característicos de los PCBs mediante cromatografía de gases- masas.	A.13
Tabla A.4.1: Contenido de PCBs y materia orgánica en los bio-residuos (valores de PCBs como (ng/g).....	A.15
Tabla A.4.2 Test global del modelo lineal utilizado en el tratamiento estadístico de las concentraciones de PCBs en los bio-residuos.	A.16
Tabla A.4.3 Test de normalidad (Kolmogorov-Smirnov).....	A.16
Tabla A.4.4: Datos del análisis de varianza (ANOVA) para cada variable (PCBs) en los bio-residuos respecto a los factores año, tipo y la interacción de ambos.....	A.17
Tablas A.4.5: Test de comparaciones múltiples (Fisher) de los valores de cada congénere de PCB en los bio-residuos respecto al Factor de la interacción Año*Tipo.....	A.18
Tabla A.4.6: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en el lodo deshidratado (LD).....	A.20
Tabla A.4.7: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en el Compost de Residuos sólidos urbanos (BC).....	A.20
Tabla A.4.8: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en el lodo compostado (LC).....	A.21
Tabla A.5.1: Contenido de PCBs y materia orgánica en los suelos según el tratamiento, zona, tipo de cultivo y año (Valores de PCBs como ng/g).....	A.22
Tabla A.5.2: Análisis de varianza (ANOVA) de los valores de PCBs y materia orgánica, de los suelos tratados y sin tratar con fertilizantes orgánicos, respecto a los factores año, tratamiento, tipo y zona..	A.26

Tablas A.5.3: Análisis de comparación de medias según Tukey de los valores de cada congénere de PCB y materia orgánica respecto al Factor Tratamiento.....A.27

Tablas A.5.4: Análisis de comparación de medias según Tukey de los valores de cada congénere de PCB y de la materia orgánica respecto al Factor de la interacción Año*Tratamiento..... A.30

Tabla A.5.5: Test de normalidad (Kolmogorov).....A.32

Tabla A.5.6: Test del ratio de verosimilitud del modelo nulo A.32

Tabla A.5.7: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos tratados con compost de residuos sólidos urbanos (BC).....A.33

Tabla A.5.8: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos tratados con lodo deshidrtado (LD).....A.33

Tabla A.5.9: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos tratados con lodo compostado (LC).....A.34

Tabla A.5.10: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos sin tratar (suelo origen).....A.34

ÍNDICE FIGURAS

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Figura 3.1: Evolución de la generación de residuos urbanos por habitante en la UE y en España entre los años 1996-2007.	8
Figura 3.2: Destino de los residuos urbanos en la UE y en España entre los años 1996-2007.....	9
Figura 3.3: Producción de lodos (en miles t de materia seca) en España entre los años 1997 y 2007.....	11
Figura 3.4: Destino de los lodos (miles de toneladas de materia seca).....	12
Figura 3.5: Porcentaje de materia orgánica en la Península Ibérica	13
Figura 3.6. Estructura química de los PCBs	17
Figura 3.7: Porcentaje de uso de los PCBs según el tipo de aplicación.....	18
Figura 3.8. Estructura química de los no-orto policlorobifenilos.	20
Figura 3.9. Estructura química de los mono-orto policlorobifenilos.	21
Figura 3.10: Estructura química espacial de los orto policlorobifenilos (no planar).	21
Figura 3.11. Estructura química de la dioxina 2,3,7,8 TCDD	25
Figura 3.12: Porcentajes de producción de PCBs según fabricante.....	27
Figura 3.13: Transformadores eléctricos	28
Figura 3.14: Concentración en aire del PCB 153 (pg/m ³) para Europa en el año 2007.....	34
Figura 3.15: Aporte de PCBs (Σ PCBs ¹¹) en la ingesta diaria de productos alimenticios (en porcentaje). .36	
Figura 3.16: Mecanismos o modelos de transporte de los Compuestos Orgánicos Persistentes (como los PCBS).....	45
Figura 3.17: Procesos más relevantes que pueden experimentar los PCBs en un suelo agrícola.	48
Figura 3.18: Mapa del contenido de Materia Orgánica en Europa.....	53
Figura 3.19: Distribución en Europa del PCB-153, concentración (ng/g) en suelos en 2007.	55
Figura 3.20: Mapa mundial de los países que han ratificado el Convenio de Estocolmo (9/12/2009).....	66

4. MATERIALES Y MÉTODOS.

Figura 4.1: Localización de la comarca del Cerrato en la región de Castilla-León.	72
Figura 4.2: Localización de la comarca Tierra de Campos en la región de Castilla-León.	73
Figura 4.3: Parcela de Amayuelas Secano.....	75
Figura 4.4: Parcela de San Cebrián Regadío	75
Figura 4.5: Parcela de Villamediana Secano	75
Figura 4.6: Parcela de Villamediana Regadío	75
Figura 4.7: Detalle de muestreo de suelos	77
Figura 4.8: Detalle tamizado de suelos.....	77
Figura 4.9: Lodo deshidratado (LD).....	80
Figura 4.10: Compost de residuos sólidos urbanos (BC)	80

Figura 4.11: Compost de lodo procedente de EDAR (LC).....	80
Figura 4.12: Adición de los bio-residuos en las parcelas de ensayo.....	89
Figura 4.13: Detalle del procedimiento de extracción mediante un equipo Soxhlet.....	98
Figura 4.14: Disoluciones obtenidas mediante extracción Soxhlet de las muestras de estudio.....	99
Figura 4.15: Detalle de la columna para la purificación de los bio-residuos.....	100
Figura 4.16: Detalle de la columna para la purificación de los suelos.....	101
Figura 4.17: Purificación en columna.....	101
Figura 4.18: Detalle de los vasos de teflón utilizados.	108

5. RESULTADOS.

Figura 5.1: Concentración de PCBs totales en los bio-residuos (ng/g).	125
Figura 5.2: Variación de la concentración del PCB 28 en los bio-residuos entre años.	129
Figura 5.3: Variación de la concentración del PCB 52 en los bio-residuos entre años.	130
Figura 5.4: Variación de la concentración del PCB 101 en los bio-residuos entre años.	131
Figura 5.5: Variación de la concentración del PCB 118 en los bio-residuos entre años.	132
Figura 5.6: Variación de la concentración del PCB 153 en los bio-residuos entre años.	133
Figura 5.7: Variación de la concentración del PCB 138 en los bio-residuos entre años.	134
Figura 5.8: Variación de la concentración del PCB 180 en los bio-residuos entre años.	135
Figura 5.9: Variación de la concentración total de PCBs (\sum PCBs7) en los bio-residuos entre años.	135
Figura 5.10: Concentración de los congéneres en el compost de RSU (BC) entre los años 2004-2007...138	
Figura 5.11: Concentración de los congéneres en el compost de lodo (LC) entre los años 2004-2007 ...139	
Figura 5.12: Concentración de los congéneres en el lodo deshidratado (LD) entre los años 2004-2007 .140	
Figura 5.13: Morfología del Lodo Deshidratado (LD).	141
Figura 5.14: Morfología del Compost de RSU (BC).....	141
Figura 5.15: Composición relativa de los PCBs en los bio-residuos según el grado de cloración	142
Figura 5.16: Correlación entre el contenido de los metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los bio-residuos.....	145
Figura 5.17: Evolución temporal del contenido de \sum PCBs7 en los suelos origen.	148
Figura 5.18: Concentración de PCBs en los suelos Origen	149
Figura 5.19: Concentración de PCBs totales según la comarca.....	150
Figura 5.20: Concentración de PCBs entre tipo de cultivos	151
Figura 5.21: Concentración de los PCBs Totales en el suelo origen.	153
Figura 5.22: Concentración de los PCBs en Amayuelas entre los años 2005-2008	155
Figura 5.23: Concentración de los PCBs en San Cebrián de Campos entre los años 2005-2006.....	155
Figura 5.24: Concentración de los PCBs en Villamediana Secano entre los años 2005-2008	156
Figura 5.25: Concentración de los PCBs en Villamediana Regadío entre los años 2005-2008	156
Figura 5.26: Porcentaje relativo según el grado de cloración en los suelos origen.	157
Figura 5.27: Correlación del contenido de materia orgánica respecto a los PCBs en los suelos origen. .160	

Figura 5.28: Variación media de la concentración de PCBs en el año 2008 según la zona.....	162
Figura 5.29: Variación media de la concentración de PCBs en el año 2008 según el tipo de cultivo.	163
Figura 5.30: Concentración del contenido total de PCBs en el año final de la experiencia para cada tratamiento.....	164
Figura 5.31: Relación de la concentración total de PCBs de los suelos con bio-residuos entre los suelos origen (sin bio-residuos).....	165
Figura 5.32: Concentración del PCB 28 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	170
Figura 5.33: Concentración del PCB 52 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	171
Figura 5.34: Concentración del PCB 101 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	172
Figura 5.35: Concentración del PCB 118 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	173
Figura 5.36: Concentración del PCB 153 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	174
Figura 5.37: Concentración del PCB 138 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	175
Figura 5.38: Concentración del PCB 180 en suelo según el tipo de bio-residuo.....	176
Figura 5.39: Concentración de PCBs Totales en suelo según el tipo de bio-residuo.....	177
Figura 5.40: Concentración de PCBs en Amayuelas según el tipo bio-residuo en el año 2008	178
Figura 5.41: Concentración de PCBs en el suelo de San Cebrián de Campos según el tipo bio-residuo en el año 2008.	179
Figura 5.42: Concentración de PCBs en el suelos de Villamediana Secano según el tipo bio-residuo en el año 2008.	180
Figura 5.43: Concentración de PCBs en el suelo de Villamediana Regadío según el tipo bio-residuo en el año 2008.	181
Figura 5.44: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de Amayuelas.	183
Figura 5.45: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de San Cebrián de Campos.....	183
Figura 5.46: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de Villamediana Secano	184
Figura 5.47: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de Villamediana Regadío	185
Figura 5.48: Matriz de correlación entre los PCBs totales y la materia orgánica y metales.....	188
Figura 5.49: Porcentaje de similitud de la concentración de PCBs totales Teórica/Real	194
Figura 5.50: Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el bio- residuo.	196
Figura 5.51: Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según la localidad.	197
Figura 5.52: Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el tipo de cultivo (Secano o Regadío).	198
Figura 5.53: Simulación de la variación del contenido de PCBs totales en suelos por la utilización de bio- residuos como fertilizantes.	200

ANEXOS.

Figura A.3.1: Cromatograma de una disolución patrón de PCBs (30, 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180 y 209).	A.7
Figura A.3.2: Cromatograma de una muestra real (suelo).....	A.8
Figura A.3.3: Rectas de calibrado de los PCBs para los bioresiduos.	A.9
Figura A.3.4: Rectas de calibrado de los PCBs para las muestras de los suelos.	A.10
Figura A.3.5: Blanco comparado con un patrón de concentración 0,02 ng/μL.	A.11
Figura A.3.6: Ventanas de iones.....	A.12
Figura A.3.7: Identificación de los PCBs de una muestra real por comparación con una muestra dopada....	A.13
Figura A.3.8: Efecto de la falta de eliminación de los compuestos sulfurados	A.14



1. INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

La Unión Europea, en la última década, ha promulgado una serie de Directivas y normativas cuya aplicación ha generado un aumento de la producción de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, la normativa desde el año 1998 que ha prohibido el vertido de lodos residuales en el mar y la directiva 91/271/CE que obliga al tratamiento de las aguas residuales de núcleos urbanos con más de 2.000 habitantes.

El tratamiento de los residuos, en España, está regulado por la Ley 10/1998, de 21 de Abril. Esta ley establece que, en el tratamiento de los residuos, se debe fomentar por este orden su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización. La política actual de la UE está, mediante nuevas normativas, obligando a los estados miembros a aumentar la reducción y la reutilización de los residuos. Con el objeto de cumplir esta política, la Junta de Castilla-León mediante la orden MAM/1711/2009 pretende reducir el porcentaje de materia orgánica biodegradable destinada a vertedero, potenciando la reutilización de bio-residuos en aplicaciones agronómicas.

La utilización de bio-residuos como fertilizantes o enmendantes orgánicos de suelos agrícolas está siendo ampliamente usada como técnica de gestión. La agricultura juega un papel muy importante en la reutilización de bio-residuos aprovechándolos como aporte de elementos nutrientes como (N, P, K, Ca y Mg) en ciclos naturales. Su aplicación como fertilizante en suelos agrícolas, es el sistema de gestión más económico para el uso de grandes cantidades de bio-residuos.

Sin embargo, existe una creciente discusión sobre la posible contaminación del suelo por la aplicación de estos bio-residuos como fertilizantes o enmendantes orgánicos. En los últimos años, el reconocimiento de que estos bio-residuos contienen contaminantes orgánicos persistentes (COPs), en particular dioxinas (PCDDs), furanos (PCDFs) y policlorobifenilos (PCBs) ha impulsado el desarrollo de una serie de estudios sobre los posibles orígenes de estos contaminantes y una evaluación del riesgo que podrían tener en la cadena alimenticia y finalmente en el ser humano.

Respecto a la aplicación de lodos de depuradora en suelos agrícolas, la Directiva 86/278/CEE establece límites sobre la concentración de metales pesados sin ningún tipo de restricción para contaminantes orgánicos. La Unión Europea está actualmente estudiando la promulgación de una legislación que limite la concentración de PCDDs, PCDFs y PCBs en bio-residuos para su aplicación en campos de cultivos. Actualmente no existe ningún tipo de acuerdo, lo que conlleva, a la existencia de países como Alemania que incluyen en su legislación valores límites en el contenido de PCDDs, PCDFs y PCBs y otros, como en el caso de España, donde no existe ningún tipo de restricción.

La caracterización de contaminantes como los PCBs y su observación en el tiempo ha recibido poca atención, sobre todo en países como España. Varias son las causas, siendo la principal la ausencia de legislación que obligue a un control de este tipo de contaminantes y otras secundarias como el coste económico de la determinación de estos compuestos debido a la complejidad y el tiempo necesario para su análisis.

Los PCBs están incluidos en la lista de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) prohibidos por el Convenio de Estocolmo por su toxicidad, persistencia en el medioambiente y alta movilidad. Estos compuestos han sido ampliamente usados en la industria eléctrica (en transformadores y condensadores) y también en productos de consumo como en tintas, papeles y pinturas.

La prohibición de fabricación de los PCBs desde los años 90 a escala mundial, así como, las medidas cada vez más restrictivas sobre el control de residuos está influyendo en que su concentración en el medioambiente sea cada vez menor. Debido a que los PCBs son compuestos lipofílicos con capacidad de acumularse en organismos vivos, no debe sobreestimarse su poder de toxicidad, siendo posible su bioconcentración en la grasa y la leche de animales domésticos y, por lo tanto, su entrada en la cadena alimenticia.

Estudios en laboratorio determinaron que existe acumulación de PCBs, por la utilización de bio-residuos como enmendantes o fertilizantes en suelos agrícolas (Folch

et al., 1996; Gibson *et al.*, 2005). Si bien, se debe tener en cuenta que estos resultados se obtuvieron con concentraciones y cantidades de bio-residuos superiores a las utilizadas en condiciones reales en labores agrícolas.

En los escasos trabajos realizados en campos de cultivos, también se obtuvo la misma conclusión, es decir, que el contenido de PCBs de los bio-residuos se acumula en los suelos agrícolas (McLachlan *et al.*, 1994; Alcock *et al.*, 1996; Eljarrat *et al.*, 1997) . Aunque recientemente, Düring (2002), confirmó la ausencia de un aumento de la concentración de PCBs, siendo la elevada concentración de PCBs en los suelos agrícolas donde se aplicaron lodos EDAR los que influyeron en este resultado.

En el presente estudio se ha determinado la influencia, en la contaminación por PCBs de suelos agrícolas, por la utilización de bio-residuos como fertilizantes en cuatro años. A diferencia de otros estudios, la parte experimental se ha desarrollado en las condiciones reales de los campos de cultivo. Además, en este trabajo se incluye la monitorización de tres tipos diferentes de bio-residuos, en suelos de secano y regadío situados en dos comarcas diferentes (Tierra de Campos y Cerrato) de la provincia de Palencia.



2. OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general, en este estudio, es la determinación de la influencia en la concentración de PCBs en suelos agrícolas por la utilización de tres tipos de bio-residuos como fertilizantes agrícolas durante un periodo de cuatro años.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Evaluar la concentración de PCBs de los tres tipos de bio-residuos determinando sus posibles diferencias y origen de la misma. Además, se estudiarán las posibles relaciones entre el contenido de metales y de materia orgánica respecto a la concentración de PCBs.

2. Estudiar la composición de PCBs de los suelos origen utilizados en esta experiencia. Evaluar sus posibles diferencias y el origen de la misma. También se determinará la posible relación entre el contenido de metales y materia orgánica respecto a la cantidad de PCBs.

3. Evaluar la variación de la concentración de PCBs por la utilización de bio-residuos como fertilizantes orgánicos durante cuatro años de experimentación en los diferentes suelos. Se analizará la influencia de cuatro factores como el tipo de tratamiento, la zona, el tipo de cultivo y el año.

4. Determinar si la posible acumulación de metales o materia orgánica puede relacionarse con la concentración de PCBs.

5. Determinar el rendimiento de transferencia de PCBs del bio-residuo al suelo mediante la relación entre las cantidades calculadas teóricamente y las cantidades obtenidas experimentalmente.

6. Por último, se evaluará la influencia de la acumulación de PCBs en los diferentes suelos como factor problemático en la salud humana.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIO-RESIDUOS.

La mayoría de las sociedades modernas están logrando su desarrollo sin controlar adecuadamente todas las presiones ambientales generadas sobre su entorno. Este desarrollo se ha forjado mediante procesos y actividades que llevan implícita la producción de una gran cantidad de residuos. Las pautas de consumo y la actividad económica están dando lugar al aumento de la generación de residuos y de los problemas derivados de su inadecuada gestión, sin que se produzca el desacoplamiento entre el crecimiento económico y la producción de residuos.

En España y en general en todos los países desarrollados, cada vez se genera una mayor cantidad de residuos que pueden ser muy contaminantes y que, en la mayoría de las ocasiones, no se tiene conocimiento de cómo gestionarlos. La normativa que regula los residuos en España corresponde a la Ley 10/1998, de 21 de Abril, cuyo objeto es prevenir la producción de residuos, establecer el régimen jurídico de su producción, gestión y fomentar por este orden su reducción, reutilización, reciclado y otras formas de valorización, así como regular los suelos contaminados con la finalidad de proteger el medio ambiente y la salud de las personas.

La producción, gestión y eliminación de los residuos urbanos es uno de los aspectos más preocupantes en relación con la sostenibilidad del desarrollo y la degradación del medio ambiente. Por este motivo, actualmente se está impulsando la reutilización de los bio-residuos procedentes del tratamiento de aguas residuales de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) y de la fracción biomásica de los residuos urbanos de los centros de tratamiento de residuos (CTRs), ya sea porque en la actualidad las fuentes tradicionales de materia orgánica como el estiércol son cada vez más escasas o porque los fertilizantes minerales tiene un alto coste económico que está obligando a los productores agrícolas a buscar nuevas alternativas que reduzcan los costes de producción.

La Junta de Castilla-León mediante la orden MAM/1711/2009, publicada por la consejería de medio ambiente, ha aprobado el Programa de Gestión de lodos de estaciones de depuración de aguas residuales urbanas y de compost de centros de tratamientos de residuos urbanos, con el objeto de establecer y de potenciar medidas tendentes a reducir la materia orgánica biodegradable destinada a vertedero.

Esta orden pretende desarrollar una gestión común para ambos bio-residuos, orientada principalmente a detectar y potenciar las oportunidades en relación a la aplicación agrícola de los bio-residuos tanto de los lodos tratados procedentes de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) como del compost de los Centros de Tratamiento de Residuos Urbanos (CTRs).

3.1.1 Residuos sólidos urbanos (RSU).

La Ley 10/1998, de 21 de Abril define como Residuos Urbanos “los generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades”.

De los residuos urbanos, la parte aprovechable en aplicaciones agrícolas es la fracción orgánica integrada dentro de la materia biodegradable, es decir todos los residuos que, en condiciones de vertido, pueden descomponerse de forma aerobia o anaerobia, tal y como se define en la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos y su transposición a la legislación española en el RD 1481/2001 por el que se regula la eliminación de residuos.

La nueva directiva marco de residuos 2008/98/CE, introduce el concepto de bio-residuo que define como “Residuo biodegradable de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de consumo al por menor, y residuos comparables procedentes de plantas de transformación de alimentos”. Respecto a este tipo de residuos insta a los miembros a adoptar medidas para impulsar su recogida separada con

vistas al compostaje y la digestión, su tratamiento con un alto grado de protección al medio ambiente, y el uso de materiales ambientalmente seguros producidos a partir de bio-residuos.

3.1.1.1 Composición de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU).

Dentro de los residuos sólidos urbanos, la basura doméstica presenta una mayor aplicación para la producción de compost como fertilizante y abono orgánico en prácticas agrícolas, ya que posee un valor medio del 44% de materia orgánica biodegradable (Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Composición de la basura doméstica.

Componente	Composición media (%)
Materia orgánica	44
Papel-Cartón	21
Plástico	10,6
Vidrio	7
Metales férricos	3,4
Metales no férricos	0,7
Maderas	1
Otros	12,3

Fuente: MARM 2009.

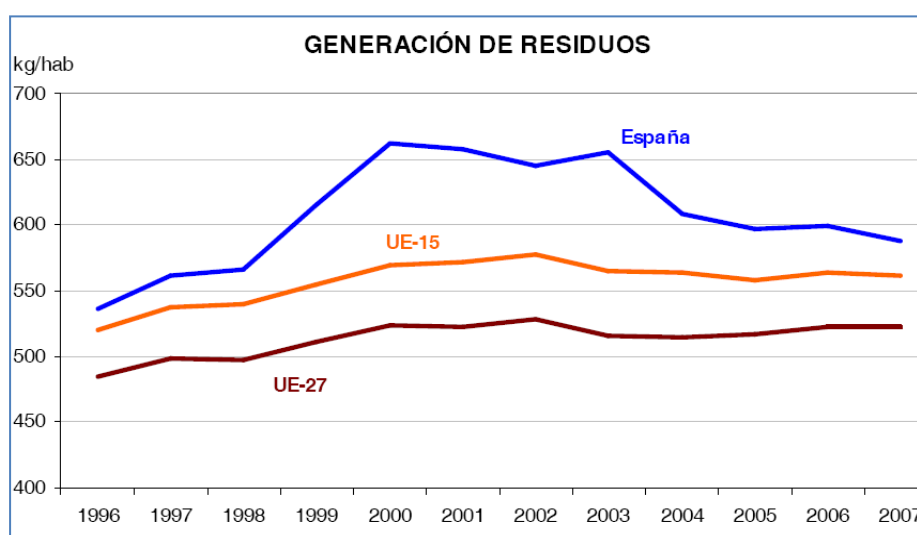
Este valor no se mantiene equilibrado durante todo el año, ya que durante las estaciones más cálidas, se experimenta una mayor proporción de materia orgánica, derivada del incremento del consumo de fruta y verduras frescas. Así mismo, durante las fiestas navideñas las proporciones de envases, de todo tipo, se disparan alcanzando en días puntuales entre el 55% y el 60% del contenido en peso de una bolsa de basura doméstica.

3.1.1.2 Producción de Residuos Sólidos Urbanos (RSU).

En el año 2007, en España se generaron 588 kg de residuos urbanos por habitante y año, valor bastante inferior a los 662 kg/hab/año producidos de media en el año 2000 y que representa el máximo valor del periodo 1996-2007. Lo más significativo de esta tendencia es que, tras el crecimiento inicial, a partir del año 2003 se aprecia un descenso continuo en la cantidad de residuos urbanos generados por habitante (Figura 3.1). Los

valores absolutos nos revelan que en el periodo 1996-2007, España ha sido el noveno país en la Unión Europea con menor incremento en la generación de residuos urbanos (9,7%), valor no muy superior al del incremento de la UE-27 (7,6%).

Figura 3.1: Evolución de la generación de residuos urbanos por habitante en la UE y en España entre los años 1996-2007.



Fuente: MARM 2009

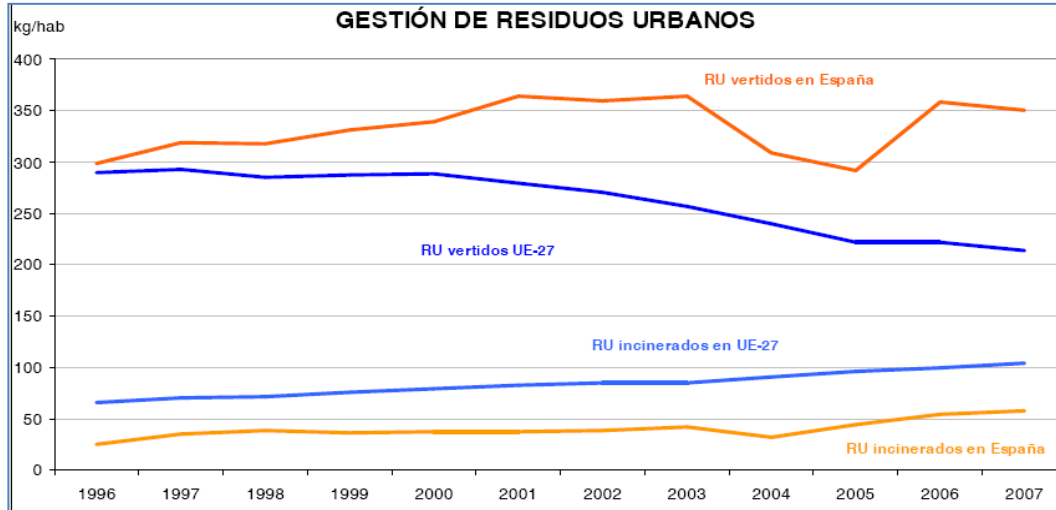
Respecto a la producción de residuos urbanos, España ocupó en el año 2007 la octava posición en la UE-27, superada por Dinamarca (801 kg/hab), Irlanda (786 kg/hab), Chipre (754 kg/hab), Luxemburgo (694kg/hab), Malta (652 kg/hab), Holanda (630 kg/hab) y Austria (597 kg/hab). La media de la UE-27 en ese año fue de 522 kg/hab.

En España, el 50% de los residuos urbanos generados tiene como destino el vertedero y una fracción en torno al 25% instalaciones de triaje y compostaje de la fracción orgánica (www.marm.es).

Si se considera el periodo comprendido entre los años 1996 y 2007, se observa que la cantidad de residuos urbanos por habitante destinada a vertedero creció un 17,4%, mientras que la media de la UE-27 disminuyó un 26% (Figura 3.2). Entre los países europeos, destaca el descenso experimentado por Alemania en el mismo periodo que alcanzó el 98,7%, y de países como Holanda, Bélgica y Suecia con descensos

superiores al 80% en el mismo periodo. En el año 2007, España fue el séptimo país de la UE-27 que más residuos urbanos por habitante destinó a vertedero (350 kg/hab).

Figura 3.2: Destino de los residuos urbanos en la UE y en España entre los años 1996-2007.



Fuente: MARM 2009

Según la figura 3.2, en España es necesario un aumento de la reutilización de residuos urbanos respecto a la Unión Europea, con el objetivo de reducir el porcentaje eliminado en vertedero. Estas medidas generarán un aumento del compost procedente de la fracción orgánica de estos residuos, con aplicación en prácticas agrícolas.

3.1.2 Lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas.

Existen dos directivas fundamentalmente relacionadas con el aumento actual de la producción de lodos de depuradora de aguas residuales urbanas y con su utilización con fines agrícolas.

La Directiva del Consejo 91/271/CEE, de 21 de Mayo de 1991, sobre tratamiento de aguas residuales urbanas, en la que, de una manera general, se establece que las vías de evacuación de los lodos se preverán minimizando los efectos nocivos sobre el medio ambiente, y que dichas vías deberán estar sometidas a normas, registros y/o autorizaciones; en todo caso, los Estados miembros deberían haber suprimido la evacuación de los lodos a las aguas de superficie antes de 1999, obligando a la construcción de depuradoras en poblaciones con más de 2000 habitantes.

La implantación de una mayor cantidad de depuradoras de aguas residuales, como consecuencia de la aplicación de la directiva anterior, ha provocado un aumento de la producción de lodos.

La Directiva 86/278/CEE, de 12 de Junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos en la utilización de los lodos con fines agrícolas, regula las condiciones en que podrán ser aplicados en suelos agrícolas, condiciones tendentes a la protección del posible efecto nocivo sobre las aguas, el suelo, la vegetación, los animales y el propio hombre.

La Directiva anterior impone una serie de condiciones a los lodos cuyo destino sea la aplicación en suelos agrícolas, entre las que se encuentra un límite en lo que respecta a la concentración de metales pesados.

3.1.2.1 Composición de los lodos.

La calidad de los lodos y la mayor o menor presencia de metales pesados y contaminantes orgánicos depende tanto del origen de las aguas residuales como del tratamiento que sufren estas aguas en las estaciones depuradoras.

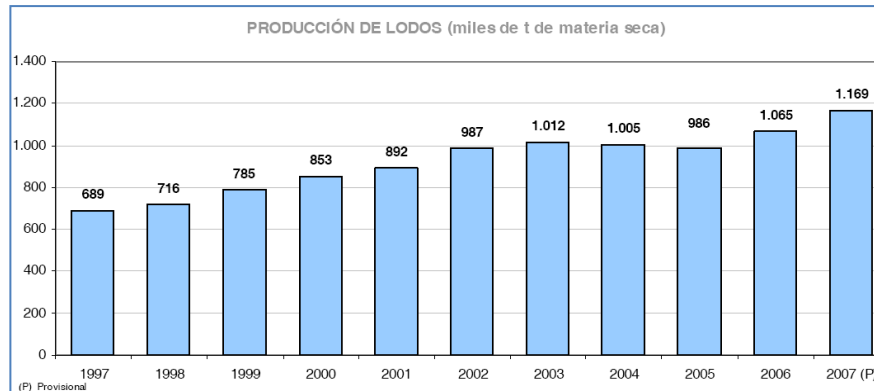
Los lodos de depuradoras son subproductos principalmente orgánicos, ricos en nutrientes, a los que hay que encontrar un destino que sea económicamente viable y que cause los mínimos impactos sobre el medio ambiente (Schowanek *et al.*, 2004).

3.1.2.2 Producción de lodos.

La creciente producción de lodos procedentes de la depuración de aguas residuales urbanas, está planteando problemas para su correcta gestión, sobre todo, en lo que corresponde a su eliminación. La generación de lodos presenta un continuo crecimiento (Figura 3.3); en el año 2007, la producción de lodos se incrementó un 9,7% respecto al año anterior con un aumento de 1169 miles de toneladas de materia seca. Con el objetivo de solventar estos problemas, el Plan Nacional de Calidad de las Aguas 2007-2015 contempla un conjunto de medidas que persiguen el definitivo cumplimiento de la Directiva 91/271/CEE. El Plan prevé no sólo la construcción de nuevas

instalaciones de depuración de aguas residuales, sino también asegura la adecuada explotación, mantenimiento y gestión de las instalaciones ya existentes. Esta situación obliga a un aumento de las medidas necesarias para la eliminación y/o gestión de los lodos con una rápida y buena aplicabilidad.

Figura 3.3: Producción de lodos (en miles t de materia seca) en España entre los años 1997 y 2007.

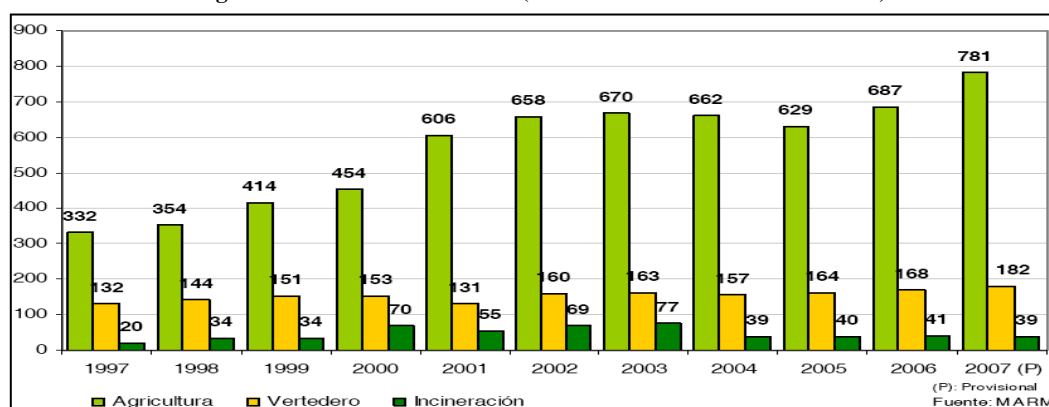


Fuente MARM 2009

De los tres destinos posibles para los lodos (Figura 3.4): vertedero, incineración y fertilizante o enmendante agrícola, esta última se considera como la más adecuada, ya que a la vez que se elimina un residuo, se aprovecha los elementos fertilizantes (nitrógeno y fósforo) y la materia orgánica que tienen los lodos, contribuyendo a disminuir el uso de fertilizantes químicos. Este sistema de gestión de los lodos generados en los procesos de tratamientos de residuos está siendo impulsado por la Unión Europea (Langenkamp *et al.*, 2001).

En España, el destino principal de los lodos tratados es el sector agrario (Figura 3.4), alcanzando el 66,7% de los lodos producidos, siendo la media europea de un 37% (MMA, 2006).

Figura 3.4: Destino de los lodos (miles de toneladas de materia seca).



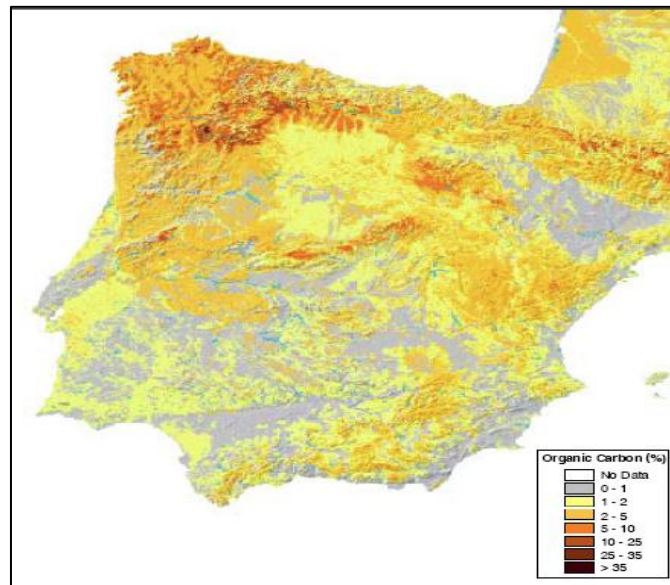
Fuente: MARM 2006.

Antes de la aplicación de los lodos en el suelo es necesario someterlos a tratamientos biológicos y/o térmicos para estabilizarlos (Davis, 1994). Los tratamientos más aplicados para la valorización de los lodos en agricultura son la deshidratación, el secado térmico y el compostaje. El compostaje se puede considerar como un proceso microbiológico aerobio que combina fases mesófilas (15°-45°C) y termófilas (45°-70° C) para conseguir la transformación de un residuo orgánico en un producto estable, libre de patógenos y semillas de malas hierbas y de gran valor agronómico. De forma más abreviada se define como "la descomposición biológica en condiciones aerobias y controladas de residuos orgánicos".

3.1.3 Beneficios de la utilización de bio-residuos como fertilizantes en suelos.

Los suelos españoles son deficitarios en materia orgánica, siendo la comunidad de Castilla-León una de las regiones con uno de los porcentajes menores, entre el 1 y 2% (Figura 3.5). Una de las causas del contenido tan bajo en materia orgánica de los suelos agrícolas es el empleo de fertilizantes minerales y la realización de prácticas agronómicas no adecuadas, como escasas rotaciones de cultivos que provocan una mayor demanda de los mismos nutrientes de manera sistemática durante sucesivos años (Barriocanal, 2006; Madrid *et al.*, 2007).

Figura 3.5: Porcentaje de materia orgánica en la Península Ibérica.



Fuente: Instituto para el Medioambiente y la Sostenibilidad UE, 2009.

En estos suelos es necesario un aporte de materia orgánica, siendo la aplicación de bio-residuos una de las soluciones más económicas y adecuadas. La utilización de bio-residuos orgánicos como fertilizantes en suelos agrícolas produce un incremento del contenido de materia orgánica, un efecto positivo en la agregación del suelo y un mayor aporte de micronutrientes, que puede inducir en el aumento de la producción agrícola (Albiach *et al.*, 2001; Zheliazkov y Warman, 2003).

Otro factor extremadamente importante para la fertilidad del suelo, es la población microbiana existente responsable de la eficacia de los ciclos biológicos, de los cuales depende toda mineralización de la materia de la que provienen los elementos esenciales para la vida y el desarrollo de las plantas. La adición de bio-residuos al suelo favorece la coexistencia en el mismo de diversas especies de microorganismos, aspecto que cambiaría si se utilizasen sólo fertilizantes químicos que favorecerían la proliferación de especies muy determinadas (Düring y Gath, 2002). El aporte de bio-residuos al suelo favorece la coexistencia de especies de microorganismos, incrementa la microflora y la mesofauna como protozoos, rotíferos, nemátodos y artrópodos, estimula la actividad microbiana y reduce la producción de patógenos (Puerta, 2007).

El análisis de la capacidad de carga de los suelos de Castilla-León en relación con la materia orgánica, en el año 2005, estableció el balance global de disponibilidad de 4,89 millones de hectáreas para aplicación de enmiendas orgánicas, siendo la capacidad de absorción de todo el territorio de unos 54 millones de toneladas equivalentes de material. Es decir, los suelos de la región de Castilla-León tienen capacidad para aplicar al terreno más de veinte veces la producción anual de bio-residuos (MAM/1711, 2009).

3.1.4 Problemática del uso de bio-residuos.

El suelo agrícola es un recurso inestimable y limitado, cuyo potencial agronómico actual depende, en parte, de la labor desarrollada por el hombre durante siglos. La degradación irreversible de este recurso supone no solo destruir el bien máspreciado de los agricultores, sino hipotecar las oportunidades agrícolas de generaciones futuras. Por este motivo, la protección del suelo constituye un objetivo prioritario en un buen abonado, para garantizar su fertilidad y su valor agronómico, presente y futuro, regulado por el Real Decreto 824/2005 sobre productos fertilizantes. La aplicación de nuevos productos que contienen nutrientes y capacidad fertilizante para las plantas, no debe ser óbice para que se olviden sus posibles repercusiones en la salud y seguridad de las personas y del medio ambiente, por lo que procede regular la utilización de nuevos ingredientes en la elaboración de productos fertilizantes de modo que eviten sus posibles efectos nocivos en el agua, el suelo, la flora, la fauna y el ser humano.

Un factor importante a tener en cuenta y que puede limitar el uso de los compost de RSU o de los lodos tratados, como fertilizantes o enmiendas orgánicas, es el contenido en contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. La aceptación por parte de la sociedad del uso de este tipo de compuestos depende fundamentalmente de controlar y de reducir las concentraciones de los contaminantes, en orden a mejorar la calidad y la imagen pública de este tipo de bio-residuos (Andersen, 2001).

La aplicación de bio-residuos como fertilizantes en suelos, implica la exposición en el suelo, en las plantas y en la vida animal y humana, de los contaminantes que contienen. Existen más de 300 sustancias pertenecientes a una gran variedad de clases

de compuestos orgánicos identificados en los bio-residuos, y muchos otros que pueden ser esperados que aparezcan, en un rango de concentración que varía de pg/kg a g/kg. Estos compuestos pueden ser aromáticos monocíclicos, alifáticos hidrocarbonados, alquil y aromáticas aminas/iminas, carbonilos, haloeteres, policíclicos aromáticos (PAHS), policlorados bifenilos (PCBs), dioxinas (PCDDs), furanos (PCDFs), pesticidas y polímeros de varios tipos de surfactantes.

La Directiva 86/278/CEE, legislación vigente sobre el uso de lodos como fertilizantes, incluye una serie de restricciones relativas al contenido de metales pesados, no incluyendo ningún tipo de restricción para el contenido de contaminantes orgánicos. Una iniciativa de la CEE para mejorar la presente situación sobre la gestión de lodos podría modificar la anterior Directiva, como el documento “Working Document On Sludge, 3rd Draft”, del 27 abril del 2000, donde se recomendó un límite del contenido en PCBs de 0,8 mg/kg (base seca) para los congéneres (28, 52, 101, 118, 153, 138 y 180), así como para otros contaminantes orgánicos como los haluros orgánicos adsorbibles (AOX), alquilbencenos sulfonatos lineales (LAS), Di(2-etilhexil) ftalato (DEHP), nonilfenoles (NPE), hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) y dioxinas y furanos (PCDD/Fs) (CEE, 2000).

El motivo por el que actualmente no existe ninguna legislación comunitaria que limite el uso de bio-residuos por la concentración de contaminantes orgánicos es la baja probabilidad de causar efectos adversos en el ser humano (Dean y Suess, 1985).

La exposición debida a la transferencia de PCBs vía planta-humano es poco probable por las propiedades físico-químicas de este tipo de compuesto. Si bien, se debe tener en cuenta que es posible la ingestión directa por organismos vivos de partículas o sólidos asociados a las plantas, siendo esta la principal ruta para la exposición de humanos a los contaminantes orgánicos de los bio-residuos (Smith, 2000).

Debido a que los PCBs son compuestos lipofílicos con capacidad de acumularse en organismos vivos, no debe obviarse su poder de toxicidad, siendo posible su bioconcentración en la grasa y la leche de animales domésticos y por lo tanto su entrada

en la cadena alimenticia. En Alemania, determinaron que la grasa animal era responsable de la mayor exposición de los contaminantes orgánicos en el ser humano y que un significativo incremento en las concentraciones de PCBs, dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs) de la misma tendría consecuencias para la salud humana. Por este motivo se promulgó, en Alemania, una ley que estableció límites en las concentraciones de PCBs, dioxinas (PCDDs) y furanos (PCDFs) en los bio-residuos utilizados como fertilizantes en suelos agrícolas (Groebel, 1992).

Los bio-residuos no son un material homogéneo, por lo que el contenido de contaminantes en los residuos sólidos urbanos y en los lodos de depuradora de aguas residuales urbana varía bastante dependiendo de las regiones de procedencia de dichos residuos, pues estos contenidos están estrechamente ligados a las actividades industriales que se desarrollan en ellas.

3.2 POLICLORADOS BIFENILOS (PCBs)

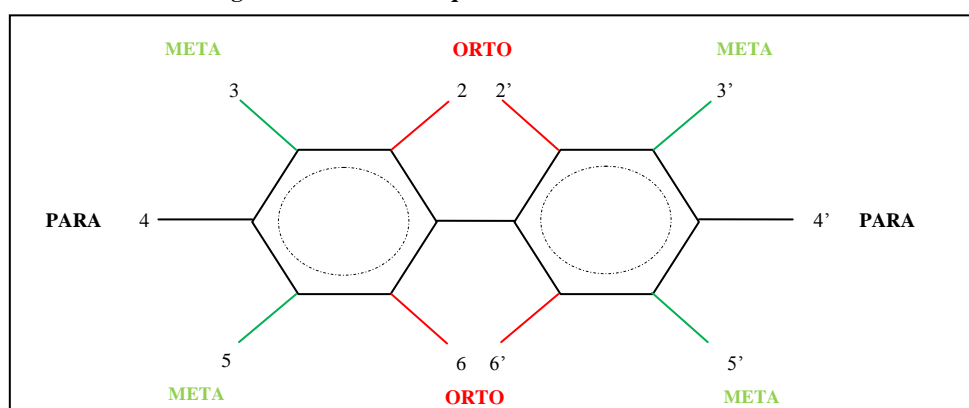
La especificidad de este estudio sobre los contaminantes orgánicos denominados PCBs (policlorados bifenilos), hace necesario la realización de una descripción detallada sobre sus propiedades físico-químicas, que han determinado su comportamiento en la salud y en el medioambiente, así como sobre su producción a nivel mundial y sus aplicaciones industriales.

3.2.1 Introducción.

Los bifenilos policlorados, también denominados policlorados bifenilos (PCBs), son productos industriales. Tienen una estructura química básica compuesta por una molécula de bifenilo (unión de dos anillos de benceno) y entre 1 y 10 átomos de cloro. La cantidad y posición de los átomos de cloro en su estructura química genera un total de 209 tipos diferentes (congéneres), siendo su fórmula química $C_{12}H_{10-n}Cl_n$.

La estructura base de un policlorado bifenilo se ilustra en la Figura 3.6. Existen 10 posibles localizaciones para los átomos de cloro sustituyendo a los átomos de hidrógeno en la estructura bifenilo. Las posiciones se denominan como orto (2 y 2', 6 y 6'), meta (3 y 3', 5 y 5') y para (4 y 4') (PNUMA, 2004).

Figura 3.6. Estructura química de los PCBs



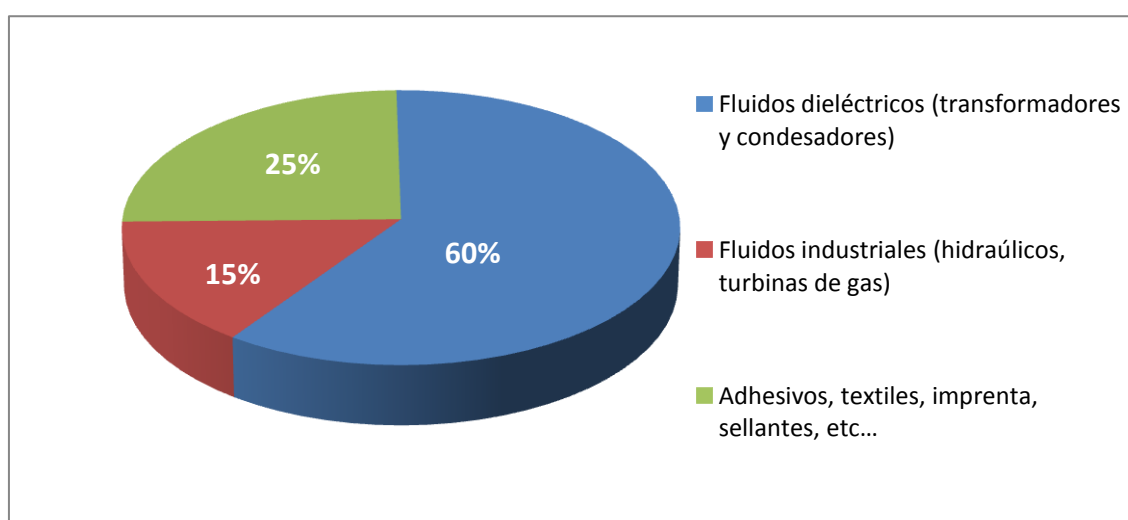
Fuente Elaboración Propia

Los PCBs fueron descubiertos en 1865 como un subproducto en el alquitrán del carbón y en 1881 se sintetizaron químicamente por Schmitt-Schulz en Alemania. Su fabricación a nivel industrial se inició en 1929 por la Compañía Swan de San Luis

(Missouri), empresa que fue adquirida en 1935 por la multinacional Monsanto. La compañía Swan desarrolló un nuevo fluido dieléctrico (con mezclas de PCBs) de una elevada resistencia al fuego. A partir de la década de los años 30, en los Estados Unidos se establece una reglamentación pública sobre instalaciones eléctricas, la cual exige que los equipos eléctricos con líquidos aislantes, tales como sub-estaciones eléctricas en edificios, sub-estaciones internas en plantas industriales y las instaladas en locales donde existía riesgo de incendio y explosión, debían de ser minimizados y utilizar como medio aislante un fluido que no fuese inflamable y propagador del fuego (Katers, 2009).

En Alemania la producción se inició en 1930 y, después de la Segunda Guerra Mundial, se amplió a otros países como Inglaterra, Rusia, Japón, Francia, Austria, Italia, España, Bélgica, Checoslovaquia y China. Entre 1929 y 1978 se utilizaron de una forma extensiva en fluidos dieléctricos en transformadores y condensadores, fluidos hidráulicos industriales, turbinas de gas, adhesivos, textiles, tintas de imprenta y sellantes en las proporciones indicadas en la Figura 3.7. Los principales usuarios fueron las grandes empresas productoras de transformadores y condensadores eléctricos, como Westinghouse o General Electric en Estados Unidos y AEG o Siemens en Alemania.

Figura 3.7: Porcentaje de uso de los PCBs según el tipo de aplicación



Fuente: Elaboración Propia

La producción industrial se debió fundamentalmente a la expansión de la industria petroquímica y a la demanda de la industria eléctrica. El aumento de la producción de

gasolina extraída del petróleo, generó grandes cantidades de otros compuestos químicos como el benceno. Se comenzó a realizar experimentaciones con benceno y otro tipo de compuestos como el cloro. El benceno en condiciones de reacción apropiadas forma la molécula de bifenilo, que al reaccionar de forma catalizada con cloro en fase gas (Cl_2) produce una reacción química que origina que los átomos de hidrógeno sean sustituidos por átomos de cloro, generando una mezcla de policlorobifenilos que dependiendo del tiempo de la reacción, de la cantidad de cloro inicialmente presente y de la temperatura, formarán mezclas de congéneres que tendrán diferentes grados de cloración.

Estos compuestos fueron utilizados ampliamente en el sector eléctrico a nivel mundial, debido a que presentaban características eléctricas satisfactorias y aunque con denominaciones comerciales diferentes, se conocen comúnmente como Arocloros (véase Anexo A.1).

Su detección en el medioambiente fue posible a partir del desarrollo del detector de captura electrónica (ECD) aplicado en el análisis de cromatografía de gases. En 1964, un investigador Sueco, Dr. Sören Jensen, investigando el contenido de DDT en la sangre humana descubrió una serie de compuestos que interferían con sus análisis, después de una serie de estudios concluyó que se correspondían con los PCBs (Bejarano, 2004).

A mediados de los 70 comenzó la prohibición y eliminación de la producción a escala mundial: Japón (1974), Estados Unidos, Canadá y Suecia (1976), les siguieron Francia, Alemania, España, Reino Unido y Checoslovaquia (1983). En Rusia la producción industrial no cesó hasta 1990. Aunque se han dejado de producir en un gran número de países, el problema no se ha resuelto, pues se calcula que el 70% de la producción a nivel mundial se encuentra todavía en uso en una gran cantidad de equipos eléctricos y de artículos de consumo. También se encuentran en los equipos en desuso y en los artículos contaminados que han sido desechados y se hallan en almacenes, basureros municipales e instalaciones militares. Estas son las reservas latentes de contaminación, al igual que los sedimentos y los lodos de las áreas de descarga donde históricamente se fueron vertiendo (Bejarano, 2004).

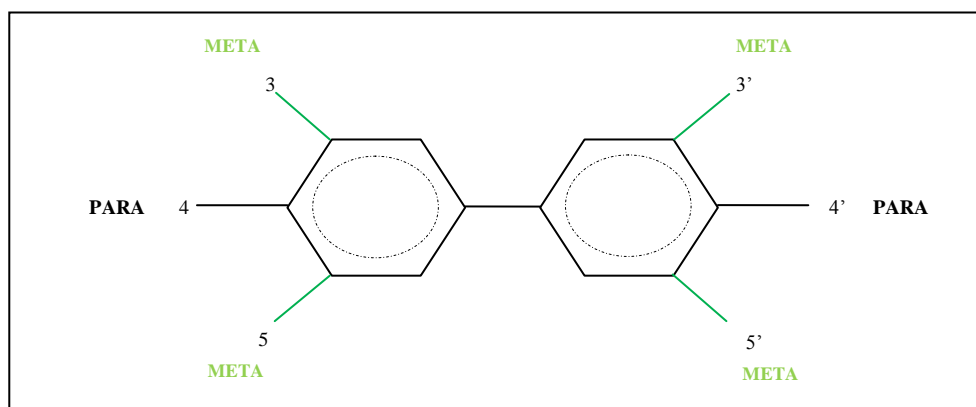
3.2.2 Clasificaciones.

Los PCBs se pueden englobar en tres tipos diferentes de clasificaciones:

✓ **Numérica.** Ballschmiter y Zell establecieron una clasificación para identificar cada uno de los diferentes congéneres que comprenden a los PCBs según el número y posición de los cloros, asignándoles un número del 1 al 209. Este sistema fue adoptado por la International Union of Pure and Applied Chemists (IUPAC) (véase Anexo A.2).

✓ **No-orto, mono-orto y orto.** Según la posición de los átomos de cloro en el anillo bifenilo, podemos denominarles como no-orto, mono-orto y orto bifenilos. Esta clasificación tiene su importancia cuando se estudia el nivel de toxicidad. El anillo bifenilo con estructura espacial plana tiene más tendencia a actuar como disruptor endocrino con un comportamiento similar a las dioxinas. El grado de toxicidad es mayor para los no-orto que para los orto, siendo doce los congéneres que presentan una toxicidad similar a la molécula 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (2378-TCDD). Esto no significa que los otros congéneres no sean tóxicos o no causen daño a la salud, sino que su capacidad de actuar como disruptor endocrino es menor (WHO, 2003).

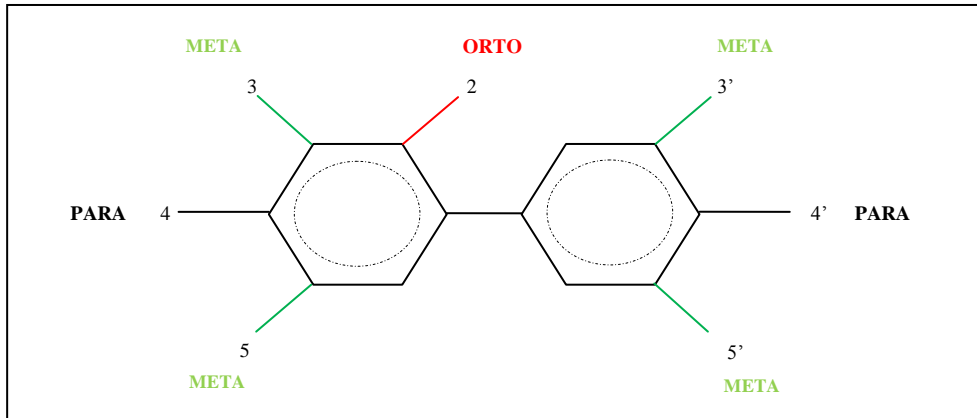
Figura 3.8. Estructura química de los no-orto policlorobifenilos.



Fuente: Elaboración Propia.

Los no-orto (Figura 3.8) no poseen ningún cloro en la posición orto y los mono-orto (Figura 3.9) poseen un sólo cloro, lo que favorece la disposición espacial plana de la molécula bifenilo.

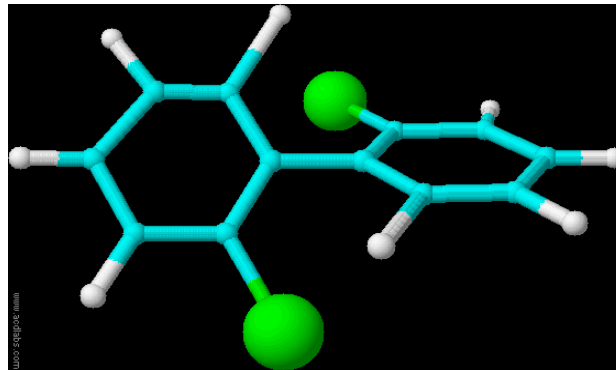
Figura 3.9. Estructura química de los mono-orto policlorobifenilos.



Fuente: Elaboración Propia.

La existencia de más de un cloro en esta posición genera impedimentos estéricos que obligan a la molécula de bifenilo a girar buscando una situación espacial de mayor equilibrio (Figura 3.10).

Figura 3.10: Estructura química espacial de los orto policlorobifenilos (no planar).



Fuente: Elaboración Propia.

✓ **Grado de cloración.** Las propiedades más importantes a nivel medioambiental, así como su composición en mezclas industriales se relaciona con el número de cloros que poseen las moléculas de los PCBs (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Clasificación de los PCBs según el número de cloros (% en peso para los Arocloros).

	Nº congéneres	Fórmula	Arocloro 1260	Arocloro 1254	Arocloro 1242
Monoclorobifenilo	3	C ₁₂ H ₉ Cl	0	0	0,8
Diclorobifenilo	12	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	0,1	0,2	15,0
Triclorobifenilo	24	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	0,2	1,3	44,9
Tetraclorobifenilo	42	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	0,5	16,4	32,6
Pentaclorobifenilo	46	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	8,6	53,0	6,4
Hexaclorobifenilo	42	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	43,4	26,8	0,3
Heptaclorobifenilo	24	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	38,5	2,7	0
Octaclorobifenilo	12	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	8,3	0	0
Nonaclorobifenilo	3	C ₁₂ H ₁ Cl ₉	0,7	0	0
Decaclorobifenilo	1	C ₁₂ Cl ₁₀	0	0	0
TOTAL	209				

Fuente: Frame *et al.*, 1996.

En los análisis de muestras medioambientales se utiliza una mezcla de siete congéneres que se encuentran en las mezclas comerciales más comunes y en muestras medioambientales como suelos, lodos y todo tipo de biota. El análisis de estos siete PCBs denominados medioambientales \sum PCBs⁷ (Tabla 3.3), presenta una buena correlación con la suma total de todos los congéneres. Es decir, la concentración de estos 7 PCBs está relacionada con la cantidad de PCBs totales existentes en muestras medioambientales (Creaser *et al.*, 1989).

Tabla 3.3: Descripción de los PCBs denominados indicadores medioambientales según las diferentes clasificaciones.

IUPAC	Grado de cloración	Posición de los átomos de Cloro
PCB 28	2,4,4'-Triclorobifenilo	orto
PCB 52	2,2',5,5'-Tetraclorobifenilo	orto
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenilo	orto
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	mono-orto
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenilo	orto
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	orto
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	orto

Fuente: Organización Mundial de la Salud, 2003.

3.2.3 Propiedades.

Las propiedades más importantes, en su aplicación industrial, son: estabilidad química, constante dieléctrica baja, volatilidad a temperatura ambiental baja, resistencia al fuego, solubilidad en agua baja y solubilidad en solventes orgánicos alta.

Sin embargo, hoy en día las desventajas se consideran más significativas: no biodegradables, persistentes en el medio ambiente, se acumulan en los tejidos adiposos de organismos vivos, posibles carcinógenos y disruptores endocrinos.

A continuación se detallan algunas de las propiedades más importantes de los PCBs.

✓ **Estabilidad Química.**

La estabilidad química y su resistencia a la degradación a elevadas temperaturas les hacen ser considerados inertes. No sufren hidrólisis, ni oxidación bajo condiciones típicamente encontradas en sistemas industriales. Mientras que la estabilidad es importante en sus aplicaciones industriales, también es una de las razones de su persistencia y distribución global incluso después de tres décadas desde la prohibición de su fabricación.

También son resistentes a degradaciones químicas y biológicas en el medio natural, siendo esta propiedad mayor cuanto más elevado es el grado de cloración de los mismos.

✓ **Solubilidad en agua.**

Los PCBs son muy insolubles en agua. Sin embargo pueden mediante mecanismos de transporte por lixiviación, ósmosis y movimiento de partículas en los suelos incorporarse en cursos de aguas, tanto freáticas como superficiales.

✓ **Presión de vapor.**

Esta propiedad está relacionada con la capacidad de evaporación. Su valor depende de la temperatura ambiental; en estaciones cálidas la posibilidad de evaporización de los PCBs será mayor que en las estaciones frías. La presión de vapor es menor cuanto menor grado de cloración, por lo que los congéneres con menor número de cloros tienen mayor capacidad de transferirse a la atmósfera.

✓ **Coefficiente de partición octanol-agua.**

Esta propiedad está directamente relacionada con la bioacumulación, cuanto mayor valor, mayor afinidad tendrá una sustancia para la adsorción en compuestos apolares como las grasas animales o las sustancias orgánicas de los suelos y sedimentos. Este coeficiente nos indica el reparto de una sustancia entre líquidos no polares, tales como aceites y grasas y un líquido polar como el agua. El valor del coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) mostrará esta tendencia (Tabla 3.4). Valores altos indican una mayor preferencia por retenerse en fases no polares, como la materia orgánica de los bio-residuos y de los suelos (Leifer *et al.*, 1983).

Se calcula como la concentración de una sustancia en octanol dividido por la concentración en agua en condiciones de equilibrio usando iguales volúmenes de octanol-agua. Una vez determinado puede usarse para predecir otros parámetros, como la constante de adsorción y la capacidad de bioacumulación en organismos. Así, su valor es importante para predecir destinos medioambientales y velocidades de transporte.

Tabla 3.4: Capacidad de adsorción en compuestos no polares según el coeficiente de partición K_{ow} .

Valor K_{ow}	Potencial de adsorción
$\log K_{ow} < 2,5$	Bajo potencial de adsorción
$\log K_{ow} > 2,5$ y $< 4,0$	Potencial medio de adsorción
$\log K_{ow} > 4,0$	Potencial alto de adsorción

Fuente: Rogers, 1996.

En el medioambiente esta propiedad se asocia con la capacidad de retención de los PCBs por compuestos orgánicos del suelo, sedimentos y tejidos biológicos.

En la Tabla 3.5 se incluyen los valores numéricos de algunas de las propiedades tanto de los PCBs como de otro tipo de contaminantes orgánicos o inorgánicos.

Tabla 3.5: Propiedades relacionadas con el comportamiento medioambiental de diferentes tipos de contaminantes. Las propiedades de los PCBs se describen según el grado de cloración.

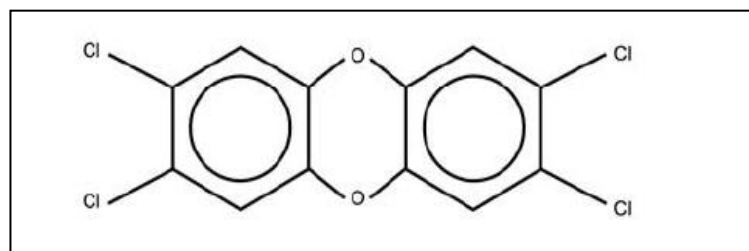
	Peso molecular (g/mol)	Presión de Vapor (Pa)	Solubilidad en agua (g/m ³)	Log K _{ow}
PCBs				
Monoclorobifenilo	188,7	0,9-2,5	1,21-5,5	4,3-4,6
Diclorobifenilo	223,1	0,008-0,6	0,06-2,0	4,9-5,3
Triclorobifenilo	257,5	0,003-0,22	0,015-0,4	5,5-5,9
Tetraclorobifenilo	292,0	0,002	0,0043-0,010	5,6-6,5
Pentaclorobifenilo	326,4	0,0023-0,051	0,004-0,02	6,2-6,5
Hexaclorobifenilo	360,9	0,0007-0,012	0,0004-0,0007	6,7-7,3
Heptaclorobifenilo	395,3	0,00025	0,000045-0,0002	6,7-7
Octaclorobifenilo	429,8	0,0006	0,0002-0,0003	7,1
Nonaclorobifenilo	464,2	-	0,00018-0,0012	7,2-8,16
Decaclorobifenilo	498,7	0,00003	0,000001-0,0000761	8,26
Otros Contaminantes				
Metanol	32,0	15198	100000	-0,77
Tolueno	92,4	4000	515	2,13
DDT	354	0,0000933	0,025	6,42
Dieldrín	380	0,00000132	0,195	4,55
Naftaleno	128,2	30,664	31	3,30
Mercurio (Hg)	200	0,266	0,00813	-

Fuente: Elaboración propia.

✓ **Índice de toxicidad.**

El tipo de dioxina más tóxica que se conoce es la 2,3,7,8 tetraclorodibenzodioxina o 2,3,7,8 TCDD (Figura 3.11).

Figura 3.11. Estructura química de la dioxina 2,3,7,8 TCDD



Fuente: Bejarano, 2004.

Para permitir la comparación entre las diversas dioxinas, furanos y policlorobifenilos, la Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció como medida, la equivalencia con respecto a la dioxina más tóxica conocida (2,3,7,8 TCDD). Al analizar alimentos, sangre, leche materna, sedimentos o la atmósfera, se cuantifica el

nivel de toxicidad comparando con la dioxina 2,3,7,8-TCDD, otorgando un factor de equivalencia tóxica o TEQ (por su nombre en inglés) a los otros compuestos, donde TCDD recibe el valor de 1 (Tabla 3.6). Por ejemplo, si un compuesto tiene un TEQ de 0,5, significa que es la mitad de tóxico que la dioxina TCDD (WHO, 2003).

Tabla 3.6: Valores de toxicidad de los no-orto y mono-orto PCBs.

IUPAC	Tasa de Toxicidad Equivalente	
PCB 77	0,0001	no orto
PCB 81	0,0001	no orto
PCB 126	0,1	no orto
PCB 169	0,01	no orto
PCB 105	0,0001	mono-orto
PCB 114	0,0005	mono-orto
PCB 118	0,0001	mono-orto
PCB 123	0,0001	mono-orto
PCB 156	0,0005	mono-orto
PCB 157	0,0005	mono-orto
PCB 167	0,00001	mono-orto
PCB 189	0,0001	mono-orto

Fuente: Organización Mundial de la Salud, 2003.

3.2.4 Producción industrial.

Los PCBs se comercializaron como parte de mezclas técnicas, y no como compuestos químicos individuales. El resultado es una mezcla de diferentes congéneres, determinadas por el porcentaje de cloro en peso, utilizando cada fabricante su propio sistema de identificación.

La marca Arocloro es el nombre comercial de mezclas de PCBs utilizado por la compañía Monsanto en los EEUU. Las mezclas denominadas Arocloro 1260, 1254 y 1242 fueron las más usadas en equipos eléctricos. El número que identifica estas mezclas indica el porcentaje de cloración, es decir, 1260 implica un 60% de cloración por peso. Otros nombres comunes son Clofen de Bayer (Alemania), Diacloro de Sangano Electric (USA), Fenclor de Caffaro (Italia), Inerteen de Westinghouse Electric (USA), Piraleno de Prodelec (Francia), Santotherm de Mitsubishi (Japón) y Kanecloro de Kanegofochi (Japón), entre otros (Tabla 3.7) (Bejarano, 2004).

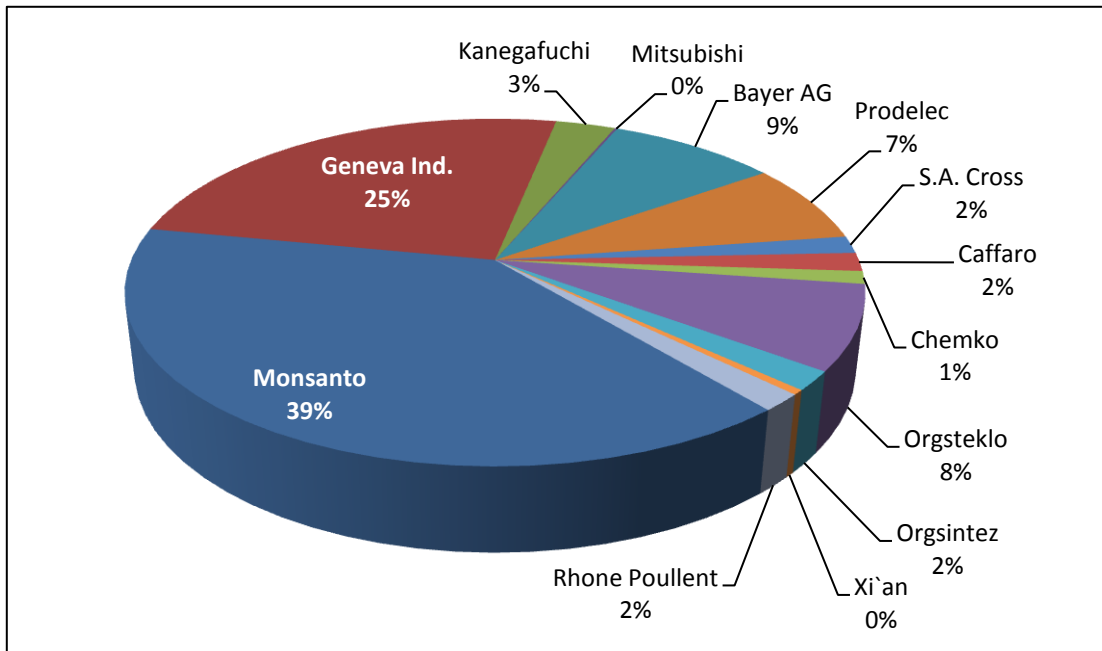
Tabla 3.7. Producción total de PCBs (t) por fabricante desde el comienzo de su producción hasta el final de la misma.

Productor	País	Inicio	Final	Cantidad
Monsanto	USA	1930	1977	641.246
Geneva Ind.	USA	1971	1973	454
Kanegafuchi	Japón	1954	1972	56.326
Mitsubishi	Japón	1969	1972	2.461
Bayer AG	Alemania Oeste	1930	1983	159.062
Prodelec	Francia	1930	1984	134.654
S.A. Cross	España	1955	1984	29.012
Monsanto	Reino Unido	1954	1977	66.542
Caffaro	Italia	1958	1983	31.092
Chemko	Chescolovaquia	1959	1984	21.482
Orgsteklo	Rusia	1939	1990	141.800
Orgsintez	Rusia	1972	1993	32.000
Xi'an	China	1960	1979	8.000
Rhone Poullent	España	1955	1984	28.964
Total		1930	1993	1.353.095

Fuente: Breivik *et al.*, 2002.

La compañía Monsanto fue la responsable del 40% de la producción global, siendo el 97% del uso histórico global de los PCBs desarrollado en el hemisferio norte (Figura 3.12).

Figura 3.12: Porcentajes de producción de PCBs según fabricante.



Fuente: Elaboración propia adaptado de Breivik *et al.*, 2002.

En España se fabricaron en Flix (Tarragona), entre los años 1955 y 1984, en el complejo químico que hoy pertenece a ERCROS, bajo patente de Rhône-Poulenc

(Francia), con los nombres de «Piraleno» o «Fenochlor». La producción total ascendió a 28.964 toneladas (Breivik *et al.*, 2002).

Los usos de los PCBs en España han sido muy variados, se estima que la mayor cantidad se encuentra en la actualidad en transformadores (Figura 3.13), condensadores y otros equipos que hayan continuado utilizando PCBs como fluidos dieléctricos. El Plan Nacional de Descontaminación y Eliminación de PCB, PCT y Aparatos que los Contengan (2001-2010) estima que en el estado español deben existir 210.000 toneladas de aceites contaminados (MMA, 2001).

Figura 3.13: Transformadores eléctricos.



3.2.5 Aplicaciones industriales.

Según el tipo de dispositivo o equipo donde se encuentren los PCBs se clasifican como: sistemas cerrados, sistemas parcialmente cerrados y sistemas abiertos (Tabla 3.8).

Los **sistemas cerrados** se refieren a equipos donde los PCBs se encuentran formando parte de una mezcla en estado líquido de una manera estanca. La mayor parte fueron usados por la industria eléctrica como fluidos dieléctricos en sistemas cerrados (transformadores y condensadores de motores eléctricos y electroimanes); pero también

se emplearon en instalaciones industriales, operaciones mineras y militares, e incluso en diversos artículos eléctricos y electrodomésticos de uso cotidiano, como por ejemplo, en los condensadores para el arranque del motor en refrigeradores, sistemas de calefacción, acondicionadores de aire, secadores del pelo y en motores de bombas hidráulicas; también en los condensadores de televisores y hornos de microondas, incluso en las lámparas fluorescentes y en las luces de neón producidas antes de 1978 y fabricadas en Estados Unidos.

Tabla 3.8: Aplicaciones industriales más comunes de los PCBs.

Sistema	Aplicaciones
Cerrado	Transformadores eléctricos Condensadores eléctricos Motores eléctricos Electroimanes
Parcialmente cerrados	Fluidos refrigerantes Fluidos hidráulicos
Abierto	Lubricantes Aceites de inmersión para microscopios Aceites de corte Revestimiento de frenos Aceites lubricantes (compresores de aire de gas natural)
	Recubrimientos de superficies Pinturas Tratamiento de textiles Papel para copia calca sin carbón Retardantes de llama
	Adhesivos Adhesivos especiales Adhesivos para recubrimiento de pared repelente al agua
	Plastificantes Selladores de empaquetado Selladores para juntas de hormigón PVC Selladores de caucho
	Tintas Tintes Tintas de impresión

Fuente: Bejarano, 2004.

Los **sistemas parcialmente cerrados** se refieren a sistemas donde los PCBs tienen la posibilidad de evaporarse al no estar confinados completamente. Se utilizaron en sistemas parcialmente cerrados, como líquidos de termo-transferencia, fluidos refrigerantes, fluidos hidráulicos y en bombas de vacío, y pudieron contaminar otros equipos eléctricos durante su funcionamiento y mantenimiento, como interruptores y reguladores de voltaje.

En **sistemas abiertos** no existe ningún impedimento para la transferencia a la atmósfera de los PCBs. En aplicaciones abiertas, se usaron principalmente como plastificantes en la fabricación de PVC, neopreno, selladores de goma, selladores para juntas de hormigón y empaque. Además, se utilizaron como lubricantes en aceites de inmersión para la preparación de microscopios, revestimiento de frenos en la industria automotriz, y aceites para corte; como ceras y aditivos de fundición; como retardantes de llama en pinturas y plásticos; como recubrimiento de superficie en pinturas para el fondo de navíos, para textiles y papel de calco sin carbón; como adhesivos especiales para revestimientos de pared repelentes al agua y en otros usos como material aislante.

Los PCBs además de ser un producto industrial, se producen de manera no intencional en varios procesos industriales, incluyendo la fabricación de PVC y magnesio, la incineración de residuos peligrosos, hospitalarios y municipales, la quema de aceites contaminados y otros residuos clorados en hornos de cemento, en incendios accidentales de equipos eléctricos, en emisiones de tráfico marino, quema de llantas, plantas de tratamiento de aguas del drenaje, entre otros procesos (Breivik *et al.*, 2002).

Aunque las cantidades incorporadas en sistemas cerrados fueron mayores (Tabla 3.9), los sistemas abiertos poseen mayor disponibilidad a difundirse afectando al ser humano y el medioambiente.

Tabla 3.9. Producción total de PCBs y uso en transformadores y grandes condensadores entre 1930 y 1980 (en toneladas)

País	Transformadores	Condensadores	Total Transformadores y Condensadores	Producción Total
Francia	55.770	9.680	65.450	111.760
Alemania	48.840	19.470	68.310	143.880
Italia	11.440	1.650	13.090	25.850
Japón			40.920	65.230
España	22.110	3.740	25.850	27.610
Reino unido	6.380	8.910	15.290	73.480
EEUU	138.380	143.440	281.820	712.470
Total	282.920	186.890	510.730	1.160.280

Fuente: Organización Mundial de la Salud, 1993.

Los PCBs han sido añadidos en pinturas y otro tipo de recubrimientos, por ejemplo, los Arocloros 1254 y 1260 (Tabla 3.10) fueron usados como plasticidas en

concentraciones tan elevadas como 400 g/kg en pinturas de base clorada (Martens, 1968). La resistencia química de estas pinturas las hizo adecuadas para aplicaciones como recubrimientos marinos y pinturas de piscinas, así, en Suecia se detectaron en las pinturas del 60% de los barcos de gran tamaño, con un contenido entre 50 y 130 mg/kg (Jensen, 1972). Como plasticidas generan un aumento de resistencia térmica y química de la pintura, siendo, junto con las parafinas cloradas, los más populares plasticidas en los años 60. Un estudio en Bergen (Noruega) halló en suelos un valor medio de 0,25 mg/kg para Σ PCB₇, mostrando que un 18% de las muestras tuvieron un valor de 50 mg/kg o superior, superando el límite de residuo peligroso. Este alto contenido en PCBs fue debido a las pinturas utilizadas en las edificaciones y en los barcos (Jartun *et al.*, 2009).

Tabla 3.10. Usos más comunes según el tipo de Arocloro.

Aplicación	Tipo de AROCLORO								
	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260	1262	1268
Sistemas cerrados									
Transformadores				X		X	X		
Condensadores	X			X		X			
Sistemas normalmente cerrados									
Pequeños condensadores	X			X		X			
Turbinas de transmisión de gases		X		X					
Equipos de transferencia de calor				X					
Equipos hidráulicos			X	X	X	X	X		
Bombas de vacío					X	X			
Sistemas abiertos									
Plasticidas		X	X	X	X	X	X	X	X
Papel sin carbón				X					
Aditivos pinturas						X	X		
Adhesivos		X	X	X	X	X			
Tintas						X	X		
Taladrinas						X			
Extendedores pesticidas						X			
Lubricantes		X		X	X	X			

Fuente: Bejarano, 2004.

3.3 EFECTOS EN LA SALUD.

El problema fundamental de los PCBs son los efectos negativos tanto en la salud humana como animal. En este apartado se detallan las rutas de exposición a estos contaminantes, sus efectos y los accidentes más significativos debido a la exposición a los PCBs.

El establecimiento de una relación entre los factores medioambientales y el estado de la salud de la población, es uno de los principales problemas de la medicina moderna. No obstante, la contribución de los factores medioambientales con riesgo de desarrollar problemas de salud en la población no es un valor constante y depende del área geográfica, económica y de muchas otras peculiaridades específicas de la región en estudio.

3.3.1 Clasificación de los PCBs según el riesgo para la salud.

La base para establecer una clasificación sobre el riesgo para la salud de un compuesto, se detallan en el Anexo I de la Directiva 67/548/CEE, del 27 de junio de 1967. En general, las unidades de riesgo se estiman en base a experimentos con animales o datos epidemiológicos. Las unidades de riesgo describen el riesgo de exceso de padecer cáncer como resultado de un tiempo de exposición a este respectivo químico, en una dosis o concentración dada.

La UE (Unión Europea) clasifica los PCBs según el riesgo para la salud como:

- ✓ 33 Peligroso por efectos acumulativos.
- ✓ 50/53 Muy tóxico a los organismos acuáticos, podría causar efectos dañinos a largo plazo en el medioambiente marino.

Mientras que según la clasificación establecida por la Organización Mundial de la Salud se establecen dentro del grupo 2A “Probablemente cancerígeno” (Tabla 3.11).

Tabla 3.11: Definiciones de terminologías usadas según la IARC 1999 (International Agency for Research on Cancer of the WHO).

Carcinogenicidad	
Grupo	Descripción
Grupo 1	El agente es cancerígeno en humano
Grupo 2A	Probablemente cancerígeno
Grupo 2B	Posiblemente cancerígeno
Grupo 3	No es clasificable como cancerígeno
Grupo 4	No es cancerígeno

3.3.2 Rutas de ingestión de los PCBs en el ser humano.

La población está generalmente expuesta a los contaminantes por inhalación de aire e ingestión de agua y alimentos.

3.3.2.1 *Aire.*

Los estudios realizados para determinar la concentración de PCBs en aire presentan marcadas diferencias dependiendo si son medidas de interior o exterior de edificios, ambientes rurales o urbanos, de la zona geográfica, etc.

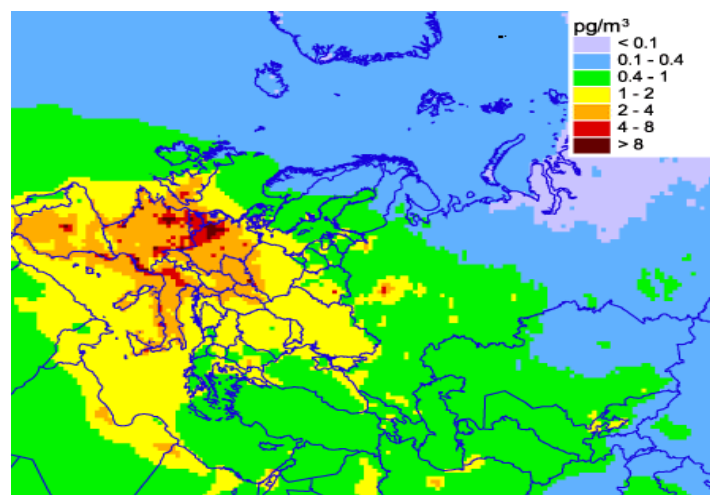
Los niveles de concentración en aire son generalmente superiores en el interior de los edificios que en el exterior. Las personas en los países occidentales transcurren la mayoría de su tiempo en el interior de los edificios, por lo que esto puede suponer un riesgo para la salud. En EEUU, se detectaron valores entre 44 y 240 ng/m³ en el interior de edificios, mientras que el máximo en el exterior fue de 18 ng/m³. En aquellos edificios con transformadores eléctricos que contenían PCBs el valor máximo fue del doble 457 ng/m³ (OMS, 1993).

Actualmente los niveles de PCBs en aire son inferiores incluso en ciudades con un alto nivel de contaminación como la ciudad de Tesalónica, con concentraciones en aire de 0,224 ng/m³, similar a los obtenidos en otras ciudades europeas como Paris 0,850 ng/m³ o Madrid 0,322 ng/m³ (Chrysikou *et al.*, 2009). Aún así, las ciudades siguen siendo focos de emisión de PCBs, observándose valores superiores que en zonas rurales (Zhang *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2009).

Li *et al.* (2009), determinó el contenido de fondo de los PCBs en el aire a nivel mundial. El valor obtenido para Europa fue de $0,070 \text{ ng/m}^3$ ($0,005\text{-}0,170$), siendo muy similar para el resto de continentes con valores mínimos en Australia de $0,015 \text{ ng/m}^3$ y máximos en América Central con $0,270 \text{ ng/m}^3$.

Un estudio en Europa sobre la concentración del PCB 153 en aire (Figura 3.14), demostró la influencia de las zonas más pobladas y con una elevada industrialización. Presentando los niveles de concentración de PCBs en aire más elevados en estas zonas (Gusev, 2009).

Figura 3.14: Concentración en aire del PCB 153 (pg/m^3) para Europa en el año 2007.



Fuente: European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP).

En cuanto al perfil en aire de los congéneres de PCBs en Europa, se observó que en las zonas urbanas estaba dominado por los tetraclorados (PCB 52), en las zonas rurales por los pentaclorados (PCBs 101 y 118) y en zonas con bajo grado de contaminación por los triclorados (PCB 28).

3.3.2.2 Agua.

Los niveles típicos en agua están comprendidos en un intervalo entre $0,1$ y $0,5 \text{ ng/L}$. Para una ingesta de 2 L diarios, una persona entre 50 kg y 100 kg consumirá del orden de $0,01\text{-}0,02 \text{ ng/kg/día}$ (OMS, 1993).

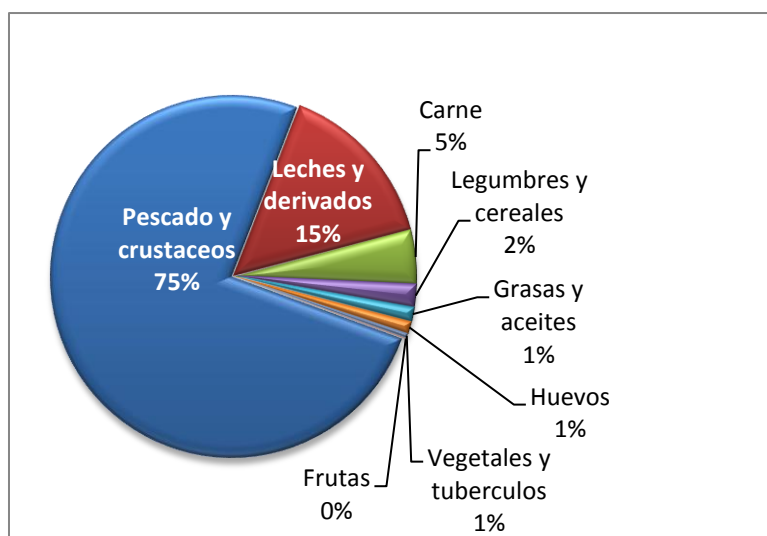
3.3.2.3 Alimentación.

El principal origen de la exposición de PCBs en la población es a través de la alimentación, especialmente el pescado. Según la Organización Mundial de la Salud el consumo de pescado aporta el 50% de la ingesta total de PCBs (OMS, 2000). Aunque este valor depende de la procedencia, como determinó Bordajandi (2003), en el análisis de truchas y anguilas en el río Turia (España) con unos valores de concentración de PCBs de 0,0051-0,0091 $\mu\text{g/g}$ y 0,0092-0,126 $\mu\text{g/g}$ siendo de un nivel de contaminación bajo comparado con otras zonas con una contaminación moderada, como en el río Vanajavesi en Finlandia con valores de 0,852-1,742 $\mu\text{g/g}$. Bocio (2007), determinó contenidos de PCBs superiores en pescado azul respecto a los valores obtenidos en pescado blanco.

Otro factor importante es la bioacumulación en seres vivos. Agudo (2009), determinó que la concentración era mayor en aquellos seres vivos con mayor edad, lo cual confirma el poder de bioacumulación de los PCBs.

La determinación de PCBs en alimentos es importante ya que debido a su carácter lipófilo, tienden a acumularse en el ser humano. Un estudio llevado a cabo en productos lácteos, pescados, cárnicos, huevos, vegetales, legumbres, cereales y frutas, demostró que los alimentos procedentes del mar fueron los que mayor nivel de contaminación tuvieron. Los pescados y crustáceos 11,864 ng/g (peso fresco), la leche 0,674 ng/g (peso fresco), y el resto se estableció en un intervalo entre 0,475-0,004 ng/g . El mínimo se encontró en las frutas con un contenido de 0,004 ng/g (peso fresco). El aporte en la ingesta diaria correspondió en un 75% a los pescados, seguido por la carne y la leche (Figura 3.15) (Llobet *et al.*, 2003).

Figura 3.15: Aporte de PCBs (Σ PCBs¹¹) en la ingesta diaria de productos alimenticios (en porcentaje).



Fuente: Llobet *et al.*, 2003.

El perfil de los congéneres en alimentos fue mayoritario para los PCBs (138, 153 y 180) y algo menor para el PCB 52 (Bordajandi *et al.*, 2004).

Además, de la posible acumulación de PCBs en el ser humano por la ingestión de alimentos, se debe tener en cuenta que los restos de alimentos constituyen un porcentaje elevado de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, por lo que, los PCBs existentes en los residuos sólidos urbanos procederán, en parte, de los restos de alimentos.

3.3.2.4 Influencia de la rutas de ingestión de los PCBs en el ser humano

Una vez establecidas las concentraciones de los PCBs en aire, agua y alimentos, determinamos la importancia de cada origen en el consumo de PCBs por el ser humano.

La mayor ingesta de contaminantes procede de la toma de alimentos (WHO, 2003) (Tabla 3.12) llegando esta a ser hasta 60 veces el aporte de cualquiera de los otros orígenes.

Tabla 3.12: Aportación a la ingesta diaria de PCBs por aire, líquido o alimentación.

Ruta		Concentración	ng/persona/día	Referencias
Aire ⁽¹⁾	Fondo	0,07	0,02	(Li <i>et al.</i> , 2009)
	Rural	0,13	0,04	
	Urbana	3,4	1,13	
Líquido ⁽²⁾	Agua	0,1	0,00	(OMS, 1993)
	Agua	0,5	0,02	
Alimentos ⁽³⁾		3,2	64,00	(OMS, 2000)

⁽¹⁾Datos de concentración en ng/m³ ⁽²⁾Datos de concentración en ng/L ⁽³⁾Datos de concentración en ng/g

Fuente: Elaboración Propia.

3.3.3 Rutas de exposición a los PCBs por utilización de Bio-residuos en suelos agrícolas.

Smith (2000), determinó que la principal ruta de exposición a contaminantes orgánicos (como los PCBs) del ser humano por el uso agrícola de bio-residuos es debida a la ingestión directa de los bio-residuos adheridos a cultivos vegetales y/o a suelos tratados con bio-residuos ingeridos por animales pastantes. Sin embargo, concluyó que la ingestión total de compuestos orgánicos en humanos tendría un efecto adverso en la salud inexistente o muy reducido.

3.3.3.1 Transferencia suelo-planta.

Las principales rutas, por las que un compuesto químico en el suelo puede entrar en una planta son los siguientes (Topp *et al.*, 1986):

- ✓ Absorción por la raíz de disoluciones existente en el suelo y translocación de la raíz al tallo en la corriente de transpiración (transferencia en fase líquida).
- ✓ Absorción por raíces o tallo de compuestos orgánicos volátiles desde el aire ambiental (transferencia fase vapor)
- ✓ Adsorción por contaminación externa de tallos por suelo y polvo, seguido por retención en la cutícula o penetración a través de ella.

Smith (2000), determinó que los compuestos como los PCBs con baja solubilidad en agua no son biológicamente activos, es decir, no se encuentran disponibles para la absorción a través de las raíces de cultivos. La transferencia suelo-planta de los PCBs es

muy baja, por lo que no son considerados como un riesgo para la cadena alimenticia por su presencia en el medioambiente (USEPA, 1995).

Además, el análisis de productos alimenticios procedentes de suelos tratados con bio-residuos no presentaron importantes diferencias en cuanto a la concentración de contaminantes (Legeas, 2000).

El resultado de una investigación en la asimilación de PCBs del suelo por cebada y plantas de tomate sugirió que no existía un transporte activo de estos compuestos (Qiuping *et al.*, 1991). Sin embargo, concluyó que las plantas son trampas de aerosoles de PCBs que escapan del suelo, observando una correlación entre la presión de vapor de los PCBs y su concentración en los tejidos de las plantas. McLachlan *et al.* (1994), encontraron similar concentración de PCBs en cultivos de heno en diferentes granjas, a pesar de las grandes diferencias en sus niveles en suelo, concluyendo que bajo normales circunstancias la deposición atmosférica es responsable de la mayoría de PCBs y PCDD/Fs en hojas de plantas.

Hembrock-Heger (1992), encontró un enriquecimiento de PCBs por consumo de productos vegetales en la leche materna. Este autor consideró que este enriquecimiento era predominantemente causado por otro tipo de rutas diferentes a la transferencia entre el suelo y la planta. McLachlan *et al.* (1996), estableció que la principal ruta para la incorporación de PCDD/F o PCB en animales de granja fue debida a las concentraciones existentes en las partículas del suelo adheridas a los cultivos.

3.3.3.2 *Transferencia suelo-(planta)-animal.*

McLachlan *et al.*, (1994), investigaron la influencia del uso en agricultura de bio-residuos en la concentración de PCBs y PCDD/Fs en suelo, alimentación y leche en cuatro granjas de vacuno. Encontrando evidencias de acumulación de contaminantes en el suelo en ambas granjas. Además, determinaron que los cultivos utilizados como pastos proporcionaban el mayor potencial para el transporte de contaminantes químicos en la alimentación humana por ingestión de animales de granja (McLachlan *et al.*, 1996).

Un gran número de estudios ha mostrado que los seres vivos (animales pastantes) regularmente ingieren partículas del suelo y que la ingestión de estas partículas causa una significativa transferencia de contaminantes del suelo en la carne alimenticia de animales pastantes (Chaney *et al.*, 1996). El ganado vacuno puede ingerir estas partículas directamente mientras pasta o indirectamente a través de alimentos con partículas del suelo adheridas. La cantidad de suelo ingerida y el riesgo de contaminación en la cadena de alimentos son muy dependientes de las prácticas empleadas en granja (McLachlan *et al.*, 1996).

Comparando la entrada de pasto (tallos y hojas de plantas) como un origen de contaminación, la ingesta de alimentos derivada de semillas no fue relevante (Fries, 1996).

3.3.4 Efectos en la salud humana

En el estudio de los efectos en la salud por contaminantes existentes en el medioambiente es muy difícil establecer la causalidad de enfermedades con la exposición a un compuesto o un grupo de compuestos.

No así, el efecto de la exposición a altas concentraciones de PCBs en humanos, como resultado de dos accidentes derivados de la ingesta de aceite de arroz contaminado, siendo a partir de la aparición de estos accidentes a gran escala cuando se determinó un marco jurídico regulador para limitar el uso de los PCBs.

En 1968, en la ciudad de Yusho (Japón) se intoxicaron más de 1200 personas por la ingestión de aceite de salvado de arroz contaminado con un fluido de un intercambiador de calor que contenía 1000 mg/kg de PCBs. La ingesta media estimada fue de 633 mg, equivalente a una ingesta aproximada de 157 μg PCBs/kg/día, 10000 veces superior a la ingesta normal de una persona (véase Tabla 3.12). Los efectos más notorios fueron hipersecreción ocular, pigmentación, erupciones acneiformes en la piel, perturbaciones del aparato respiratorio, desórdenes neurológicos, fatiga y anorexia. El

"cloroacné" fue la sintomatología más común, enfermedad dolorosa que desfigura la piel, similar al acné adolescente.

Estos síntomas son esencialmente los mismos que se observaron en el segundo incidente ocurrido en la ciudad de YuCheng (Taiwan, 1979), donde la población consumió arroz contaminado con PCBs, dibenzofuranos y fenilos cuaternarios clorados, debido a un derrame de un fluido de un intercambiador de calor, cuyo contenido en PCBs fue de 53 y 99 mg/kg.

El último episodio de contaminación ocurrió en Enero de 1999 (Bélgica). Debido a la introducción de una partida de aceite contaminado con PCBs en un stock de grasa reciclada utilizada en la alimentación animal. Esto produjo un envenenamiento de miles de pollos utilizados para alimentación humana. Los síntomas fueron edemas, reducción de la producción de los pollos, aumento de la ruptura de los huevos, reducción de peso y aumento de la mortalidad. El aceite contaminado fue introducido vía contenedores de aceite reciclado; después de este accidente las autoridades belgas suprimieron esta práctica. El nivel de contaminación alcanzado y la rápida actuación de las autoridades evitaron posibles efectos adversos en la salud humana (Bernard *et al.*, 2002).

Además de los efectos mencionados anteriormente, la contaminación por PCBs tiene un efecto transgeneracional. Se acumulan en los tejidos grasos, de donde pasan a la sangre hasta la placenta durante el desarrollo embrionario y fetal. Son eliminados en la leche materna y transferidos a los bebés durante la lactancia. De este modo, los seres humanos y otros mamíferos están expuestos a los niveles más elevados de estos contaminantes en el período de su vida en que son más vulnerables, es decir, en el útero y durante la infancia, cuando sus cuerpos, cerebros, sistemas nerviosos y sistemas inmunológicos están en un delicado proceso de construcción (Lang, 1992).

La monitorización del contenido en humanos en España ha mostrado un decrecimiento temporal desde el año 1988. Mientras que las concentraciones entre 1988-1995 estuvieron en un intervalo de 880-5099 ng/g lípido (Conde *et al.*, 1993; Hernández *et al.*, 1993; González *et al.*, 1995; Ramos *et al.*, 1997), las concentraciones

se redujeron a 241 ng/g lípido en 2001-2002, como informó la OMS (Leeuwen y Malisch, 2002) y a 111 ng/g en 2004 (Bordajandi *et al.*, 2008). El perfil de los congéneres fue dominante para los PCBs 138, 153 y 180. Estos valores son similares a los obtenidos en otros países con nivel de industrialización similar.

3.3.5 Disruptor endocrino

La propiedad de los PCBs que más impacto negativo tiene sobre la salud humana es la capacidad de actuar como disruptor endocrino.

El término disruptor endocrino –tomado del inglés endocrine disruptor chemical– define un conjunto diverso y heterogéneo de compuestos químicos capaces de alterar el equilibrio hormonal. Fue propuesto por primera vez en el año 1991, dentro de la conferencia del World Wildlife Fund. El objetivo de esta conferencia fue analizar la evidencia sobre el efecto de los contaminantes químicos ambientales sobre el sistema endocrino de animales salvajes.

Los disruptores endocrinos tienen la capacidad de causar desequilibrios hormonales debido a que pueden imitar, sustituir o inhibir la acción de las hormonas, lo que provoca un gran número de reacciones bioquímicas incontroladas, a muy bajas concentraciones, especialmente en el desarrollo embrionario.

Los mecanismos de actuación de los disruptores endocrinos estudiados hasta la fecha incluyen (Fernández *et al.*, 1997):

- Mimetizar la acción de las hormonas, por ejemplo, los que actúan como estrógenos se denominan estrógenos ambientales. Entre los que se encuentran el DDT, algunos PCBs y muchos fitoestrógenos.
- Antagonizar la acción de las hormonas, por ejemplo los anti-estrógenos o anti-andrógenos.
- Alterar su patrón de síntesis y metabolismo.
- Modular los niveles de los receptores correspondientes.

La capacidad de los contaminantes químicos medioambientales para interferir en la función endocrina fue establecida hace más de 30 años. Inicialmente se detectó en la reducción de la población de pájaros piscívoros debido a problemas reproductivos asociados a la concentración de un metabolito del DDT (Hickey y Anderson, 1968).

La presencia de disruptores endocrinos en la vida silvestre ha ocasionado trastornos en el desarrollo reproductivo, cambios de conducta sexual (feminización de machos y masculinización de hembras), defectos de nacimiento y depresión del sistema inmunológico. Debido a que no hay diferencias significativas entre el sistema endocrino de la mayoría de los animales y el ser humano, es muy probable que ocurran efectos similares. Los estudios más recientes sobre la disminución del esperma, la pérdida de fertilidad, el aumento del cáncer de pecho, de próstata y de testículos, el aumento de la hiperactividad de los niños y los problemas de aprendizaje, pueden ser causados por la acción de los disruptores endocrinos como dioxinas, furanos y PCBs (Bejarano, 2004).

3.4 EFECTOS EN EL MEDIO AMBIENTE.

Los PCBs están englobados en el grupo de los COPs (Compuestos Orgánicos Persistentes), los cuales poseen entre sí características similares en cuanto a su comportamiento medioambiental. El conocimiento de los factores que afectan al destino y transporte de los COPs es crítico para entender el cómo y por qué, estas sustancias han llegado a ser un problema medioambiental global (Bejarano, 2004).

3.4.1 Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs).

Los COPs incluidos en el Convenio de Estocolmo (2001) son un conjunto de sustancias químicas que comparten cuatro características básicas:

- ✓ Son tóxicos para los seres vivos y contaminan el medio ambiente.
- ✓ Son “Orgánicos” por tener carbono en su estructura química, lo que los hace ser solubles en grasas y permite que se bioacumulen y biomagnifiquen a lo largo de las cadenas alimenticias.

- ✓ Persistentes, ya que duran años o décadas antes de degradarse.
- ✓ Pueden desplazarse a grandes distancias.

Estas propiedades intrínsecas forman una combinación peligrosa que hace prácticamente imposible controlarlos, una vez liberados en el medio ambiente.

En la Tabla 3.13, se incluyen los doce compuestos químicos que actualmente están clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COPs). El Convenio de Estocolmo establece medidas para la eliminación y el control de los 12 contaminantes orgánicos persistentes: nueve de ellos son plaguicidas (Aldrín, Clordano, DDT, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Hexaclorobenceno, Mirex y Toxafeno); otros son productos industriales como los policlorobifenilos; y otros (dioxinas y furanos) son productos que se generan de forma no intencional durante la combustión y fabricación de compuestos químicos que contienen cloro.

Tabla 3.13. Compuestos clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COPs).

Compuesto Químico	Plaguicida	Producto Químico Industrial	Subproducto
Aldrín	+		
Clordano	+		
DDT	+		
Dieldrín	+		
Endrín	+		
Heptacloro	+		
Mirex	+		
Toxafeno	+		
Hexaclorobenceno	+	+	+
PCB		+	+
Dioxinas			+
Furanos			+

Fuente:Elaboración Propia.

3.4.2 Mecanismos o modelos de transporte.

La atmósfera, tanto por el volumen como por la velocidad de las masas de aire, posibilita que los COPs se trasladen a largas distancias, siendo esta la vía más importante de aportación en suelos, aire y agua, de los contaminantes orgánicos persistentes (como los PCBs) en zonas remotas. Durante las últimas décadas, diversos estudios (Goldberg, 1975; Wania y Mackay, 1993; Agrell *et al.*, 1999; Meijer *et al.*,

2003) han intentado explicar este hecho a través de modelos de sistemas de circulación global, basados en las propiedades físico-químicas de los compuestos individualmente y en las características y condiciones ambientales de los ecosistemas.

La mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes tienen presiones de vapor comprendidas entre 10^2 y 10^{-5} Pa a 25° C. Los compuestos con presiones de vapor en este rango de valores, pueden volatilizarse a temperatura ambiental en estaciones cálidas y condensar en estaciones frías, sobre todo en las latitudes medias de la Tierra. Los COPs son transportados a largas distancias respecto a su origen, a través de la atmósfera, acumulándose en los ecosistemas de mayor latitud, con concentraciones en las zonas polares incluso superiores a las marcadas por la Organización Mundial de la Salud en seguridad alimentaria (Wania y Mackay, 1993).

✓ **Destilación Global.**

La teoría denominada “efecto de la destilación global” (Goldberg, 1975), predice el transporte de los contaminantes en fase gas de las regiones cálidas del planeta a las zonas más frías, es decir, dirección Sur-Norte, en el hemisferio Norte (Figura 3.16). Este descenso de la temperatura tiene un efecto sobre la presión de vapor y la constante de la ley de Henry de estos compuestos, incrementando su tendencia para condensarse y acumularse en superficies como suelos, vegetación y ecosistemas acuáticos, desde donde pueden incorporarse a la cadena alimenticia.

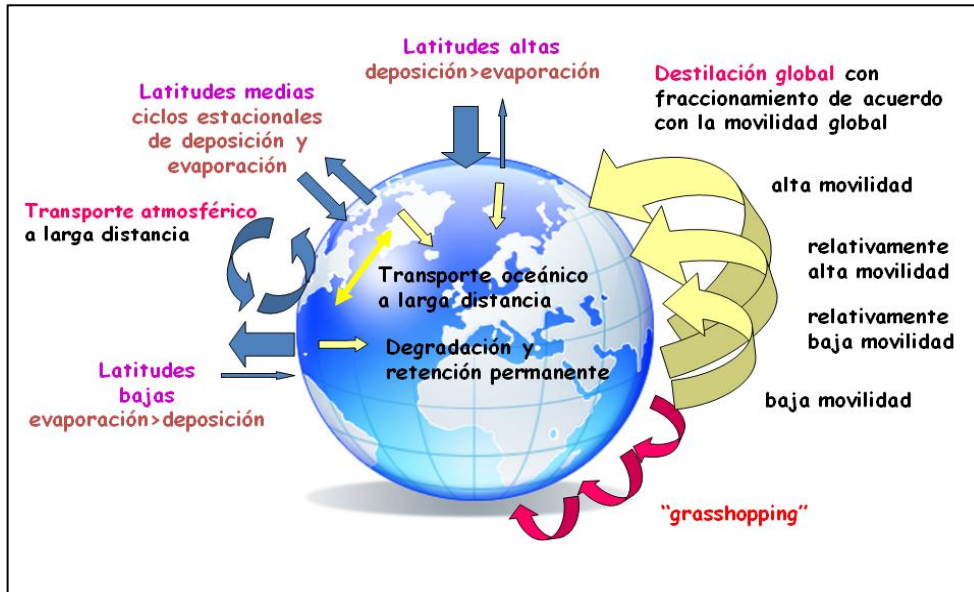
✓ **Fraccionamiento Global.**

Los PCBs poseen diferentes presiones de vapor, estando esta propiedad relacionada con la capacidad de volatilizarse de estos compuestos. Los PCBs con mayor grado de cloración necesitarán una temperatura ambiental mayor para volatilizarse que los de menor grado de cloración y, del mismo modo, los PCBs con mayor grado de cloración serán depositados más fácilmente que los PCBs con bajo grado de cloración cuando la temperatura ambiental descienda.

La diferente capacidad de volatilización debido a la temperatura originará un fraccionamiento de la composición inicial. Este proceso se ha denominado como

“Fraccionamiento Global” y “Condensación fría” (Wania y Mackay, 1993; Grimalt *et al.*, 2001). El principio es el mismo que ocurre en el proceso de destilación global, pero este término se ha utilizado para describir el cambio de composición relativa de los contaminantes en las diferentes matrices ambientales en relación con la latitud (Agrell *et al.*, 1999; Meijer *et al.*, 2003).

Figura 3.16: Mecanismos o modelos de transporte de los Compuestos Orgánicos Persistentes (como los PCBs).



Fuente: Elaboración Propia adaptado de Wania y Mackay, 1993.

✓ Efecto Saltamontes “Grasshopper Effect”

El concepto del Efecto Saltamontes, “Grasshopper Effect”, se ha utilizado para describir los procesos de migración de los COPs en pequeños saltos o trayectos de evaporaciones/condensaciones totalmente dependientes de los cambios estacionales de temperaturas en latitudes intermedias hacia las latitudes superiores. La consecuencia de estos procesos es que, en las zonas polares donde la temperatura ambiental es muy baja, se conviertan en el reservorio final de la mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes (Fernández y Grimalt, 2003).

La vida media en la atmósfera, es uno de los parámetros que determinan la persistencia y la tendencia a viajar largas distancias de los compuestos químicos. Así,

mientras que los compuestos hidrocarburos poliaromáticos (PAHs) tienen una vida media de horas o días, en los PCBs es de semanas o meses.

3.4.3 Procesos de intercambio aire-superficie.

Durante su transporte atmosférico, los COPs sufren una serie de procesos como degradaciones, deposición en suelos, vegetación o zonas acuosas, revolatilización, sedimentación y bioacumulación. La influencia de estos procesos dependerá de las condiciones climáticas y de las propiedades físico-químicas de cada compuesto.

Los contaminantes son eliminados de la atmósfera por procesos de deposición mayoritariamente. Aunque, pueden mediante procesos de revolatilización, volver a la misma según los equilibrios de partición dependientes principalmente de la temperatura. La deposición puede ser húmeda (lluvia o nieve), seca (precipitación por gravedad de partículas) o por intercambio de la concentración existente entre la fase gas y la superficie (suelo, agua y/o biota) (Fernández y Grimalt, 2003).

La capacidad de retenerse en el suelo y en los sedimentos depende del contenido de materia orgánica, la temperatura ambiental, la actividad biológica y las posibles transformaciones químicas (Fernández y Grimalt, 2003; Meijer *et al.*, 2003).

3.4.4 Comportamiento de los PCBs en el medioambiente.

Los PCBs poseen unas propiedades físico-químicas que determinan su capacidad de transportarse a largas distancias y distribuirse en el medioambiente. Las propiedades físicas de mayor importancia son la solubilidad en agua, la presión de vapor (P_v), la constante de la ley de Henry (H), el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), y el coeficiente de partición carbono orgánico-agua (K_{oc}). La distribución medioambiental puede ser estimada con las variables P_v , H, K_{oc} and K_{ow} (Tabla 3.14), las cuales determinan la partición entre el agua, aire, suelos, sedimentos y biota que incluye el carbono orgánico del suelo, ceras de plantas y lípidos en organismos.

Tabla 3.14: Valores preferenciales de propiedades físicas para la distribución de los PCBs en aire, agua, suelo o biota

Concentración Preferencial	Aire H(Pa m ³ mol ⁻¹)	Agua S(mol m ⁻³)	Suelo K _{oc}	Biota K _{ow}
Baja	< 10 ⁻³	10 ⁻³	< 1	< 10 ³
Moderada	10 ⁻³ -1	10 ⁻³ -1	1-10 ³	10 ³ -10 ⁵
Alta	> 1	> 1	> 10 ³	> 10 ⁵

Fuente: Rogers, 1996

La propiedad de los PCBs de ser semivolátiles a temperatura ambiente les permite estar en la atmósfera en fase gas o adsorbidos en partículas sólidas suspendidas, facilitando su rango de transporte a largas distancias. Aunque los PCBs en la atmósfera se encuentran principalmente en fase gas (Drooge *et al.*, 2002) ya que sus emisiones son caracterizadas principalmente por procesos de revolatilización desde fuentes difusas como sedimentos y suelos (Breivik *et al.*, 2002; Meijer *et al.*, 2003).

Los PCBs son una familia de congéneres con un rango diferente de volatilidad según el grado de cloración (véase Tabla 3.5). Los PCBs con un bajo grado de cloración se mueven hacia el equilibrio con la materia orgánica del suelo, mientras que los más pesados se encuentran influenciados por su deposición preferencial próxima a sus áreas de origen. La concentración relativa de los tri y tetraclorados se incrementa con la latitud, mientras que los hepta y octaclorados decrece, consistentemente con la teoría del fraccionamiento global. El proceso de eliminación de PCBs de la atmósfera más efectivo se debe a la deposición seca (Sweetman y Jones, 2000; Drooge *et al.*, 2002).

La adsorción por la materia orgánica es un importante mecanismo de retención para los PCBs en el suelo. Cuando la contaminación debida a PCBs, es causada por la deposición atmosférica suele existir una fuerte correlación entre la concentración de PCBs y el contenido de materia orgánica (Meijer *et al.*, 2002).

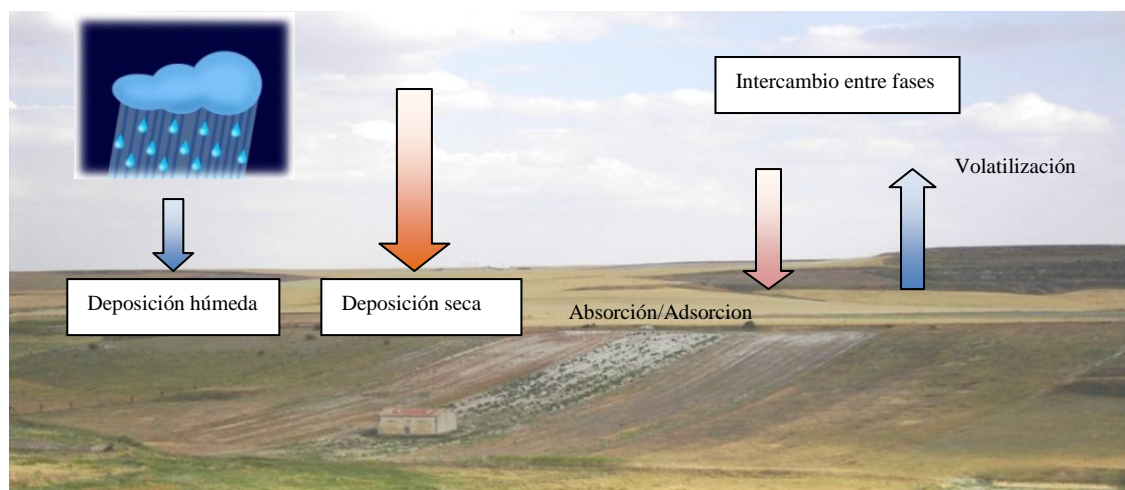
El fondo de contaminación existente en el suelo puede asumirse que es debido a la deposición atmosférica, siendo este el único mecanismo de entrada de contaminantes, variando con la proximidad a los focos emisores (ciudades, vertederos, incineradoras y zonas con alto grado de concentración en contaminantes), con la temperatura y el nivel de precipitación (Meijer *et al.*, 2002).

Las transformaciones medioambientales pueden ser divididas en tres procesos: biotransformación, oxidación abiótica e hidrólisis y fotólisis. La relativa importancia de estos procesos depende de las velocidades a las que se producen, bajo condiciones medioambientales naturales. Las propiedades de los PCBs y su distribución en los diferentes compartimentos del medioambiente implican que estas transformaciones no sean muy relevantes.

La reducción de las emisiones al aire en recientes décadas ha llevado a un equilibrio entre los compartimentos aire-suelo en muchas partes del mundo. En Europa la fracción de fugacidad (Mackay, 2001), que evalúa el estado de equilibrio de un compuesto entre el aire y el suelo, es ligeramente superior a 1 (valor de equilibrio), lo que indica la existencia de una leve volatilización de los PCBs del suelo al aire (Sweetman y Jones, 2000; Li *et al.*, 2009).

En un ecosistema como el de este estudio, suelo agrícola en una zona lejana a fuentes emisoras de PCBs, los sistemas que influyen en la concentración de estos se representan en la Figura 3.17.

Figura 3.17: Procesos más relevantes que pueden experimentar los PCBs en un suelo agrícola.



Fuente: Elaboración Propia.

- ✓ Deposición:
 - Seca: Los PCBs pueden estar contenidos en partículas sólidas suspendidas (aerosoles).
 - Húmeda: Consiste en la precipitación de sustancias disueltas en fase gas debido a la influencia de la lluvia o de la nieve. La deposición húmeda debido a la baja solubilidad de estos compuestos en agua no tendrá mucha relevancia en cuanto al aporte de PCBs al suelo.
 - Transferencia atmósfera-suelo: Existe una difusión gaseosa de los PCBs existentes en la atmósfera al suelo. El intercambio de los compuestos químicos entre la fase gas y la superficie del suelo está controlado por la tendencia de ser absorbido/adsorbido.
- ✓ Volatilización: Es el proceso contrario a la deposición por intercambio gas-suelo. Se produce un intercambio de los PCBs contenidos en una superficie hacia el aire.

Los procesos implicados en el suelo tienen poca trascendencia, sobre todo la bioturbación o flujos verticales, debido a que el destino agrícola de estos suelos crea una homogeneización del mismo por las labores desarrolladas (Armitage *et al.*, 2006). Además, estos compuestos presentan una elevada persistencia, por lo que no existirá una reducción considerable debido a procesos de degradación medioambiental.

3.4.5 Dispersión ambiental de los PCBs.

La dispersión de los PCBs ha sido posible por fugas de equipos eléctricos y artículos de consumo que fueron desechados en basureros municipales, vertidos como desechos durante la producción industrial de PCB, producción de manera involuntaria en las emisiones atmosféricas provenientes de su quema o incineración, así como, por los residuos y accidentes que se producen en el mantenimiento y limpieza de equipos eléctricos. En caso de incendio de equipos que los contienen, ocurren emanaciones tóxicas que contienen PCBs, dioxinas y furanos, compuestos de elevada toxicidad que se dispersan al medio ambiente a través de las emisiones a la atmósfera de cenizas, escorias y vertidos de aguas residuales.

Debido a su persistencia y movilidad, están literalmente en todas las partes del mundo; se han encontrado en lugares y en organismos tan remotos y alejados de fuentes industriales de contaminación como en los osos polares de Alaska, Canadá, Noruega y del Ártico; los pingüinos de la Antártida y de las islas del Pacífico, afectando a las comunidades que habitan estos lugares (Larsson *et al.*, 1993).

3.4.6 Bioacumulación.

El término bioacumulación hace referencia a la acumulación neta, con el paso del tiempo, de metales u otras sustancias persistentes en un organismo, a partir de fuentes tanto bióticas (otros organismos) como abióticas (suelo, aire y agua). El factor de bioconcentración es la relación entre las concentraciones de un organismo y el ecosistema en el que se encuentra (Barron, 1990).

La bioacumulación se puede detectar comparando las concentraciones de PCBs en un ecosistema (agua, suelos, aire y biota) con el sujeto en estudio (Colombo *et al.*, 2007) o comparando la concentración relativa existente entre diferentes sujetos de una misma población con diferentes edades (Patterson *et al.*, 2009).

Estudios del estuario del Río de la Plata en Argentina han determinado que la concentración de PCBs totales en los músculos de los peces es de 11000 ng/g (base seca), reflejando una bioacumulación crónica de partículas procedentes de lodos residuales de origen industrial (Colombo *et al.*, 2007).

El ser humano está también afectado por procesos de bioacumulación. En varios segmentos de la población de EEUU se confirmó que, mientras la concentración para niños menores de 12 años fue de 0,275 ng/g (134,4 ng/g lípido) para mayores de 60 años fue de 2,271 ng/g (347,3 ng/g lípido), siendo la media de la población de 0,820 ng/g (134,4 ng/g lípido) (Patterson *et al.*, 2009).

3.5 SUELOS

Los suelos se han convertido en un reservorio de contaminantes orgánicos como los PCBs. La concentración de PCBs en los suelos está influenciada por los procesos de deposición atmosférica que han transcurrido durante un largo periodo de tiempo. Debido a esta acumulación temporal, tanto la concentración como la composición de los contaminantes orgánicos no reflejará la contaminación actual, sino la acumulación de los mismos (Bi *et al.*, 2002; Schmid *et al.*, 2005). Los PCBs que se depositan en los suelos, proceden del transporte a largas distancias de emisiones atmosféricas desde orígenes tan diferentes como fluidos dieléctricos, recubrimientos y sellantes o por volatilización/erosión desde reservorios medioambientales (Mackay, 2001).

Actualmente, existe una importante reducción de las emisiones de focos primarios (contaminación directa desde su origen como aceites de transformador o fabricación de PCBs), teniendo una relativa importancia las posibles re-emisiones secundarias denominada contaminación difusa. Los suelos que han recibido PCBs de focos primarios, debido a la reducción de estas fuentes provocan que los suelos se conviertan en fuentes emisoras de PCBs. Esto es lógico si tenemos en cuenta que alrededor de 21 kilotoneladas, (1,6% de la producción acumulada) de PCBs, están almacenados en los suelos, encontrándose entre las latitudes 45°-60° N la mayor cantidad de PCBs producida (Breivik *et al.*, 2002). Sin embargo, aunque se ha aumentado el nivel de concentración atmosférica debido a emisiones de focos difusos como el suelo, se ha observado una reducción desde el año 1998 al 2005 de 10 veces el nivel de contaminación (Wang *et al.*, 2008).

Además de la reducción de la concentración de los PCBs de la superficie de los suelos por volatilización de los mismos (Alcock *et al.*, 1993b), también pueden reducir su concentración mediante procesos de biodegradación, lixiviación, ósmosis o movimientos de las partículas del suelo (Thao *et al.*, 1993; Bi *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2010).

Los procesos de lixiviación determinan que el modelo de distribución de los diferentes congéneres de PCBs varíe dependiendo de la profundidad de muestreo. Siendo

el nivel de concentración de PCBs en el suelo máximo en la superficie y decreciendo con el aumento de la profundidad. Los PCBs de bajo grado de cloración pueden migrar a capas más profundas, mientras que los PCBs de alto grado de cloración son más retenidos en niveles superficiales. En general, un mayor valor de K_{ow} implica una movilidad menor (Bi *et al.* 2002; Wang *et al.*, 2010).

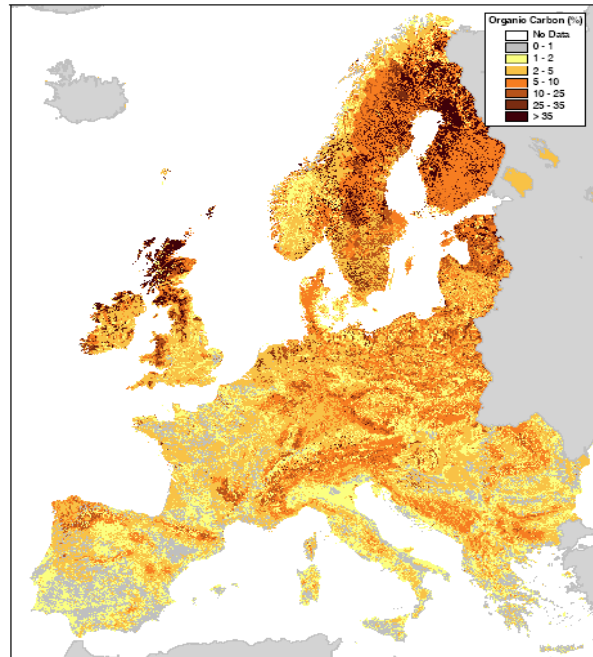
3.5.1 Influencia del contenido de materia orgánica en la concentración de PCBs en suelos.

La transferencia suelo-aire de los PCBs es específica del lugar y dependiente de las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes, las propiedades del suelo, la contaminación histórica, la cercanía a los focos de emisión y de las condiciones meteorológicas (Ruzickova *et al.*, 2008; Koblizková *et al.*, 2009).

Una de las propiedades más influyentes en la retención de los PCBs en los suelos es el contenido de materia orgánica. Los PCBs son adsorbidos por el carbono que forma parte de la materia orgánica del suelo. Este fenómeno de adsorción que impide o dificulta su movilidad y la alta persistencia de este tipo de compuestos son los factores más influyentes en la acumulación de los mismos en el suelo (Schmid *et al.*, 2005).

Las áreas con mayor nivel de concentración de PCBs coinciden con los suelos con un alto contenido en materia orgánica (Figura 3.18) (Meijer *et al.*, 2003; Nam *et al.*, 2008), como la región forestal de Siberia y Canadá que poseen también un elevado potencial para atrapar PCBs de la atmósfera a una escala global (Eckhardt *et al.*, 2007).

Figura 3.18: Mapa del contenido de Materia Orgánica en Europa



Fuente: Institute for Environment and Sustainability CE.

La relación entre la materia orgánica y el contenido de PCBs es uno de los factores más estudiados, no existiendo siempre un mismo criterio. Distintos autores (Meijer *et al.*, 2002; Backe *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2007) detectaron ligeras correlaciones entre el contenido de PCBs y de materia orgánica. Nam (2008), pudo observar que, incluso en suelos diferentes, el contenido en materia orgánica era un factor importante para la contaminación con PCBs. Pero cuando la contaminación existente por PCBs está influida por otras fuentes emisoras diferentes a los procesos de transferencia entre la atmósfera y el suelo (deposición atmosférica), la relación entre la concentración de PCBs y el contenido de materia orgánica no se suele producir. Un ejemplo claro ocurre cuando el suelo está tratado con bio-residuos o existen focos puntuales de contaminación en su alrededor (ciudades, instalaciones industriales, etc) (Wilcke, 2006; Wang *et al.*, 2008; Cachada *et al.*, 2009).

3.5.2 Concentración de PCBs en suelos.

Respecto a la contaminación histórica en suelos, los países situados entre las latitudes 40-60° N tendrán concentraciones superiores de PCBs en los suelos. Los datos sugieren que la contaminación por PCBs es más pronunciada en el Hemisferio Norte,

especialmente en latitudes medias. El extensivo uso y producción de PCBs en esta parte del globo se correlaciona bien con estos datos (Breivik *et al.*, 2002).

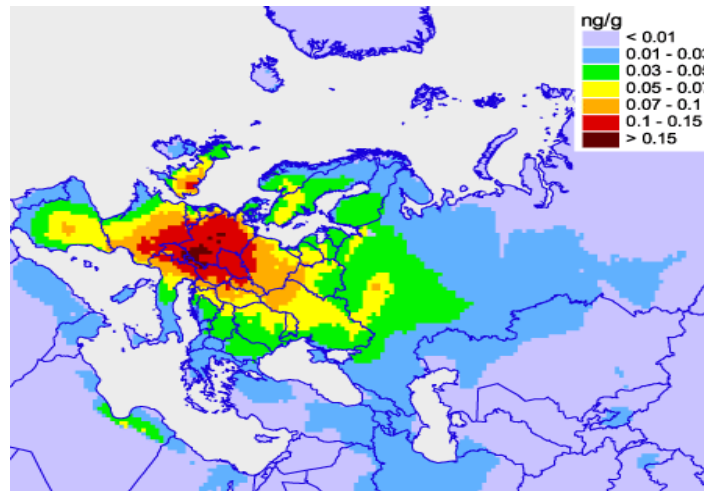
El análisis global de concentraciones de PCBs en suelos con bajo nivel de contaminación indica un valor máximo en Europa con 7,500 ng/g (0,047-97,000), seguido de América del Norte con 4,300 ng/g (0,110-25,000), y como menor valor Australia con 0,280 ng/g (Li *et al.*, 2009).

La concentración de \sum PCBs⁶ en suelos del Reino Unido indica que los niveles en países industrializados deben estar comprendidos entre 1-10 ng/g. La media de los suelos analizados fue de 9,5 ng/g (1,7-32,0). Las muestras que presentaron concentraciones mayores se encontraron en áreas industriales (Alcock *et al.*, 1993b).

Dependiendo de la cercanía a los focos de emisión (industrias, ciudades, vertederos), el contenido de PCBs en suelos agrícolas será mayor cuanto menos alejado se encuentre de dichos focos. Un estudio realizado en Tarragona (Nadal *et al.*, 2007), en una zona con alta carga de industria química y petroquímica, detectó en suelos cercanos a estas áreas valores de 4,4 ng/g, mientras que en zonas con bajos niveles de contaminación se estimaron valores de 0,766 ng/g. Las áreas industrializadas suponen un claro foco de emisiones de PCBs, lo que conlleva un aumento de las concentraciones existentes en los suelos cercanos.

Según lo comentado anteriormente, en la Figura 3.19 se observa como la concentración del PCB 153 en diferentes puntos de Europa demuestra que el contenido es mayor en las zonas con mayor densidad de población, las cuales corresponden, a su vez, con las de mayor actividad industrial.

Figura 3.19: Distribución en Europa del PCB-153, concentración (ng/g) en suelos en 2007.



Fuente: European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP).

Los valores en el contenido de PCBs totales comprendidos entre 6,6 y 9,4 ng/g, encontrados en las ciudades de Torino y Glasgow respectivamente, están en el rango típico de ciudades con elevada carga industrial (Tabla 3.15), mientras que valores de 2,1 a 2,6 ng/g medidos en las ciudades Ljubliana, Aveiro y Uppsala, son los habituales en zonas con ausencia de contaminación. Suponiendo como valor de referencia limitante el marcado en Alemania de 20 ng/g, no existe un grave problema de contaminación en estas ciudades (Cachada *et al.*, 2009).

Cuando se realiza la comparación entre suelos de una misma zona las concentraciones de PCBs en zonas urbanas son siempre superiores a las de zonas rurales (Zhang *et al.*, 2007; Nadal *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008).

Los bajos niveles de concentración de PCBs existentes actualmente provocan que la determinación de las diferencias entre años sean más difíciles de identificar. La reducción de concentraciones de PCBs entre años es casi inapreciable, sobre todo en zonas con una carga contaminante muy baja (Schuhmacher *et al.*, 2004; Nadal *et al.*, 2007).

La influencia en la contaminación ambiental por PCBs procedente de los suelos agrícolas se detectó por la quema de rastrojos, proceso habitual en labores agrícolas, debido a que generan nuevos PCBs y reemiten a la atmósfera los PCBs acumulados en

los suelos. Eckhardt (2007), observó en la atmósfera del Ártico un aumento en la concentración de los PCBs 28 y 52 coincidiendo con la quema de biomasa en regiones de Alaska (2004) y del Este de Europa (2006).

Tabla 3.15. Concentraciones de PCBs en suelos

Localización	Tipo de suelo	Concentración PCBs (ng/g)	Referencia
Madrid (España) ⁽⁵⁾	Urbano	32,0	(Alonso <i>et al.</i> , 2003)
Tarragona (España) ⁽²⁾	Petroquímica	12,038	(Schuhmacher <i>et al.</i> , 2004)
Tarragona (España) ⁽²⁾	Química	1,965	(Schuhmacher <i>et al.</i> , 2004)
Tarragona (España) ⁽²⁾	Urbana	10,342	(Schuhmacher <i>et al.</i> , 2004)
Tarragona (España) ⁽²⁾	No contaminada	0,657	(Schuhmacher <i>et al.</i> , 2004)
Tarragona (España) ⁽²⁾	Petroquímica	4,673	(Nadal <i>et al.</i> 2007)
Tarragona (España) ⁽²⁾	Química	4,633	(Nadal <i>et al.</i> 2007)
Tarragona (España) ⁽²⁾	Urbana	4,435	(Nadal <i>et al.</i> 2007)
Tarragona (España) ⁽²⁾	No contaminada	0,766	(Nadal <i>et al.</i> 2007)
Suiza ⁽²⁾	Varios	0,86–12,00	(Schmid <i>et al.</i> , 2005)
Suecia ⁽⁸⁾	Rural/urbano	2,6 (2,3–332,0)	(Backe <i>et al.</i> , 2004)
Uppsala (Suecia) ⁽⁷⁾	Urbano	2,3	(Cachada <i>et al.</i> , 2009)
Moscú ⁽¹⁾	Urbano	2–34	(Wilcke <i>et al.</i> , 2006)
Checoslovaquia ⁽²⁾		2	(Holoubek <i>et al.</i> , 2001)
Alemania y Austria ⁽¹⁾	Urbano	0,6–138	(Wilcke <i>et al.</i> , 2006)
Lizz (Austria) ⁽¹⁾	Urbano	14,2	(Weiss <i>et al.</i> , 1994)
Rumanía Este	Forestal	8,0–43,0	(Dragan <i>et al.</i> , 2006)
Rumanía Este	Vertedero	34,0–1132,0	(Dragan <i>et al.</i> , 2006)
Reino Unido ⁽²⁾	Urbano	1,18	(Creaser <i>et al.</i> , 2007)
Reino Unido ⁽²⁾	Rural	0,66	(Creaser <i>et al.</i> , 2007)
Reino Unido y Suecia ⁽¹⁾	Rural	3,5–17	(Wilcke <i>et al.</i> , 2006)
Reino Unido Sur ⁽³⁾	Rural/Suburbano/Urbano	65	(Alcock <i>et al.</i> , 1993)
Reino Unido y Noruega ⁽⁴⁾	Pradera/Forestal	1,1–30,0	(Lead <i>et al.</i> , 1997)
Glasgow (Reino Unido) ⁽⁷⁾	Urbano	9,4	(Cachada <i>et al.</i> , 2009)
Reino unido ⁽¹⁾	Fondo	9,5	(Creaser <i>et al.</i> , 1989)
Torino (Italia) ⁽⁷⁾	Urbano	6,6	(Cachada <i>et al.</i> , 2009)
Milán (Italia) ^(c)	Alto impacto/Industrial	30,5	(Notarianni <i>et al.</i> , 1998)
Varese (Italia) ^(c)	Alto impacto/Industrial	13,3	(Notarianni <i>et al.</i> , 1998)
Valle Anterselva (Italia) ^(z)	Bajo impacto	0,37	(Notarianni <i>et al.</i> , 1998)
Ljubljana (Eslovenia) ⁽⁷⁾	Urbano	2,1	(Cachada <i>et al.</i> , 2009)
Francia ⁽⁶⁾	Remoto	18,2	(Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2004)
Francia ⁽⁶⁾	Suburbano	40,1	(Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2004)
Francia ⁽⁶⁾	Industrial	85,4	(Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2004)
Francia ⁽⁶⁾	Urbano	5,53	(Motelay-Massei <i>et al.</i> , 2004)
Aveiro (Portugal) ⁽⁷⁾	Urbano	2,6	(Cachada <i>et al.</i> , 2009)
Grecia ⁽²⁾	Vertedero	399	(Chrysikou <i>et al.</i> , 2008)
Grecia ⁽²⁾	Suelo cerca Vertedero	4,02–11,2	(Chrysikou <i>et al.</i> , 2008)
Europa Central y Sur ⁽²⁾	Fondo	1,8	(Ruzickova <i>et al.</i> 2008)
Europa Central y Sur ⁽²⁾	Residencial/Rural/Urbano	6,8	(Ruzickova <i>et al.</i> 2008)
Europa Central y Sur ⁽²⁾	Industrial	27,2	(Ruzickova <i>et al.</i> 2008)
Europa Central y Sur ⁽²⁾	Contaminado	839	(Ruzickova <i>et al.</i> 2008)
Katmandu (Nepal) ⁽¹¹⁾	Media	4,234	(Aichner <i>et al.</i> , 2007)
Katmandu (Nepal) ⁽¹¹⁾	Industrial	44,710	(Aichner <i>et al.</i> , 2007)
Katmandu (Nepal) ⁽¹¹⁾	Jardín	0,356	(Aichner <i>et al.</i> , 2007)
Taiwan ^(c)		95	(Thao <i>et al.</i> , 1993)
Vietnam ^(z)	Rural	25	(Thao <i>et al.</i> , 1993)
Tailandia ^(c)	No industrial	2,7	(Thao <i>et al.</i> , 1993)
Hong Kong (China) ⁽²⁾	Urbano	4,42	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
Hong Kong (China) ⁽²⁾	Rural	0,16	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
China ⁽⁹⁾	Fondo/rural/urbano	0,515	(Ren N. <i>et al.</i> , 2007)
China ⁽⁹⁾	Fondo/rural	0,424	(Ren N. <i>et al.</i> , 2007)
Shanghai (China) ⁽⁹⁾	Fondo/rural/urbano	1,73	(Ren N. <i>et al.</i> , 2007)
Tibet (China) ⁽⁹⁾	Fondo/rural	0,138	(Ren N. <i>et al.</i> , 2007)
Dalian (China) ⁽²⁾	Rural	0,136	(Wang <i>et al.</i> , 2008)

Localización	Tipo de suelo	Concentración PCBs (ng/g)	Referencia
Dalian (China) ⁽²⁾	Urbano	1,649	(Wang <i>et al.</i> , 2008)
Jiangsu(China) ⁽²⁾	Rural	3,5	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)
Taiyuan (China) ⁽¹⁰⁾	Urbano	0,64	(Fu <i>et al.</i> , 2009)
Sao Paulo (Brasil) ⁽²⁾	Rural	0,03-0,89	(Rissato <i>et al.</i> , 2006)
Norte América ⁽¹⁾	Urbano	5,2-77	(Wilcke <i>et al.</i> , 2006)
Cairo (Egipto) ⁽²⁾	Industrial	1,371-2,078	(El-Kady <i>et al.</i> , 2007)
Media global ⁽¹⁾	Remoto	5,41 (0,026-96,9)	(Meijer <i>et al.</i> , 2003)
Límite de Regulación ^(todos)		50,0	
Límite regulador (Alemania) ⁽²⁾		20,0	

Fuente: Elaboración Propia.

⁽¹⁾ \sum PCBs 6. Contenido calculado con la suma de 6 congéneres (28, 52, 101, 138, 153 y 180)

⁽²⁾ \sum PCBs7. Contenido calculado con la suma de 7 congéneres (28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180)

⁽³⁾ \sum PCBs27, ⁽⁴⁾ \sum PCBs37, ⁽⁵⁾ \sum PCBs31, ⁽⁶⁾ \sum PCBs22, ⁽⁷⁾ \sum PCBs5 (no 28 y 118), ⁽⁸⁾ \sum PCBs 44, ⁽⁹⁾ \sum PCBs 51, ⁽¹⁰⁾ \sum PCBs 144, ⁽¹¹⁾ \sum PCBs 12

En Alemania se estableció como valor límite regulador del contenido de PCBs (\sum PCBs⁷) de 20 ng/g en suelos (BMU, 1999).

3.5.3 Composición del perfil de los PCBs.

El análisis del porcentaje de los diferentes congéneres puede aportar información sobre el tipo de contaminación o del foco de emisión origen (véase tabla 3.2).

Los modelos de contaminación son muy variados, así, los suelos en Rusia presentan un perfil de PCBs similar al de los suelos del Reino Unido y de Suiza, caracterizados por los congéneres 138, 153, 101 y 52, muy diferentes de los suelos de Alemania y de Austria donde los congéneres predominantes fueron los PCBs 138 y 153 (Creaser *et al.*, 1989; Wilcke *et al.*, 2006). En Tarragona (España) se observó un elevado contenido de los PCBs 138, 153 y 180 (Schuhmacher *et al.*, 2004).

Cuando se valora el perfil de una misma región entre zonas urbanas y rurales, se observa que en las zonas urbanas este perfil está dominado por congéneres de alto grado de cloración (> 4-Cl) (a partir del PCB 101), mientras que en las zonas rurales son mayoritarios los bajos clorados (\leq 4-Cl) (a partir del PCB 52). Esto es debido a que los congéneres de mayor grado de cloración poseen una volatilidad menor, acumulándose en las cercanías de su foco de emisión (Wang *et al.*, 2008).

Otro factor a tener en cuenta en el perfil de los congéneres de una muestra, es la influencia de las zonas forestales. En los suelos forestales el porcentaje de congéneres de bajo grado de cloración es mayor (Wilcke *et al.*, 2006).

En la fase gas existe un porcentaje mayor de congéneres con bajo grado de cloración (Schmid *et al.*, 2005). Por este motivo el toldo forestal con la capacidad de actuar como una eficiente trampa de compuestos semivolátiles, retiene más cantidad de PCBs de bajo grado de cloración. Los contaminantes son absorbidos por difusión desde la fase gaseosa hacia la superficie cuticular de las hojas incrementando la entrada de contaminantes al suelo por caída de las mismas. En los suelos forestales las concentraciones de PCBs son típicamente más elevados en comparación a los suelos de pastos a causa del efecto de filtrado de los mismos (Meijer *et al.*, 2003).

3.6 BIO-RESIDUOS (LODOS Y COMPOSTS).

Los bio-residuos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) denominados lodos y de los centros de tratamiento de residuos (CTRs) denominados composts de residuos urbanos, tienen en la concentración y composición de PCBs un origen diferente. Mientras que los primeros dependen de la concentración de PCBs presente en las aguas residuales, los segundos dependen de la concentración de PCBs de la fracción biodegradable de la basura doméstica. Además, se debe tener en cuenta el contenido de PCBs de los compuestos añadidos en la formación del compost.

3.6.1 Origen de los PCBs en lodos procedentes de EDARs y en compost de RSU.

✓ Tratamiento de aguas residuales.

Los bio-residuos son un material muy útil en agricultura, como fertilizantes o acondicionadores del suelo, debido tanto a su contenido en materia orgánica como por su concentración en nitrógeno y fósforo. Sin embargo, los procesos físico-químicos en el tratamiento de depuración de las aguas tienden a concentrar contaminantes

potenciales con baja solubilidad en agua y elevada capacidad de adsorción en la materia orgánica como los PCBs (Aparicio *et al.*, 2009).

Los PCBs entran en las corrientes de aguas residuales por eliminación directa o indirecta desde hogares e industrias o por deposición atmosférica sobre superficies y posterior arrastre al sistema de tratamiento de aguas residuales. Como resultado de su baja solubilidad en agua, el 80% de los PCBs que contienen las aguas residuales son extraídos durante el proceso de sedimentación siendo transferidos a los lodos. Los compuestos orgánicos hidrofóbicos con una elevada capacidad de adsorción ($\log K_{ow} > 4,5$) son extraídos en la primera etapa del proceso de depuración (Katsoyiannis y Samara, 2004; Blanchard *et al.*, 2004).

Las aguas residuales de origen industrial presentan una concentración mayor de contaminantes inorgánicos y orgánicos (Guo *et al.*, 2009), aunque no se ha podido establecer una fuerte relación con el origen de las aguas, por lo que otro tipo de factores son necesarios para explicar estas diferencias (Alcock y Jones, 1993a; Stevens *et al.*, 2003).

✓ **Procesos de estabilización (Compostaje y/o Estabilización).**

En este estudio se utilizaron tres tipos diferentes de residuos, los cuales fueron sometidos a dos procesos de estabilización: Compostaje y/o Deshidratación. Ambos procesos suponen un aumento de la concentración de contaminantes orgánicos, debido a una reducción de la cantidad de materia que se produce en el compostaje y a la reducción de la cantidad de agua en el proceso de deshidratación (Lazzari *et al.*, 1999; Brändli *et al.*, 2005).

En el proceso de estabilización se aumenta la concentración total del contenido de PCBs, a pesar de que es posible que los congéneres más volátiles sufran algún proceso de volatilización (Brändli *et al.*, 2005). Mientras que en el compostaje se produce una ligera disminución de los congéneres con bajo grado de cloración por procesos de volatilización (Lazzari *et al.*, 2000; Gibson *et al.*, 2007); en el proceso de deshidratación a temperaturas ambientales no conlleva ningún tipo de pérdidas (Gibson *et al.*, 2007).

Esta ligera pérdida del contenido de PCBs está limitada por las fuertes interacciones entre los PCBs y la materia orgánica (Lazzari *et al.*, 1999; Brändli *et al.*, 2005). Como se ha comentado anteriormente existe una fuerte correlación entre el contenido de materia orgánica y el contenido de PCBs (Katsoyiannis y Samara, 2004). En cambio, no se ha podido obtener ninguna correlación entre las concentraciones de los PCBs con los metales pesados o los nutrientes. Esto es lógico ya que el origen de ambos contaminantes y su comportamiento es diferente (Brändli *et al.*, 2007).

El compost necesita de material lignocelulósico para su formación. Este material aporta también contaminantes orgánicos, siendo el constituido por hojas procedentes de limpiezas forestales el que posee mayores niveles de concentración de PCBs (Brändli *et al.*, 2005).

3.6.2 Concentración de PCBs en los diferentes tipos de Bio-residuos.

El contenido habitual de PCBs en lodos se encuentra en el rango de 10 a 10000 ng/g, con un perfil de congéneres de grado de cloración elevado (a partir de tetraclorados) (Alcock *et al.*, 1993a; Blanchard *et al.*, 2004). No es posible dar una concentración aproximada pues los valores varían en función de la fecha de estimación, de la localización, del origen que tengan las aguas residuales, es decir, existen muchos parámetros influyentes por lo que es necesaria una determinación particular de cada caso en estudio (Tabla 3.16). Alcock (1993a), observó que el contenido en PCBs de lodos residuales en la década de los 80, para diferentes países, estaba en el rango de 160 ng/g (Reino Unido) a 2130 ng/g (Suiza).

Tabla 3.16: Concentración de PCBs en Bio-residuos.

Localización	Bio-residuo	Concentración PCBs (ng/g)	Referencia
Gerona (España) ⁽³⁾	Lodo EDAR urbano	1600	(Folch <i>et al.</i> , 1996)
Cataluña (España) ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	69-653	(Pauné <i>et al.</i> , 1994)
Cataluña (España) ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	22,7-49,9	(Eljarrat <i>et al.</i> , 2003)
Cataluña (España) ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	30 (3-60)	(Abad <i>et al.</i> , 2005)
Sevilla (España) ⁽¹⁾	Compost de lodo EDAR	89	(Aparicio <i>et al.</i> , 2009)
Paris,1998 (Francia) ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	37-654	(Blanchard <i>et al.</i> , 2001)
Italia ⁽²⁾	Lodo EDAR urbano	88,4	(Lazzari <i>et al.</i> , 1999)
Italia ⁽²⁾	Compost de lodo EDAR	55	(Lazzari <i>et al.</i> , 1999)
Balinger (Alemania) ⁽²⁾	Lodo EDAR	194	(Pereira y Kuch, 2005)
Tesalonica (Grecia) ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	550 (185-765)	(Katsoyiannis y Samara, 2004)
Noruega, 2000 ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	42,00 (17,00-100)	(Langenkamp <i>et al.</i> , 2001)
Suecia, 1993 ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	113 (0,6-232)	(Langenkamp <i>et al.</i> , 2001)
Alemania ⁽²⁾	Lodo EDAR urbano	239	(Düring y Gäth, 2002)
Alemania ⁽²⁾	Compost de lodo EDAR	112	(Düring y Gäth, 2002)
Suecia ⁽⁵⁾	Compost vegetal	28	(Brändli <i>et al.</i> , 2006)
Suecia ⁽⁵⁾	Compost urbano	22	(Brändli <i>et al.</i> , 2006)
Suecia ⁽⁵⁾	Compost urbano digerido	48	(Brändli <i>et al.</i> , 2006)
Reino Unido ⁽¹⁾	Lodo EDAR	77	(Alcock y Jones, 1993a)
Reino Unido ⁽¹⁾	Lodo EDAR	81 (44-180)	(Stevens <i>et al.</i> , 2003)
Ashford (Reino Unido) ⁽⁴⁾	Lodo EDAR	45,9	(Gibson <i>et al.</i> , 2005)
Beijing (China) ⁽¹⁾	Lodo EDAR urbano	13,73 (7,46-19,39)	(Guo <i>et al.</i> , 2009)
Corea del Sur ⁽³⁾	Lodo EDAR	0,4 a 13	(Ju <i>et al.</i> , 2009)
Río de Janeiro (Brasil) ⁽²⁾	Lodo EDAR activado	27600	(Pereira y Kuch, 2005)
Río de Janeiro (Brasil) ⁽²⁾	Lodo EDAR digerido	14006	(Pereira y Kuch, 2005)
Global media ⁽¹⁾	Compost Residuos Urbanos	39,8	(Brändli <i>et al.</i> , 2005)
Límite de regulación CEE	Lodo	800	(CEE, 2000)

Fuente: Elaboración Propia.

⁽¹⁾∑PCBs7 (28,52,101,118,153,138,180), ⁽²⁾∑PCBs6 (28,52,101,153,138,180), ⁽³⁾∑PCBs14, ⁽⁴⁾∑PCBs6 (52,101,118,153,138,180), ⁽⁵⁾∑PCBs11

En España, el resultado del análisis de lodos de depuradora en Cataluña, en los años 80, aportó valores comprendidos entre 35 y 121 ng/g (base seca), con un valor medio de 76 ng/g (base seca). En los años 90, Pauné (1994), determinó un rango de valores entre 69 a 653 ng/g (base seca) con un valor medio de 332 ng/g (base seca). En el año 2000, los niveles se redujeron hasta 23 y 72 ng/g (base seca), con un valor medio de 40 ng/g (base seca) (Eljarrat *et al.*, 2003). Aunque en los años 90, se detectaron valores más altos que en los años 80, la tendencia más común es la disminución del contenido de PCBs en las aguas residuales, muy influenciado por la aplicación de varias directivas como la 85/467/CEE (Pauné *et al.*, 1994; Blanchard *et al.*, 2001; Eljarrat *et al.*, 2003).

3.6.3 Perfil de los congéneres de PCBs en bio-residuos.

El estudio de la composición de los congéneres obtenido de aguas residuales fue muy similar al del aire, pudiendo suponer que la concentración de PCBs en lodos procede de una manera significativa de procesos de transferencia desde la atmósfera (Blanchard *et al.*, 2001; Brändli *et al.*, 2005).

El perfil de los congéneres de PCBs en los lodos residuales dependerá de la concentración ambiental de la zona donde se originen. En Italia el perfil fue mayoritario para el congénere PCB 153, estando el resto en una proporción similar (PCBs 28, 52, 101, 138 y 180) con un rango entre 10 y 16 ng/g (Lazzari *et al.*, 2000). En Reino Unido el congénere mayoritario fue el 101 seguido por 180, 153, 138, 52 y 28 (Alcock y Jones, 1993a). En Alemania fueron los congéneres 138 y 153 mayoritarios (Schaaf, 1992). En Paris (Francia) el perfil fue predominante para los PCBs 153, 138 y 180 (Blanchard *et al.*, 2004). En España el perfil de los congéneres predominante en lodos de EDAR urbanos fue mayoritario para el PCB 153, seguido de los PCBs 138, 180, 52, 101 y 28 (Eljarrat *et al.*, 1997).

3.6.4 Utilización de bio-residuos como fertilizantes.

Una vez añadido el bio-residuo en el suelo, los contaminantes orgánicos enlazados a los mismos son objeto de varios procesos como adsorción/desorción, degradación, volatilización, erosión, arrastre por lluvia y lixiviado, que pueden actuar reduciendo la concentración de los contaminantes orgánicos persistentes disponibles para la absorción de los cultivos, aunque, se ha demostrado que su estabilidad puede alcanzar periodos temporales bastantes amplios de hasta 15 años (Amundsen *et al.*, 1997).

De todos los procesos, la volatilización es el más relacionado con la pérdida de contaminantes orgánicos (Cousins *et al.*, 1997), mientras que el resto de procesos como la lixiviación o biodegradación no tienen tanta influencia (Mangas *et al.*, 1998)

✓ **Efecto en la concentración de PCBs de suelos agrícolas por la utilización de bio-residuos.**

La adición de bio-residuos como fertilizantes en suelo agrícola a nivel de laboratorio, confirma que existe una acumulación por contaminantes orgánicos como los PCBs. Estos datos deben de evaluarse con precaución debido a que las concentraciones y cantidades utilizadas de los lodos residuales son superiores a las prácticas habituales utilizadas en las labores agrícolas del campo (McLachlan *et al.*, 1994; Gibson *et al.*, 2005).

Los estudios sobre utilización de lodos o compost son muy variados. La mayoría son experiencias controladas en laboratorio utilizando cantidades superiores de bio-residuos con altas concentraciones de PCBs, como las de (Leiva *et al.*, 2010), que estudiaron el proceso de movilidad de los PCBs en suelos con una proporción de bio-residuo de 30 t/ha en concentraciones de 300000 ng/g, o como (Mangas *et al.*, 1998) que únicamente evaluó el comportamiento de los PCBs en suelos enmendados con bio-residuos durante un año a nivel de laboratorio determinando la elevada persistencia de los PCBs o en procesos de campo aumentando la dosis normal de aplicación de bio-residuos (Wilson *et al.*, 1997).

Otros estudios realizados en campo sólo realizan la experiencia en un año, como Vácha *et al.* (2006), que estudió la influencia de suelos tratados con 5 t/ha de bio-residuos en concentraciones de PCBs entre 57 y 1090 ng/g durante un año, determinando la ausencia de contaminación, tanto en suelos como en cultivos.

Estudios en campos con cultivos han sido desarrollados también por Kampe, (1987); McLachlan *et al.*, (1994); Eljarrat *et al.*, (1997) y Matschenko *et al.*, (2002). En todos los casos se demostró la acumulación de PCBs por la utilización de bio-residuos como fertilizantes.

En un estudio, con cantidades de lodos entre 10-1000 t (base seca) de lodo cada 3 años durante 5 y 28 años, se encontraron concentraciones de PCBs en suelo de 5 a 17 veces superiores que en los suelos de control (Kampe, 1987). McLachlan *et al.* (1994),

evaluaron las diferencias existentes entre suelos con bio-residuos (periodo de tiempo 30 años) y entre los que no aplicaron bio-residuos como fertilizantes agrícolas, determinando un incremento de entre 4-10 veces la concentración inicial de PCBs en los suelos, por la utilización de estos bio-residuos. Eljarrat *et al.* (1997), realizaron una experimentación con lodos en concentraciones de PCBs de 27 y 98 ng/g, en dosis de 22 y 75 t/ha, superiores a las utilizadas en condiciones agronómicas. El resultado final en un periodo de 4 años fue un incremento de entre 4 y 17 veces la concentración inicial de PCBs de los suelos. Eljarrat *et al.* (1997), únicamente estudió la influencia de un tipo de lodo EDAR, a diferencia del presente estudio donde se evaluaron la utilización de tres tipos de bio-residuos en cuatro parcelas de suelos agrícolas con diferentes características.

La publicación más actual sobre la acumulación de PCBs en suelos agrícolas por la utilización de lodos ha determinado la ausencia de aumento de la concentración por PCBs (Düring y Gäth, 2002), resultado influenciado por la elevada concentración del suelo agrícola.

También, se determinó la acumulación de otro tipo de contaminantes orgánicos como las dioxinas y los furanos (PCDD/Fs), aumentando su concentración en el suelo con la continua aplicación de lodos residuales (Eljarrat *et al.*, 1997; Langenkamp *et al.*, 2001; Rideout y Teschke, 2004). Se observó que la diferencia de concentraciones de dioxinas y furanos entre el suelo sin enmendar y un suelo tratado con compost de lodos, aumentaba en el suelo enmendado hasta 7 veces el contenido inicial (Rideout y Teschke, 2004).

✓ **Efecto en la concentración de los cultivos.**

No es muy probable la absorción de PCBs a través del sistema radicular, por lo que la posible transferencia de contaminación por PCBs por cultivos agrícolas se debe mayoritariamente a la absorción a nivel superficial (Bi *et al.*, 2002; Barber *et al.*, 2004). No existe una contaminación directa de los cultivos, sino una contaminación derivada de las partículas de sólido adheridas a los cultivos o ingerida por la alimentación en campo de los animales (McLachlan *et al.*, 1996).

Aunque, Engwal y Hjelm (2000), detectaron un importante incremento de la concentración de PCDD/F, en vegetales cultivados en suelos enmendados con lodos residuales. Otros autores no detectaron diferencias en la concentración de PCBs entre los cultivos de suelos sin tratar y tratados con bio-residuos (Kampe, 1987). Los bajos niveles de concentración de PCBs en los cultivos comprometen la posibilidad de la determinación de diferencias.

3.7 BREVE INTRODUCCIÓN DE LA LEGISLACIÓN.

Tanto a nivel comunitario como nacional, no existe ningún tipo de legislación que regule el uso de bio-residuos como fertilizantes agrícolas, dependiendo de la concentración de los PCBs. La problemática de estos compuestos hace necesaria la explicación de las reglamentaciones a las que están sometidos actualmente.

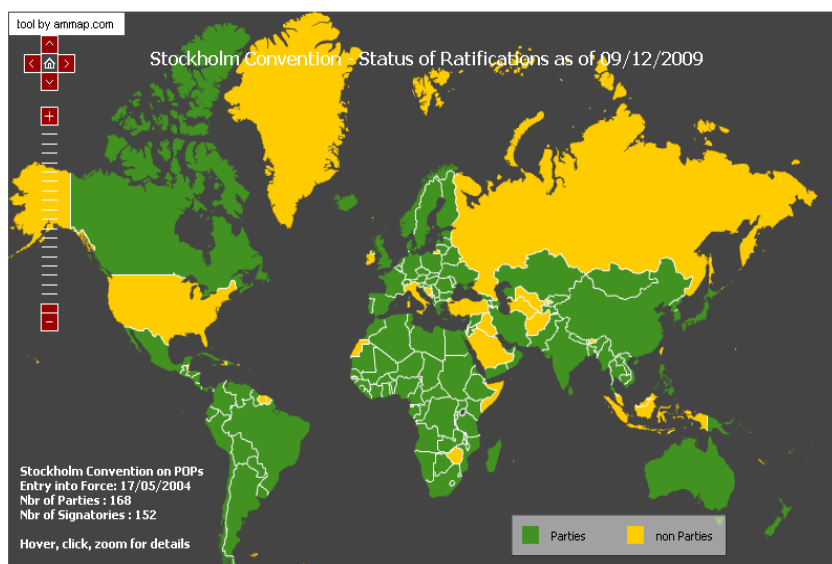
3.7.1 Legislación específica de PCBs.

El Convenio de Basilea sobre “el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su Eliminación” fue adoptado el 22 de marzo de 1989. El Convenio se inició en respuesta a los numerosos escándalos internacionales relacionados con el tráfico de residuos peligrosos a finales de 1980. Entró en vigor el 5 de mayo de 1992 y tiene su sede en Ginebra (Suiza). La asamblea de las partes, del Convenio de Basilea, adoptó en 1999 el Protocolo sobre responsabilidad e indemnización por daños resultantes de los movimientos transfronterizos de desechos peligrosos y su eliminación.

La discusión sobre los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en el seno de las Naciones Unidas se remonta a 1992, año en que se celebró la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, conocida como la Cumbre de la Tierra. En esta reunión se aprobó la llamada Agenda 21 que, en su capítulo 17, recomendaba al Programa de Naciones Unidas para la Protección del Medio Ambiente (PNUMA) convocar una reunión intergubernamental para la protección del medio marino de la contaminación procedente de fuentes terrestres. En esta reunión se planteó

la posibilidad de eliminar la emisión o descarga de compuestos organohalogenados (compuestos orgánicos que tienen cloro, fluor, bromo, yodo o astanio) y de reducir la emisión o descarga de otros compuestos orgánicos sintéticos que amenacen con acumularse hasta niveles peligrosos en el medio marino.

Figura 3.20: Mapa mundial de los países que han ratificado el Convenio de Estocolmo (9/12/2009)



Fuente: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMMAP).

Para dar seguimiento a dicho compromiso de la Agenda 21, el PNUMA organizó varias reuniones y estableció una lista de 12 COPs; más tarde el Foro Intergubernamental de Seguridad Química (FISQ) – donde participan representantes de los gobiernos, la industria y las organizaciones ecologistas- apoyó la propuesta. El PNUMA convocó a un comité intergubernamental de negociación para establecer un convenio internacional con obligaciones legales vinculantes sobre estos contaminantes. El proceso de negociación del Convenio sobre los COPs duró cuatro años. Al encuentro inicial, en junio de 1998 en Montreal (Canadá), siguieron reuniones en 1999 en Nairobi (Kenia) y en Ginebra (Suiza), en el 2000 en Bonn (Alemania) y en Johannesburgo (Sudáfrica), lugar este último, donde se acordó el texto final del Convenio, que se firmó de manera protocolaria el 23 de mayo de 2001 en Estocolmo (Suecia) y entró en vigor, es decir, comenzó a ser legalmente obligatorio, el 17 de mayo de 2004, después de ser ratificado por los primeros 50 países. España lo ratificó el 28 de mayo del mismo año (Figura 3.20).

En el caso de los PCBs las medidas a tomar son: cese inmediato de su producción, eliminación del uso de equipos que los contengan siendo la fecha límite el 2025, gestión ambiental racional de residuos que contengan PCBs siendo la fecha límite 2028 y obligación de presentar un informe cada cinco años sobre los progresos alcanzados.

3.7.2 Legislación específica de lodos.

Actualmente no existe ninguna legislación que prohíba el uso de compost para fines agrícolas teniendo en cuenta el contenido de PCBs. La Directiva 86/278/CEE, legislación vigente sobre el uso de lodos como enmendantes, incluye una serie de restricciones relativas al contenido de metales pesados. Algunos de los motivos más importantes descritos en dicha Directiva para su implantación son:

“Considerando que esta Directiva tiene por objeto regular la utilización de los lodos de depuradora en la agricultura para evitar efectos nocivos en los suelos, la vegetación, los animales y el ser humano, fomentando al mismo tiempo su correcta utilización”.

“Considerando que determinados metales pesados pueden ser tóxicos para las plantas y para el ser humano por su presencia en las cosechas, y que conviene fijar valores límite imperativos para dichos elementos en el suelo”.

“Considerando que debe respetarse un plazo determinado entre la utilización de los lodos y el acondicionamiento de praderas para pastoreo, la cosecha de los cultivos forrajeros o de determinados cultivos que están normalmente en contacto directo con el suelo y que se consumen crudos; que debe prohibirse la utilización de los lodos en los cultivos hortícolas y frutícolas durante el periodo de vegetación, excepto para los cultivos de árboles frutales.”

La citada Directiva prohíbe el empleo de lodos sin tratar, salvo en los casos de inyección directa o enterramiento en el suelo, si lo autorizan los Estados Miembros (en España no está autorizado). Además se prohíbe la aplicación en determinados cultivos, al tiempo que establece plazos para su aplicación en los cultivos autorizados indicando

que la utilización de los lodos en agricultura debe hacerse teniendo en cuenta las necesidades de nutrientes de las plantas. Se limita los contenidos en metales pesados y exige análisis periódicos de los suelos y de los lodos. Finalmente establece la exigencia de un control estadístico de los lodos producidos, cantidades dedicadas a fines agronómicos, composición y características de los lodos, tipos de tratamiento, y la identificación del destinatario y lugar de aplicación.

Según estas consideraciones, si los lodos no se aplican según esta Directiva, pueden comprometer el medioambiente y la salud humana, debido al contenido en metales pesados, por absorción de los cultivos; con esta medida se intenta evitar la contaminación superficial que pueda darse en algún tipo de alimento.

En el artículo 12 de dicha Directiva establece que: *“Los estados miembros podrán, si las condiciones lo exigieren, adoptar medidas más severas que las previstas en la presente Directiva”*. Según este artículo la legislación aplicada en Alemania desde 1992, establece un límite en el contenido de PCBs en 0,2 mg/kg (base seca) para cada congénere, en Francia desde enero de 1998 se establece un valor de 0,8 mg/kg (base seca) para la suma de los siete PCBs denominados medioambientales y en Suecia es de 0,4 mg/kg (Samsøe-Petersen, 2003).

Una iniciativa de la UE para mejorar la presente situación sobre la gestión de lodos podría modificar la anterior Directiva, tal es el caso del documento “Working Document On Sludge, 3rd Draft”, del 27 abril del 2000. Donde se recomendó un límite del contenido en PCBs de 0,8 mg/kg (base seca) para los congéneres 28, 52, 101, 118, 153, 138 y 180 (CEE, 2000).

El motivo de que algunos países incluyan límites de utilización de lodos según el contenido de PCBs fue meramente preventivo y no basado en evidencias científicas de implicaciones toxicológicas inmanentes. Estos límites se establecieron sobre los valores de concentración de PCBs en los bio-residuos en el momento de la aplicación de la normativa correspondiente.

Mientras que en algunos países de Europa limitaron la concentración de PCBs en bio-residuos, en Estados Unidos la agencia de protección del medio ambiente (EPA, 1995) declinó la inclusión de requerimientos que obligarán a monitorizar cualquier tipo de contaminante. Esta decisión estuvo basada en tres puntos principalmente:

- ✓ Los compuestos orgánicos persistentes como los PCBs, tienen prohibida su fabricación.
- ✓ Los compuestos orgánicos persistentes fueron detectados en un 5% de los lodos estudiados.
- ✓ Estudios de riesgo demostraron que sus niveles de concentración indicaban ausencia de peligrosidad.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 INTRODUCCIÓN.

La presente tesis doctoral tiene como objetivo evaluar la concentración de PCBs en suelos agrícolas, en los que se han aplicado tres tipos de bio-residuos como fertilizantes agrícolas. El trabajo de campo se ha desarrollado durante cuatro años consecutivos entre el año 2004 y el año 2008, a la vez, que se realizaba la puesta a punto y optimización de la metodología de análisis:

1) **Trabajo experimental de campo:** Según la legislación vigente, los parámetros agronómicos del suelo agrícola y las necesidades del cultivo donde se ha desarrollado la experiencia se determinó la dosis de los bio-residuos, necesarias para la fertilización.

El trabajo experimental consistió en la adición de tres tipos diferentes de bio-residuos en cuatro tipos de suelos situados, a su vez, en dos zonas geográficas de la provincia de Palencia denominadas Tierra de Campos y El Cerrato. En cada una de estas zonas se realizó la experiencia en cultivos de cereal de regadío y de secano.

El tratamiento para el suelo en Tierra de Campos por regadío situado en la localidad de San Cebrián de Campos sólo fue posible en los dos primeros años de la experimentación debido a causas ajenas.

2) **Puesta a punto y optimización de la metodología de análisis:** Los valores de concentración de los PCBs encontrados, a nivel de trazas, en las muestras utilizadas en el presente estudio, hace necesario la optimización de los métodos de análisis tanto para los suelos como para los bio-residuos.

Los procedimientos de extracción, purificación y determinación cromatográfica se basaron en métodos estandarizados siendo modificados mínimamente para la determinación de los PCBs en las muestras utilizadas en este estudio.

3) **Tratamiento de datos y estudio estadístico:** Los datos experimentales obtenidos, se han analizado estadísticamente para determinar qué factores tienen una contribución significativa. El análisis experimental estaba diseñado para 4 factores (tratamiento, año, zona y tipo) con dos repeticiones. El factor tratamiento consta de 4 niveles, el factor año consta de 4 niveles, el factor zona consta de 2 niveles y el factor tipo consta de 2 niveles (Tabla 4.1).

Tabla 4.1: Factores y niveles para el análisis estadístico.

FACTORES	NIVELES
Tratamiento	Origen Lodo Compostado Lodo deshidratado Basura Compostada
Año	2005-2006-2007-2008
Zona	Tierra de Campos-Cerrato
Tipo	Secano-Regadío

Como ya se ha indicado en la parcela de regadío situada en la zona de Tierra de Campos, el factor año sólo está disponible para dos niveles (2005-2006).

4.2 METODOLOGÍA DE EXPERIMENTACIÓN EN CAMPO.

4.2.1 Selección y caracterización de los suelos.

Los suelos agrícolas donde se ha realizado la experiencia pertenecen a las dos comarcas más representativas de la provincia de Palencia: El Cerrato y Tierra de Campos.

4.2.1.1 Breves referencias edafo-climáticas y socio-culturales de “El Cerrato” palentino.

La comarca natural de El Cerrato (Figura 4.1) ocupa el sector sur-oriental de la provincia de Palencia, muy próximo a la capital. Se extiende hacia el Sur y el Este por las provincias de Valladolid y Burgos, limitando al Norte y Oeste con la comarca de Tierra de Campos, a través de la línea divisoria que marcan las cuevas de los páramos.



Figura 4.1: Localización de la comarca del Cerrato en la región de Castilla-León.

Con una extensión de más de 1.700 km², casi 22.000 habitantes y una altitud media de 783 m, está constituida por 40 términos municipales y da lugar al terreno más áspero y ondulado de la provincia de

Palencia, de laderas gris plata, cotarros, cerros y páramos.

Desde el punto de vista bioclimático, el Cerrato forma parte de la Región Mediterránea ya que posee un clima frío o de meseta interior, con temperaturas bajas en invierno y cálidas en verano, y con aridez estival. Hidrológicamente, pertenece a la Cuenca hidrográfica del Duero.

El Cerrato está constituido en una gran parte por calizas, que se extienden en amplias plataformas formando los páramos. Estos páramos han sido excavados por los

ríos y sus afluentes, abriendo valles de profundidad variable en los que es posible encontrar, además de los clásicos materiales aluviales (gravas, arenas y limos de naturaleza predominantemente silíceo), toda una serie de materiales (margas, margas yesíferas, calizas margosas, yesos, etc.) de naturaleza calcáreo-yesosa.

La actividad predominante es la agricultura y la ganadería, si bien los servicios y la industria están más presentes en las cabeceras comarcales. (www.cerratopalentino.org)

4.2.1.2 Breves referencias edafo-climáticas y socio-culturales de la comarca de “Tierra de Campos” palentina.

La ciudad de Palencia, capital de la provincia que lleva su nombre, está situada en la llanura de Tierra de Campos (Figura 4.2), en la orilla del río Carrión, a 749 metros de altitud. La Tierra de Campos palentina comprende, aproximadamente (dependiendo de las fuentes consultadas), 2.000 km² de superficie y forma parte de una unidad morfoestructural (5.800 km²), que se extiende por las provincias de Valladolid y Palencia; probablemente la zona palentina sea la más representativa de esta comarca natural.



Figura 4.2: Localización de la comarca Tierra de Campos en la región de Castilla-León.

Tierra de Campos está constituida por capas de arcillas arenosas ocre-amarillentas. Estos depósitos arcillosos presentan una moderada reacción caliza, como consecuencia de su impregnación con los materiales calcáreos suprayacentes.

Su carácter interior, apartado de toda influencia marítima, determina que el clima sea continental. Así, la temperatura media en el mes de enero es de 3,3 °C y, la de julio, de 21°C.

Caracterizada por sus llanuras de secano, rastrojeras y leves ondulaciones o lomas, ha padecido secularmente cultivos intensivos y deforestaciones. La agricultura ha sido su pilar económico, siendo el cereal (principalmente trigo y cebada) el cultivo predominante, aunque con el Canal de Campos y los ríos que hay en la zona han dado paso al cultivo de remolacha y girasol.

En secano la superficie cultivada representa alrededor del 63% en El Cerrato y del 76% en Tierra de Campos. Los barbechos son muy escasos, menos del 10%, y en cuanto a cultivos se presenta un claro predominio de la cebada (60%), seguida del trigo (20%), avena (5%) y leguminosa (5%).

La repetición de cebada es frecuente sobre la misma parcela (monocultivo cerealista) aprovechando variedades de ciclo corto, que permiten un semibarbecho de medio año.

En lo que a regadío respecta, representa un 7,4% en El Cerrato y un 9,3% en la comarca de Tierra de Campos, siendo los principales cultivos la remolacha azucarera y alfalfa, además de los cereales. Las producciones son muy variables, en función de la calidad y situación del suelo.

También la comarca de Tierra de Campos es una zona de importante ganadería lanar, además de porcina y avícola. (<http://www.turismocastillayleon.com>)

4.2.1.3 Parcelas de ensayo.

La experiencia se ha realizado en 4 parcelas agrícolas de la provincia de Palencia, dos de ellas situadas en la comarca de “Tierra de Campos” y las otras dos ubicadas en la comarca de “El Cerrato”; en cada comarca se dispone de una parcela de secano y otra de

regadío, las cuales se pueden observar en las siguientes fotografías (figura 4.3 a figura 4.6).

Figura 4.3: Parcela de Amayuelas Secano



Figura 4.4: Parcela de San Cebrián Regadío



Figura 4.5: Parcela de Villamediana Secano



Figura 4.6: Parcela de Villamediana Regadío



En la Tabla 4.2, que aparece a continuación, se describen cada una de las 4 parcelas atendiendo a variables relacionadas con su ubicación y uso (SIG PAC, complementado con información del propietario) correspondiente a la campaña 2004-2005; la nomenclatura dada a cada una de las parcelas responde a los términos municipales donde reside el propietario de cada una de ellas, además del tipo o manejo del cultivo establecido.

Tabla 4.2: Características de ubicación y uso de cada una de las parcelas.

CONDICIONANTES	TIERRA DE CAMPOS		CERRATO	
PROVINCIA	34 - Palencia	34 - Palencia	34 - Palencia	34 - Palencia
MUNICIPIO	99 - Manquillas	159 - San Cebrián de Campos	221 - Villamediana	221 - Villamediana
AGREGADO	0	0	0	0
ZONA	0	0	0	0
POLÍGONO	7	806	3	16
PARCELA	3	8	25	8
SUPERFICIE (ha.)	1,7244	2,2984	1,9822	0,9558
USO	Tierra agrícola	Tierra agrícola	Tierra agrícola	Tierra agrícola
COEF. PASTOREO	0	0	0	0
COEF. REGADÍO	100	0	100	0
INCIDENCIAS	12,45	0	45	45
PENDIENTE (%)	0,4	4,3	1,2	2,3
ELIGIBILIDAD	Sí	Sí	Sí	Sí
PROPIEDAD	Particular residente en San Cebrián de Campos	Cooperativa Amayuelas de Abajo	Particular residente en Villamediana	Particular residente en Villamediana
NOMENCLATURA*	SC	As	Vr	Vs
PRÁCTICAS CULTURALES	Mínimo laboreo	Mínimo laboreo	Siembra directa	Siembra directa
CULTIVO	Trigo	Trigo	Cebada	Cebada

Fuente MAPA (<http://sigpac.mapa.es>)

* Responde a las iniciales del municipio al que pertenece el propietario (San Cebrián-SC; Amayuelas-A y Villamediana-V) seguido del sistema de cultivo empleado (Regadío-R; Secano-S).

4.2.1.4 Caracterización de los suelos objeto de estudio.

Muestras de suelo origen (testigo) (previas a la aplicación de los bio-residuos) se tomaron de cada una de las 4 parcelas objeto de estudio; se llevaron a cabo muestreos de suelo dentro de cada parcela (alcanzando profundidades de 0-5 cm) mediante barrena y se mezclaron (Figura 4.7), con el fin de obtener el máximo grado de representación posible, llevando al laboratorio una media de 2 kg de suelo de cada parcela, con los que se realizan los análisis (tras su tamizado o molido según lo requerido en cada caso, Figura 4.8) que el presente estudio abarca; a estas muestras se las denomina “suelo origen”.

Figura 4.7: Detalle de muestreo de suelos



Figura 4.8: Detalle tamizado de suelos



Las características físicas y químicas de los “suelos origen” (antes de su división en subparcelas y de la adición de residuos orgánicos) figuran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Composición físico-química de cada una de las 4 parcelas en las que se va a realizar el presente trabajo de investigación (2004).

VARIABLES ⁽¹⁾	CERRATO SECANO (VS)	CERRATO REGADÍO (VR)	TIERRA DE CAMPOS SECANO (AS)	TIERRA DE CAMPOS REGADÍO (SC)
Arena (%)	21,8	13,8	53,8	38
Limo (%)	53,92	28,92	24,92	24,56
Arcilla (%)	24,28	57,28	21,28	37,44
Textura ⁽²⁾	Franco arcillo limoso	Arcilloso fino	Franco arcilloso	Arcilloso grueso
pH	8,43	8,58	8,84	8,28
Conductividad eléctrica (mS/cm)	0,34	0,31	0,13	0,19
Materia orgánica (%) ⁽³⁾	1,77	1,35	0,51	1,09
Carbonatos (%) ⁽⁴⁾	36,8	17,8	14,0	15,2
Caliza activa (%) ⁽⁴⁾	10,9	11,2	6,5	6,4
Fósforo asimilable ⁽⁵⁾ (mg/Kg)	18,8	17,5	4,8	7,0
Potasio (mg/Kg) ⁽⁶⁾	513,4	638,8	88,3	170,4
Calcio (meq/100g) ⁽⁶⁾	14,89	16,38	12,41	17,58
Magnesio (meq/100g) ⁽⁶⁾	1,59	3,50	0,82	0,64
Sodio (meq/100g) ⁽⁶⁾	0,05	0,12	0,05	0,07
Manganeso (mg/Kg) ⁽⁷⁾	353,7	488,0	593,1	440,0
Hierro (mg/Kg) ⁽⁷⁾	9800	18100	14900	15000
Zinc (mg/Kg) ⁽⁷⁾	38,99	68,18	43,56	38,45
Cobre (mg/Kg) ⁽⁷⁾	15,20	21,56	14,23	10,85
Cadmio (µg/Kg) ⁽⁷⁾	126,7	116,7	133,8	149,0
Cromo (mg/Kg) ⁽⁷⁾	18,58	40,84	18,01	23,39
Plomo (mg/Kg) ⁽⁷⁾	6,21	7,68	6,80	6,56
Níquel (mg/Kg) ⁽⁷⁾	19,01	33,89	22,37	20,10
N total (%) ⁽⁸⁾	0,16	0,16	0,11	0,13
C total (%) ⁽⁸⁾	7,15	4,13	2,99	2,86
Relación C/N	17,07	12,27	12,33	7,96

(1) Variables expresadas sobre suelo seco al aire. (2) Clasificación internacional de suelos (ISSS). (3) MO(%) Walkley y Black (4) Calcímetro Bernard. (5) Método Olsen. (6) Acetato. (7) Absorción atómica. (8) LECO. Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas del Ministerio de Agricultura (MAPA, 1994).

La Directiva 86/278/CEE, de 12 de Junio, relativa a la protección del medio y, en particular, de los suelos en la utilización de lodos de depuración (mediante transposición a la legislación española a través del Real Decreto 1310/1990), establece los valores máximos permitidos de concentración de metales pesados en los suelos (Tabla 4.4), de tal manera que si superan alguno de esos límites, los suelos no podrían ser destinados a un abonado orgánico que conlleve una aportación extra de metales pesados.

Tabla 4.4: Valores límite de concentración de metales pesados en los suelos (mg/kg de suelo seco) según su valor de pH.

METALES	REAL DECRETO 1310/1990		PROPUESTA DE LA U.E.*		
	pH < 7	pH > 7	5 < pH < 6	6 < pH < 7	pH > 7
Cadmio	1	3	0,5	1	1,5
Cromo	100	150	30	60	100
Cobre	50	210	20	50	100
Mercurio	1	1,5	0,1	0,5	1
Níquel	30	112	15	50	70
Plomo	50	300	70	70	100
Cinc	150	450	60	150	200

* Valores propuestos por la Unión Europea en un borrador de estudio, redactado en Bruselas el 27 de Junio de 2000, para una nueva normativa de aplicación de lodos en agricultura.

La adición de los bio-residuos, que en este trabajo se estudian, no sería viable sobre los suelos que superasen los límites establecidos (anteriormente citados); por ello, se exponen a continuación los valores máximos regulados por dicha ley pudiéndose comprobar que en ninguno de los casos los valores de metales pesados que contienen los suelos objeto de estudio sobrepasan los límites legales (Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Valores de concentración de metales pesados en los suelos (mg/kg de suelo seco) respecto al valor propuesto de la U.E. más restrictivo que el Real Decreto 1310/1990.

METALES	SUELOS				PROPUESTA DE LA U.E.*
	CERRATO SECANO (VS)	CERRATO REGADÍO (VR)	TIERRA DE CAMPOS SECANO (AS)	TIERRA DE CAMPOS REGADÍO (SC)	pH > 7
Cadmio	0,126	0,116	0,133	0,149	1,5
Cromo	18,58	40,84	18,01	23,39	100
Cobre	15,20	21,56	14,23	10,85	100
Mercurio					1
Níquel	19,01	33,89	22,37	20,10	70
Plomo	6,21	7,68	6,80	6,56	100
Cinc	38,99	68,18	43,56	38,45	200

Consultando las tablas anteriores se puede afirmar que los suelos escogidos para la realización de este estudio se adaptan perfectamente a la normativa vigente, ya que los valores de metales pesados presentes en ellos se encuentran muy por debajo de los límites legales vigentes.

4.2.2 Selección y caracterización de los bio-residuos a utilizar.

Tres son los bio-residuos que se utilizarán como fertilizantes agrícolas: lodo deshidratado (LD) procedente de estación depuradora de aguas residuales (EDAR), compost de lodo (LC) procedente de EDAR y compost de residuos sólidos urbanos (BC) procedente de centro de tratamiento de residuos (CTR).

Tanto el compost procedente de residuos sólidos urbanos (BC), como los lodos deshidratados (LD) proceden del centro de tratamiento de residuos de Valladolid, mientras que el compost de lodo (LC) es suministrado por el centro de tratamiento de residuos S.U.F.I. de Burgos.

El producto final de cada uno de los bio-residuos estudiados tal y como se van a aplicar al suelo de cultivo se puede observar en las siguientes Figuras 4.9-4.11.

Figura 4.9: Lodo deshidratado (LD)



Figura 4.10: Compost de residuos sólidos urbanos (BC)

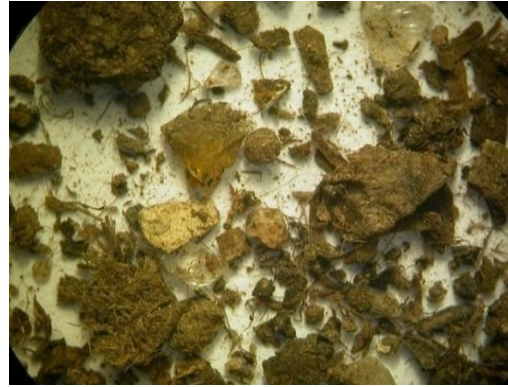


Figura 4.11: Compost de lodo procedente de EDAR (LC)



Tal y como se ha indicado anteriormente, el R.D. 1310/1990 regula el aprovechamiento de lodos con uso agrícola de manera que, entre otros, establece los límites respecto a la concentración de metales pesados que pueden tener para su aplicación agronómica; de esta manera en la Tabla 4.6 se muestra la composición química de cada uno de los bio-residuos.

Tabla 4.6: Composición de los bio-residuos utilizados en esta experiencia en el año 2004.

COMPOSICION	LODOS EDAR DESHIDRATADOS (LD)	COMPOST DE LODOS EDAR (LC)	COMPOST DE RSU (BC)
Humedad (%) ⁽¹⁾	7,75	23,80	34,73
pH	7,58	6,6	7,87
Conductividad eléctrica (mS/m)	1,413	2,897	0,615
Cenizas (%) ⁽²⁾	54,06	61,61	61,93
Materia orgánica (%) ⁽²⁾	45,94	38,39	38,07
Fósforo (%) ⁽³⁾	2,52	2,33	0,98
Sodio (%) ⁽³⁾	0,09	0,15	0,68
Potasio (%) ⁽³⁾	0,48	0,58	0,92
Calcio (%) ⁽³⁾	2,02	9,74	7,48
Magnesio (%) ⁽³⁾	0,63	0,74	1,00
Hierro (%) ⁽³⁾	2,62	1,50	1,51
Manganeso (mg/Kg) ⁽³⁾	380,4	246,2	202,2
Cobre (mg/Kg) ⁽³⁾	141,8	241,0	259,0
Cinc (mg/Kg) ⁽³⁾	1509	1195	591,5
Níquel (mg/Kg) ⁽³⁾	151,9	64,21	60,94
Cadmio (mg/Kg) ⁽³⁾	0,54	2,27	0,60
Cromo (mg/Kg) ⁽³⁾	68,19	950,1	26,77
Plomo (mg/Kg) ⁽³⁾	63,17	121,9	82,54
%C ⁽⁴⁾	22,62	17,67	17,63
%N ⁽⁴⁾	3,30	2,56	1,67
C/N	6,84	6,90	10,57

Todas las variables están expresadas sobre materia seca excepto ⁽¹⁾ que se expresa sobre materia fresca.

(2) Calcinación. (3) Absorción atómica. (4) LECO.

Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas del Ministerio de Agricultura (MAPA, 1994).

Las concentraciones máximas de metales pesados que debe tener un lodo para poder ser empleado en agricultura, según el pH del suelo de destino, se refleja en la Tabla 4.7. En el caso de no cumplir los requisitos legales en cuanto a contenido en metales pesados, el destino final de los lodos o composts sería su tratamiento en vertedero, lo que supondría la pérdida de un recurso y un gasto innecesario.

Tabla 4.7: Valores límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a agricultura (mg/kg de lodo seco)

METALES	REAL DECRETO 1310/1990		PROPUESTA DE LA U.E.*	LD	LC	BC
	pH < 7	pH > 7				
Cadmio	20	40	10	0,54	2,27	0,60
Cromo	1000	1500	1000	68,19	950,1	26,77
Cobre	1000	1750	1000	141,8	241,0	259,0
Mercurio	16	25	10			
Níquel	300	400	300	151,9	64,21	60,94
Plomo	750	1200	750	63,17	121,9	82,54
Cinc	2500	4000	2500	1509	1195	591,5

* Valores propuestos por la Unión Europea en un borrador de estudio, redactado en Bruselas el 27 de Junio de 2000, para una nueva normativa de aplicación de lodos en agricultura.

Todas las variables están expresadas sobre materia seca excepto (1) que se expresa sobre materia fresca.

La utilización de residuos urbanos en agricultura se encuentra regulada por el Real Decreto 824/2005, de 8 de Julio, sobre productos fertilizantes puestos en el mercado español para ser utilizados en agricultura, jardinería o restauración de suelos degradados; establece el límite máximo de metales pesados que no podrán superar los productos fertilizantes elaborados con materias primas de origen animal o vegetal, según sea su clase A, B o C (Tabla 4.8).

Tabla 4.8: Contenido máximo de metales pesados (mg/kg de materia seca) de los productos fertilizantes.

METALES PESADOS	LÍMITES DE CONCENTRACION (mg/kg de materia seca)		
	Clase A	Clase B	Clase C
Cadmio	0,7	2	3
Cobre	70	300	400
Níquel	25	90	100
Plomo	45	150	200
Zinc	200	500	1000
Mercurio	0,4	1,5	2,5
Cromo	70	250	300

Contenido máximo de metales pesados (mg/kg de materia seca) según su clase A, B o C publicado en el anexo V del R. D. 824/2005, de 8 de Julio, sobre productos fertilizantes:

- ✓ Clase A: productos fertilizantes cuyo contenido en metales pesados no superan ninguno de los valores de la columna A.
- ✓ Clase B: productos fertilizantes cuyo contenido en metales pesados no superan ninguno de los valores de la columna B.
- ✓ Clase C: productos fertilizantes cuyo contenido en metales pesados no superan ninguno de los valores de la columna C.

Además, en los productos fertilizantes de origen orgánico, el límite máximo de microorganismos no ha de superar los siguientes valores:

- ✓ *Salmonella*: ausente en 25 g de producto elaborado.
- ✓ *Escherichia coli* < 1000 número más probable por gramo de producto elaborado.

Los productos de la clase C no podrán aplicarse sobre suelos agrícolas en dosis superiores a 5 toneladas de materia seca por hectárea y año. En zonas de especial protección, particularmente a efectos del cumplimiento del Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, las comunidades autónomas modificarán, en su caso, la cantidad anterior.

Sin el perjuicio de las limitaciones establecidas a cerca de los microorganismos, se aplicarán al suelo siguiendo los Códigos de Buenas Prácticas Agrarias.

4.2.2.1 Cantidad de bio-residuo aplicado como fertilizante en suelos agrícolas.

Del mismo modo que el Real Decreto 1310/1990, de 29 Octubre, establece las concentraciones máximas de metales pesados que debe tener un lodo para poder ser empleado en agricultura, además de los valores límite que pueden tener los suelos propuestos como receptores de una futura fertilización orgánica, esta ley fija también

las cantidades máximas anuales de metales pesados que se pueden adicionar al suelo después de diez años de uso de los lodos como fertilizantes orgánicos Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Aportaciones máximas anuales de metales pesados a los suelos (medias de 10 años) (g/ha*año)

METALES	REAL DECRETO 1310/1990		PROPUESTA DE LA U.E.*		
	pH < 7	pH > 7	5 < pH < 6	6 < pH < 7	pH > 7
Cadmio	1	3	0,5	1	1,5
Cromo	100	150	30	60	100
Cobre	50	210	20	50	100
Mercurio	1	1,5	0,1	0,5	1
Níquel	30	112	15	50	70
Plomo	50	300	70	70	100
Cinc	150	450	60	150	200

* Valores propuestos por la Unión Europea en un borrador de estudio, redactado en Bruselas el 27 de Junio de 2000, para una nueva normativa de aplicación de lodos en agricultura..

Los cálculos sobre la dosis de fertilizante (tanto orgánica como mineral) a añadir a los suelos, se han basado en las necesidades de nitrógeno por parte del cultivo en cuestión (se han considerado unas necesidades medias de 24 kg de nitrógeno por tonelada producida y hectárea). También se ha tenido en cuenta, además de la composición inicial del suelo y de los bio-residuos (humedad, nitrógeno total, P₂O₅ y K₂O), la producción esperada en cada parcela, establecida como media de las producciones obtenidas durante los últimos 5 años correspondientemente (5 t/ha para regadío mientras que para secano se han estimado 3 t/ha) y las limitaciones establecidas por la ley.

Además de estos 5 parámetros (composición inicial del suelo receptor, composición de residuo a aplicar, necesidad de nitrógeno del cultivo, producción esperada y limitaciones legales) se ha de tener en cuenta, el coeficiente de eficacia de mineralización del nitrógeno en el primer año de aplicación y durante los años sucesivos (75%).

Teniendo en cuenta que las necesidades de fertilización nitrogenada del cereal (se considera unas necesidades medias) son de 24 kg/t producida por hectárea, la producción esperada media ya citada y los datos sobre la composición de suelo y

residuo reflejados anteriormente se obtienen los siguientes resultados indicados en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10: Necesidades de N, P, K por subparcela (kg por 96 m²) a cubrir con fertilización.

	NECESIDADES POR CADA SUBPARCELA (kg)	
	Secano	Regadío
N	0,7	1,1
P ₂ O ₅	0,32	0.5
K ₂ O	0,6	1.0

Necesidades de fertilización (kg) en cada una de las parcelas de ensayo (96 m²). Se ha calculado en función de las necesidades de nitrógeno (factor limitante) por parte del cultivo en cuestión, además de la producción esperada y la composición del suelo.

La dosis a aplicar de cada uno de los bio-residuos orgánicos objeto de estudio, diferenciando parcelas de secano y regadío y con el objetivo de cubrir las necesidades de nitrógeno, se puede observar en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11: Cantidad de abono orgánico a adicionar sobre el suelo en cada uno de los casos (kg/ 96 m² ó subparcela).

	LODO DESHIDRATADO (LD)	COMPOST DE LODO (LC)	COMPOST DE RSU (BC)
Secano	20	60	65
Regadío	34	99	109

Dosis de fertilizante orgánico (kg) a aplicar en cada subparcela diferenciando cada uno de los tres bio-residuos y el tipo o manejo de cultivo llevado a cabo en cada caso (secano o regadío).

Mientras que el 100% de fosfato y cloruro potásico se aplica en sementera, el nitrógeno se reparte entre sementera y cobertera, siendo la cantidad a aplicar en esta última, la misma para todos los tratamiento (Tabla 4.12).

Tabla 4.12: Abonado orgánico y mineral de las parcelas según tratamientos.

RESUMEN DEL ABONADO CON BIO-RESIDUOS ORGÁNICOS								
TRATAMIENTO	ABONADO ORGÁNICO Residuo húmedo (kg)	NECESIDADES A CUBRIR CON ABONADO MINERAL EN CADA SUBPARCELA			DOSIS A APLICAR DE ABONADO MINERAL COMPLEMENTARIO			
		N (kg)	P ₂ O ₅ (kg)	K ₂ O (kg)	Nitrosulfato amónico 26% (g) Sementera	Fosfato 45% (g)	KCl 60% (g)	Nitrosulfato amónico 26% (g) Cobertera
SECANO								
T 1	0	0	0	0	0	0	0	0
T 2LD	20	0,2	0	0,5	0	0	800	800
T 3LC	60	0,2	0	0,4	0	0	700	800
T 4CB	65	0,2	0	0	0	0	0	800
REGADÍO								
T1	0	0	0	0	0	0	0	
T2LD	34	0,3	0	0,85	0	0	1400	1200
T3LC	99	0,3	0	0,56	0	0	900	1200
T4CB	109	0,3	0	0	0	0	0	1200

T1: Testigo. T2LD: lodos deshidratados. T3LC: compost de lodos. T4CB: compost de basuras.

Siguiendo estas recomendaciones, el cálculo de la cantidad de bio-residuo a aplicar se ha realizado utilizando como factor limitante las necesidades de nitrógeno del cultivo, considerando la producción esperada en cada lugar como un valor medio de las obtenidas durante los últimos cinco años y las limitaciones impuestas por la legislación

4.2.2.2 Fertilizante mineral complementario.

Puesto que los contenidos en nutrientes principales (N, P, K) de los bio-residuos no son equilibrados con respecto a las necesidades del cultivo, es necesario, añadir fertilizante mineral complementario en potasio.

Las consideraciones más importantes a tener en cuenta del nitrosulfato amónico es su composición rica en nitrógeno (26%), concretamente un 6,5 % de N-NO³⁻ y un 19,5% de N-NH₄₊ y de trióxido de azufre (37%). No se clasifica como materia peligrosa de acuerdo con la Directiva 67/548/CEE.

El nitrosulfato amónico (NSA) aporta nitrógeno y azufre, y se caracteriza por ser un producto de gran solubilidad y dureza. Su alto contenido en azufre lo hace muy indicado para suelos con bajo contenido en este elemento (calizos, bajos en materia orgánica y escasa mineralización). Al disponer de nitrógeno de absorción inmediata (25% nítrico) y de nitrógeno de absorción más lenta (75% amoniacal) proporciona un arranque rápido del cultivo, que dispone también de nitrógeno a lo largo del ciclo. (<http://www.xolido.com>)

En cuanto al comportamiento y características principales del cloruro potásico (KCl) destacamos su alto contenido en potasio (60% K₂O y 40% Cl) y su mediana higroscopicidad. Se trata del fertilizante potásico más empleado ya que no reacciona con ningún compuesto, es compatible con los demás fertilizantes y se aplica en todo tipo de suelos y de cultivos. (<http://www.disagro.com>)

4.2.3 Instalación de los campos de ensayo.

Las experiencias se iniciaron en el año 2004 con la recogida de muestras de los suelos originales para su caracterización; una vez comprobada la viabilidad del ensayo, en el sentido de que tanto suelos como bio-residuos objeto de estudio cumplieran los límites establecidos por la ley respecto a su concentración en metales pesados, se llevó a cabo el estudio y preparación del diseño experimental a realizar sobre el terreno, de manera que los resultados finales pudieran dar respuesta a los objetivos planteados en un principio.

En la campaña 2004-2005 se realizó la aplicación de los bio-residuos orgánicos, los cuales se adicionaron al suelo de una sola vez, esta tuvo lugar alrededor de mes y medio antes de la siembra de cereal en cada una de las parcelas de ensayo con el objetivo de que los bio-residuos hubieran pasado un proceso de estabilización en los suelos exigido en estos casos. En las parcelas de Cerrato (Vs y Vr) y en la de Tierra de Campos secano (As) los bio-residuos se adicionaron en Octubre (2004) puesto que el cultivo instalado se trata de cereal de ciclo largo, mientras que en la parcela de Tierra de Campos regadío (Scr) se cultiva cereal de primavera y por lo tanto se aplicó en el mes

de Enero de 2005. Se volvió a tomar muestras de suelo en Septiembre de 2005, tras la cosecha de todas y cada una de las subparcelas de ensayo con el objetivo de comprobar mediante análisis correspondientes el efecto y viabilidad de la aplicación de estos subproductos sobre el suelo y sus características agronómicas. Así, se ha seguido realizando la experiencia durante los siguientes años, aunque la parcela de Tierra de Campos de regadío (Scr) sólo se desarrolló durante los años 2005 y 2006. Por lo tanto se puede decir que se dispone de datos de los suelos de cuatro años consecutivos en las parcelas de Cerrato (Vr, Vs) y Tierra de Campos (As).

Cada parcela se dividió en subparcelas de 12 m de largo y 8 m de ancho (96 m² de superficie), con caminos de separación entre parcelas de 2 m de anchura. Las parcelas se han delimitado con estaquillas de madera de 50 cm de altura y se han identificado con señalizadores de plástico amarillo.

Todas las experiencias tienen el mismo diseño experimental con cuatro tratamientos distintos consistentes en:

- ✓ T 1: Testigo
- ✓ T2 LD: Lodos deshidratados + fertilizante mineral (eficacia del Nitrógeno 75%).
- ✓ T 3 LC: Compost de lodos + fertilizante mineral (eficacia del Nitrógeno 75%).
- ✓ T 4 BC: Compost de basuras + fertilizante mineral (eficacia del Nitrógeno 75%).

Todos los tratamientos se han realizado con dos repeticiones, lo que hace un total de 8 subparcelas, distribuidas al azar en dos bloques de 4 parcelas cada uno.

Todas las zonas estudiadas siguen el mismo esquema, aunque la disposición de las subparcelas en cada zona, se adapta a la forma geométrica de cada una de las parcelas.

Una vez divididas las parcelas se procedió a la aplicación de la dosis de residuo correspondiente en cada caso, calculada en función de las necesidades de nitrógeno del cultivo.

Figura 4.12: Adición de los bio-residuos en las parcelas de ensayo.



Los bio-residuos a aplicar, procedentes de sus correspondientes centros de tratamiento citados anteriormente, se trasladan a cada uno de los campos de ensayo mediante camiones; el residuo se va depositando en montones grandes fuera de las subparcelas de ensayo; la adición de los lodos y compost de R.S.U. sobre las parcelas se realiza manualmente (Figura 4.12), extendiéndolos con la ayuda de palas de obra y utilizando una báscula donde pesar la cantidad de bio-residuo que se corresponda con la dosis a aplicar en cada caso. Por otra parte, la fertilización mineral complementaria al tratarse de cantidades relativamente pequeñas se aplicó manualmente.

4.3 METODOLOGÍA DE ANÁLISIS.

4.3.1 Metodología del análisis para la determinación de PCBs en bio-residuos y suelos.

La familia de los policlorados bifenilos (PCBs) es muy amplia existiendo hasta un total de 209 congéneres. Su determinación se realiza mediante análisis por cromatografía de gases con detector de ECD (captura de electrones) o masas, sin embargo, la separación de los 209 PCBs es un gran reto, incluso con cromatografía de gases de alta resolución. Por este motivo, la “Community Bureau of Reference” recomendó la determinación únicamente de siete congéneres que corresponden a los PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180. Estos siete congéneres fueron seleccionados debido al amplio rango de cloración que abarcan y a su relativa alta concentración en las mezclas utilizadas comercialmente existentes en el medioambiente. Son los denominados indicadores medioambientales (Dupont, 1999).

El análisis de los PCBs en muestras de suelos y de bio-residuos se realiza en tres etapas básicas:

- ✓ Extracción: Disolución de los compuestos de interés de la matriz que los contiene.
- ✓ Purificación: Este proceso se utiliza para eliminar aquellos compuestos que pueden interferir en la determinación de los compuestos de interés. Necesaria en esta metodología debido a que las matrices como los suelos, lodos o composts contienen muchos compuestos interferentes.
- ✓ Análisis cromatográfico.

La metodología de análisis se desarrolló según el método 8082 “Polychlorinated Biphenyls (PCBs) By Gas Chromatography” certificado por la Agencia de Contaminantes Medioambientales de Estados Unidos (EPA, 1996) y el documento de trabajo “Soils, sludges and treated bio-waste-Determination of polychlorinated biphenyls-Method by GC-MS and GC-ECD” dentro del proyecto Horizontal dirigido al desarrollo de métodos estándares en el campo de bio-residuos y suelos. El proyecto horizontal determinó que el análisis de PCBs en las matrices en estudio es posible con detectores de captura electrónica y/o masas, utilizando dos tipos de extracciones y hasta

11 posibles procedimientos de purificación (EuropeanStandard, 2007). Esta metodología Europea establece un método para la determinación cuantitativa de 7 PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180) en suelos, lodos, sedimentos, sólidos en suspensión y bio-residuos tratados.

Un prerrequisito para cuantificar concentraciones de PCBs a nivel de trazas en matrices medioambientales es el desarrollo de métodos sensibles y efectivos para medir su concentración. En el presente estudio se analizaron dos tipos de matrices diferentes (bio-residuos y suelos) cada una de ellas con una complejidad diferente. Mientras que los bio-residuos son unas sustancias que por su origen poseen una gran cantidad de compuestos interferentes como lípidos (grasas) donde se acumulan los PCBs, azufre y compuestos orgánicos, los suelos presentan un contenido menor o nulo de lípidos y una mayor cantidad de azufre. Por lo tanto, el mecanismo de purificación y la composición de las muestras a analizar será variable adaptándose la metodología a cada tipo muestra.

✓ *Extracción*

El procedimiento de extracción mediante la utilización de un equipo Soxhlet ha sido extensivamente usado para el aislamiento de trazas de compuestos orgánicos no polares en una amplia variedad de bio-residuos, sedimentos, suelos, animales y tejidos de plantas. La extracción con Soxhlet es considerada como un procedimiento exhaustivo para la extracción de contaminantes a partir de matrices sólidas y constituye el método de referencia que valida cualquier otro método de extracción.

La elección correcta del disolvente o mezcla binaria de disolventes es fundamental para lograr un rendimiento óptimo. El hexano es un disolvente con muy buena solubilidad para los PCBs en las matrices utilizadas en este estudio. Si bien, se debe tener en cuenta que en las matrices (como los suelos) se hace necesario reducir la tensión superficial del disolvente, a través de los poros de las partículas que previenen la difusión de los analitos. Como los disolventes no polares son poco miscibles para penetrar en materiales húmedos, el uso de disolventes con polaridades medias o mezclas binarias de disolventes es recomendado. La acetona con algún mecanismo forzado desintegrará los agregados, mejorando la extracción, además de penetrar dentro de los

intersticios de los sólidos eliminando el agua que pueda existir, la cual impediría el contacto con el hexano (disolvente apropiado para la solubilización de los PCBs).

La extracción mediante Soxhlet para la extracción de PCBs en suelos, lodos y composts ha sido utilizada por muchos autores como (Creaser *et al.*, 1989; Jang y Li, 2001; Wang *et al.*, 2008) utilizando mezclas binarias de acetona y hexano (50:50) durante 24 horas. Existen otros autores que han utilizado disolventes puros como hexano únicamente (Alcock y Jones, 1993). El resultado de la utilización de hexano, diclorometano o la mezcla binaria acetona-hexano no fue significativamente diferente (Folch *et al.*, 1996).

Según el método de referencia 8082 (EPA, 1996) aplicado en el presente estudio, la metodología más adecuada para muestras sólidas es la extracción con mezclas de acetona-hexano o acetona-cloruro de metileno (50:50) usando el método 3540 (Soxhlet), o el método 3541 (Soxhlet automático) u otra técnica apropiada, como la técnica de microondas (MAE) (Dupont, 1999) o la aplicación de ultrasonidos (Zhang, J.Y. *et al.*, 2007), con resultados muy similares a la extracción tradicional con Soxhlet.

El proceso de extracción utilizado fue mediante un equipo soxhlet con una mezcla de disolventes hexano-acetona (50:50). Además, a la muestra se le añadió sulfato de sodio anhidro con el objetivo de eliminar las trazas de agua que pudieran existir.

✓ **Purificación.**

Según el método 8082 (EPA, 1996), los procedimientos para la purificación se utilizarán para la eliminación de lípidos el método 3665 (EPA, 1996) y para la eliminación del azufre el método 3660 (EPA, 1996). Estos procedimientos fueron modificados ligeramente para la aplicación en las muestras utilizadas en esta experiencia.

El objetivo de este procedimiento es eliminar cualquier compuesto coextraído como macromoléculas, compuestos orgánicos sulfurados, lípidos y pigmentos los cuales

podrían interferir en la determinación y cuantificación final de los compuestos de interés.

En el apartado de interferencias se identifican tres tipos:

- ✓ Contaminantes procedentes de los disolventes, reactivos o instrumental utilizado en el procesado de las muestras.
- ✓ Contaminantes procedentes del gas (fase móvil), o cualquier parte del cromatógrafo de gases (superficie de la columna y de los detectores).
- ✓ Compuestos procedentes de la muestra a la cual el detector responde. En el proceso de extracción, además, de los analitos de interés se extraen otro tipo de compuestos que impiden la correcta determinación de los mismos cuando se analizan mediante cromatografía de gases.

Las matrices como los suelos son complejas debido a la presencia de azufre y compuestos órgano-sulfurados, los cuales deterioran la capacidad de separación de las columnas capilares de cromatografía gas. La presencia del azufre elemental (S_8) fue el mayor problema en el análisis de sedimentos (Buchert *et al.*, 1981). El azufre en su estado elemental existe en sedimentos anóxicos debido a actividades microbiológicas, las cuales convierten los sulfatos y sulfitos a azufre elemental. Puede sufrir procesos de alquilación formando compuestos interferentes en la determinación cromatográfica (Schubert, 1998).

Los métodos de eliminación de azufre consisten en tratamientos con sulfato de tetrabutilamonio, sulfato de sodio, mercurio o cobre. El uso del cobre es el método más frecuentemente usado (Ling y Liao, 1996). La purificación en columna con sílica modificada con nitrato de plata también se utiliza en el proceso de eliminación del azufre o los compuestos sulfurados (Buchert *et al.*, 1981).

La utilización de cobre en el proceso de extracción con Soxhlet es fundamental para evitar que el azufre que poseen estas muestras forme compuestos que pueden interferir en el análisis cromatográfico (Alcock y Jones, 1993a). El resultado de la

utilización de cobre en diferentes etapas del proceso de determinación de los PCBs es más eficaz cuando se utiliza en el proceso de extracción en el interior del extractor Soxhlet (Folch *et al.*, 1996). En el proceso de purificación se aplicó el método 3660 (EPA, 1996), mediante la adición de cobre en el proceso de extracción y en la etapa de purificación usando sílice modificada con nitrato de plata.

La extracción de lípidos podría interferir en la determinación final, a causa de que la contaminación puede sobresaturar el detector y crear picos negativos o una respuesta errática cuando un detector de ECD es usado (Buchert *et al.*, 1981). La destrucción por deshidratación oxidativa mediante ácido sulfúrico es el método comúnmente utilizado. La principal ventaja de esta técnica es que es rápida, eficiente y puede extraer grandes cantidades de lípidos. Este método es adecuado para la mayoría de grupos químicos que no reaccionan como los PCBs pero no puede usarse en el caso de compuestos con una estabilidad menor como los PAHs y algún pesticida organoclorado, los cuales son parcialmente destruidos por el tratamiento ácido.

El tratamiento con ácido sulfúrico aplicado a la purificación de extractos que contienen lípidos en análisis de policlorados bifenilos, es el que menor degradación genera, con respecto a la saponificación y oxidación con dicromato potásico (Viana *et al.*, 1994).

El procedimiento de purificación se realizó en columna con diferentes tipos de sílice modificada. Existen procedimientos que únicamente utilizan sílica modificada con ácido sulfúrico (Mikes *et al.*, 2009; Koblizková *et al.*, 2009), y otros que además utilizan sílica modificada con nitrato de plata (Buchert *et al.*, 1981). Esta última se utiliza además para la purificación de los compuestos sulfurados siendo uno de los más eficaces tratamientos (Ling y Liao, 1996; Schubert, 1998).

Otro tipo de fases sólidas son utilizadas en el procedimiento de purificación en columna, así existen estudios que utilizan florisil (Alcock y Jones, 1993a) u otros que utilizan sílice (Zhang, J.Y. *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008).

✓ *Determinación Cromatográfica*

La metodología de análisis utilizada está basada en los métodos oficiales de la EPA. El método 8082 es usado para determinar las concentraciones de los bifenilos policlorados como Arocloros o como PCBs congéneres individuales en extractos de matrices sólidas y acuosas. El método utiliza columnas capilares con detector de ECD (EPA, 1996). En su apartado 1.5 establece que la identificación de compuestos basados en un análisis con una simple columna debería ser confirmada al menos por otra técnica cualitativa. En este caso se utilizó el análisis mediante un equipo de cromatografía de gases masas según el método 8270.

4.3.1.1 Reactivos y patrones.

Hexano y acetona grado análisis de residuos por cromatografía gases, n-heptano y diclorometano grado HPLC, ácido sulfúrico (98%), cobre purísimo, nitrato de plata, sílice gel neutra de 0,063-0,200 mm, sulfato de sodio anhidro granular (12-60 mesh) y lana de vidrio fueron suministrados por Scharlau Chemie, S.A (España). Multipatrón de PCB-Mix 3 conteniendo a los PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 y 180 en concentración 10 ng/ μ L y PCB-209 en concentración 10 ng/ μ L, fueron obtenidos de Scharlau chemie, S.A (España).

4.3.1.2 Instrumentación.

Los equipos utilizados en el proceso de homogeneización fueron un molino de bola Retsch HM302 (Biometa) y un tamiz de 2 mm de tamaño de poro. Los equipos utilizados para el proceso de extracción fueron un equipo Soxhlet de 250 mL, cartucho de vidrio con placa porosa n°2 para Soxhlet 250 mL y una manta eléctrica (Selecta). Los equipos utilizados para el proceso de purificación fueron columnas de vidrio para cromatografía y con placa porosa n°0 de 15x300 mm, un evaporador 6 BarVap (CE-600) (Zanntek), un rotavapor RE300B (Stuart) y una estufa se secado (Memmert). Los equipos de análisis utilizados fueron un cromatógrafo Autosystem XL (Perkin Elmer) equipado con un detector de captura electrónica y un cromatógrafo de gases masas GP2100 (Shimadzu).

4.3.1.3 Metodología de análisis.

4.3.1.3.1 Preparación de muestras, disoluciones y fases sólidas.

✓ Preparación de muestras

Las muestras a analizar corresponden a un lodo de EDAR deshidratado (LD), un lodo de EDAR compostado (LC), un compost de residuos sólidos urbanos (BC) y muestras de suelos agrícolas.

- Bio-residuos:

Los bio-residuos fueron secados al aire, posteriormente se sometieron a molienda para su homogeneización.

- Suelos:

En el laboratorio las muestras de suelo que se recogen cada año después de realizar la cosecha, se extendieron en bandejas durante varios días en una habitación ventilada, para su secado a temperatura ambiente. Una vez secadas las muestras se eliminaron los restos vegetales (raíces, hojas, etc.), los elementos gruesos, así como, restos de plásticos. Mediante un rodillo se rompen los agregados y, posteriormente, se tamizaron por 2 mm de luz. La muestra homogeneizada y tamizada, se recogió en bolsas de plástico para su conservación hasta la realización de los análisis.

✓ Disolución de calibrado

Partiendo de una disolución de concentración 10 ng/ μ L (PCB mix 3) se preparan dos rectas de calibrado en el rango de concentraciones de 0,001 ng/ μ L a 0,1 ng/ μ L. Se tomaron de la disolución patrón entre 0,1 y 100 μ L y se diluyeron con heptano hasta un volumen de 10 ml.

✓ Disoluciones de patrón interno

Para el análisis de los bio-residuos se añadieron 100 μ L de una disolución del congénere PCB 209 de 1 ng/ μ L (1 ml de la disolución patrón en 10 ml de heptano), como patrón interno para la inyección de la muestra en el equipo de cromatografía.

Para el análisis de suelos se añadieron 50 μL de una disolución del congénere PCB 209 de 0,1 $\text{ng}/\mu\text{L}$ (100 μL de la disolución patrón en 10 ml de heptano), como patrón interno para la inyección de la muestra en el equipo de cromatografía.

✓ Preparación de las fases sólidas

En el procedimiento de extracción y purificación fueron necesarios diferentes sólidos que necesitan unos procedimientos de conservación y preparación para su correcta aplicación.

- *Sílice neutra activada.* Sílica gel 60, con tamaño de partícula 60 μm a 200 μm , calentada a 450°C durante 24 horas. Después de enfriarse se almacena en un desecador, hasta su utilización.
- *Preparación de sílice modificada con ácido sulfúrico (44%).* Para preparar la sílice modificada con ácido sulfúrico, se pesan 40 g de sílice activada y se añade un volumen de 18,3 mL de ácido sulfúrico concentrado. El ácido sulfúrico se añade poco a poco y se agita manualmente hasta su perfecta homogeneización con la sílice. Después, mediante agitación con un imán en el interior de un matraz se termina de homogeneizar. Se guarda en un desecador, hasta su uso.

Las cantidades de ácido sulfúrico utilizadas dependiendo del porcentaje que se quiera obtener se detallan en la Tabla 4.13:

Tabla 4.13: Volumen de ácido sulfúrico según el porcentaje de sílice modificada.

PORCENTAJE H_2SO_4	VOLUMEN H_2SO_4 (mL)
22 % (p:p)	9,1
44 % (p:p)	18,3

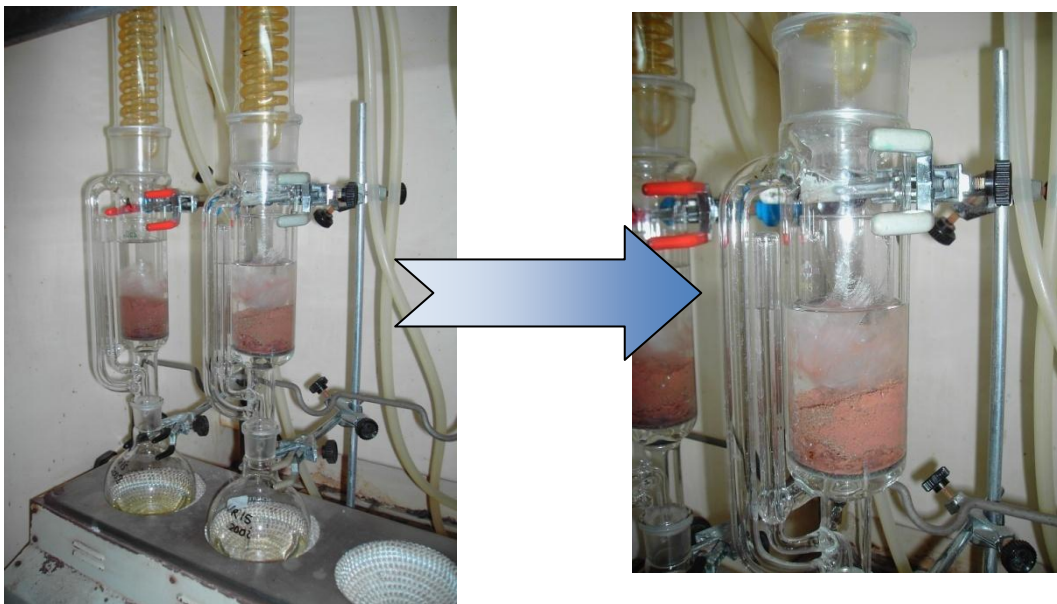
- *Sulfato de sodio anhidro granular.* El sulfato de sodio anhidro granular se calienta a 450°C durante 24 horas. Después de enfriarse se almacena en un desecador, hasta su utilización.

- *Preparación de sílice modificada con nitrato de plata.* Se disuelven 2,5 gramos de AgNO_3 en 30 mL de agua desionizada. Posteriormente, la disolución anterior se mezcla con 22,5 g de sílice neutra activada. Se seca a 50°C durante 1 hora y luego se activa a 150°C , durante 24 horas. Después de enfriarse se almacena en un desecador, hasta su utilización.

4.3.1.3.2 Extracción.

El método de extracción de las muestras se realizó en un Soxhlet tradicional de 250 ml (Figura 4.13) utilizando una mezcla de disolventes hexano-acetona (1:1) siguiendo el método estandarizado 3540 (EPA-3540, 1996). El uso de estos disolventes reduce la cantidad de interferentes y mejora el nivel de respuesta frente al ruido.

Figura 4.13: Detalle del procedimiento de extracción mediante un equipo Soxhlet.



✓ Lodos o Composts (bio-residuos)

En un cartucho de vidrio con placa porosa se introducen 2,5 gramos de bio-residuo mezclado con 1,5 gramos de sulfato de sodio y 1,5 gramos de cobre, colocando un trozo de lana de vidrio en la parte superior para evitar la pérdida de sólidos por flotación en el disolvente. También se coloca un trozo de lana de vidrio en la parte inferior del cartucho antes de añadir la mezcla sólida para evitar el bloqueo por ensuciamiento de la placa porosa.

La mezcla anterior se extrae durante 24 horas con 300 mL de una mezcla hexano-acetona (50:50) en el equipo de extracción Soxhlet.

✓ Suelos

En un cartucho de vidrio con placa porosa se introducen 25 gramos de suelo mezclados con 15 gramos de sulfato de sodio y 5 gramos de cobre, colocando un trozo de lana de vidrio en la parte superior para evitar la pérdida de sólidos por flotación en el disolvente. También se coloca un trozo de lana de vidrio en la parte inferior del cartucho antes de añadir la mezcla sólida, para evitar el bloqueo por ensuciamiento de la placa porosa.

La mezcla anterior se extrae durante 24 horas con 300 mL de una mezcla hexano-acetona (50:50) en el equipo de extracción Soxhlet.

Al final del proceso se obtiene una disolución de color amarillento (Figura 4.14), que se concentrará mediante un rotavapor hasta alcanzar un volumen aproximadamente de 1 mL.

Figura 4.14: Disoluciones obtenidas mediante extracción Soxhlet de las muestras de estudio.



4.3.1.3.3 Purificación.

La disolución concentrada anteriormente se añade en la parte superior de una columna de vidrio mediante una pipeta Pasteur. El matraz de vidrio que las contiene se

lava tres veces con hexano. Este paso se realiza para evitar la pérdida de PCBs por adsorción en las paredes de vidrio del matraz.

Una vez que la muestra está sumergida en la fase sólida 0,5 cm, se comenzará a eluir con el volumen de hexano determinado para cada matriz.

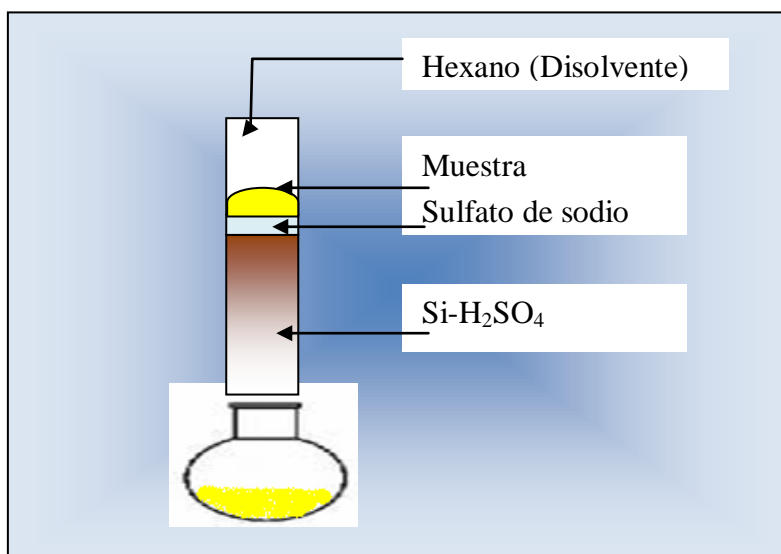
El proceso de purificación se considera correcto, siempre y cuando la coloración de la fase sólida en columna no alcance el final de la misma. En este caso se deberá repetir el paso por la columna con nueva fase adsorbente, así, consecutivamente hasta que en el final de la columna no exista coloración.

La columna antes de la adición de muestra se lava con un volumen determinado de hexano. Este proceso evita que posibles interferentes existentes en la fase sólida contaminen la muestra.

✓ Lodos o Composts

Columna con 20 gr de sílice modificada con ácido sulfúrico y 2 gramos de sulfato de sodio (Figura 4.15). Se lava con 100 ml de hexano. Se adiciona la muestra y se coeluye en columna con 150 ml de hexano.

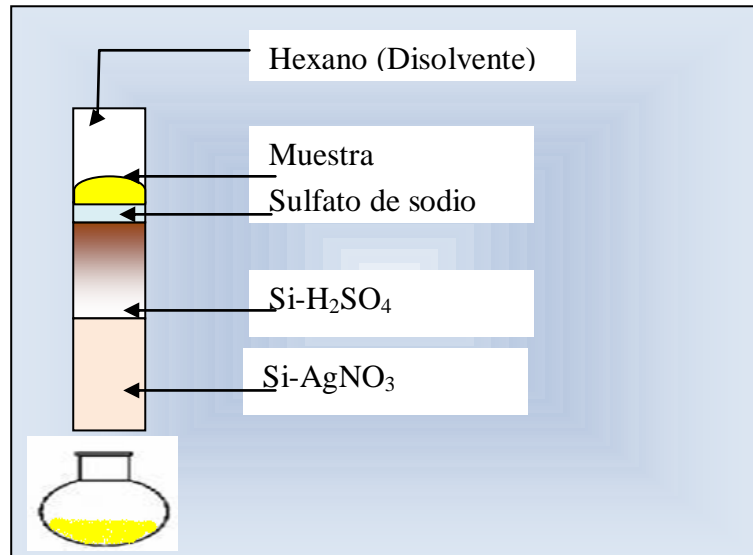
Figura 4.15: Detalle de la columna para la purificación de los bio-residuos.



✓ Suelos

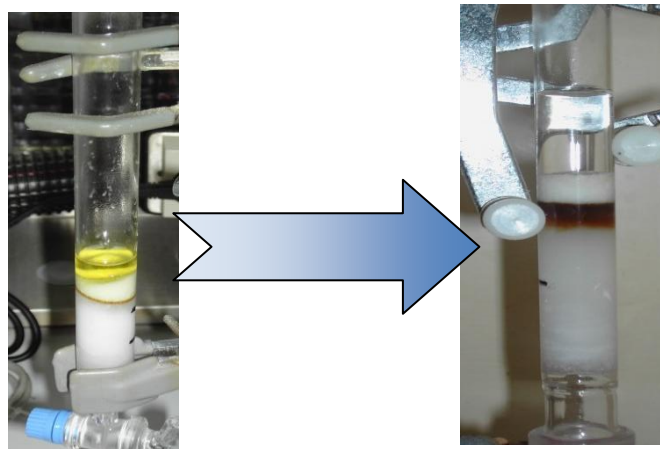
Columna con 5 gr de sílice modificada con ácido sulfúrico, 5 gr de sílice modificada con nitrato de plata y 2 gr de sulfato de sodio (Figura 4.16). Se lava con 50 ml de hexano. Se adiciona la muestra y se coeluye en columna con 100 ml de hexano.

Figura 4.16: Detalle de la columna para la purificación de los suelos.



En la Figura 4.17 se observa el procedimiento de purificación en columna. En la figura de la derecha se muestra como la materia orgánica existente en las muestras se deshidrata por la acción del ácido sulfúrico.

Figura 4.17: Purificación en columna.



La disolución recogida en un matraz de 100 mL se concentra hasta un volumen de 100 μ L mediante un rotavapor. Desde el matraz se añaden los 100 μ L poco a poco en el vial y se procede a su evaporización con nitrógeno a temperatura ambiente. El matraz que la contiene se somete a varios lavados con hexano con el objetivo de evitar pérdidas de PCBs por adsorción en las paredes del matraz.

✓ *Lodos o Composts*

Una vez que se obtiene la muestra concentrada en el vial se adicionan 100 μ L de patrón interno PCB 209 con una concentración de 1 ng/ μ L. Por último se reconstituye la muestra con 1 mL de heptano.

✓ *Suelos*

Una vez que se obtiene la muestra concentrada en el vial se adicionan 50 μ L de patrón interno PCB 209 con una concentración de 0,1 ng/ μ L. Por último se reconstituye la muestra con 100 μ L de heptano. Se utilizaron viales con insertos para reducir el volumen.

El volumen inferior utilizado en los suelos es necesario para aumentar la concentración de los PCBs y por lo tanto su sensibilidad en el equipo de análisis. La concentración en suelo es trescientas veces inferior a la existente en los bio-residuos.

4.3.1.4 Condiciones del análisis de cromatografía de gases.

Se utilizaron dos equipos de cromatografía para el análisis de las muestras. Un equipo de cromatografía de gases equipado con un detector de captura de electrones (ECD) para la cuantificación e identificación y un equipo de cromatografía de gases equipado con un detector de masas para la verificación de la identificación. Las condiciones de análisis se determinaron para obtener una resolución adecuada de todos los compuestos de interés.

En el apartado A.3 del anexo se detalla más específicamente todos los aspectos de la determinación cromatográfica.

4.3.1.4.1 Condiciones cromatográficas.

Volumen de inyección en ambos equipos es de 2 μL . La cuantificación se determinó mediante la altura de los picos. La cantidad de analitos y su baja señal, genera coeluciones. Por este motivo el cálculo de alturas es mucho más efectivo que la cuantificación por área.

El análisis se llevó a cabo mediante la técnica de patrón interno. El patrón interno se utiliza para verificar el proceso de concentración final, así, como la correcta ejecución del análisis cromatográfico.

✓ Cromatógrafo de gases con detector de captura de electrones (ECD).

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de captura electrónica (ECD), con columna capilar de gases de 50 m x 0,25 mm (0,25 micras de partícula) CP-SIL 8CB de Varian (España). Inyección en modo splitless durante 1,5 minutos, temperatura del inyector 250°C, la rampa de temperatura comenzará con 50°C durante 3 min, luego aumentará hasta 180°C a una velocidad de 5 °C/min y posteriormente hasta 280°C a una velocidad de 2,5 °C/min manteniéndose durante 10 minutos. El cromatógrafo de gases con captura de electrones trabajará con nitrógeno, con una presión de 24 psi y un flujo de gas de relleno nitrógeno de 40 mL/min. Temperatura del detector ECD de 300 °C.

✓ Cromatógrafo de gases con detector de masas.

Los análisis con el cromatógrafo de gases masas se realizaron con una columna capilar de gases de 60 m x 0,25 mm (0,25 micras de partícula) Vf-5ms de Varian (España). Las condiciones de análisis fueron 280 °C temperatura del inyector, 260°C temperatura del detector y 280°C temperatura de la interfase. La rampa de temperatura comienza a 50°C durante 1,80 minutos, 40°C/min hasta 200°C y 2,5°C/min hasta 290°C donde se mantiene durante 10 minutos. El modo de inyección es splitless durante 1,80 minutos. El modo de análisis consistió en una monitorización por ventanas de tiempo en modo SIM utilizando los iones 256, 258 y 260 (Pcb 28 y 30), 290, 292 y 294 (Pcb 52), 324, 326 y 328 (Pcb 101 y 118), 360, 362 y 364 (Pcb 153), 392, 394 y 396 (Pcb 180) y

496, 498 y 500 (Pcb 209). El cromatógrafo de gases-masas trabajará con Helio y un control de flujo establecido a 1 mL/min.

4.3.1.5 Requerimientos de calidad.

✓ **Identificación.**

La identificación de los PCBs como congéneres se realiza utilizando patrón interno. Los tiempos de retención relativos de los analitos respecto al patrón interno fueron utilizados para determinar los compuestos de interés. La utilización de los tiempos de retención relativos es necesaria para compensar los pequeños cambios que puedan darse en los tiempos de retención absolutos, resultado de la variabilidad cromatográfica y de las interacciones de la muestra.

✓ **Calibración.**

Se realizaron líneas de calibrado con 5 puntos. El coeficiente de correlación siempre debe ser mayor de 0,99.

$$\frac{A_m \times C_{pi}}{A_{pi}} = (a \times C_m) + b$$

A_m = Altura del pico del analito objetivo de la muestra
 A_{pi} = Altura del pico del patrón interno
 C_m = Concentración del analito objetivo de la muestra
 C_{pi} = Concentración del patrón interno
 a = Pendiente de la recta
 b = Ordenada en el origen

Para calcular la concentración de la muestra se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_m = \frac{\left[\frac{A_m \times C_{pi}}{A_{pi}} - b \right]}{a}$$

✓ Verificación de Calibración.

Se analizó cada 6 inyecciones una muestra control (muestra de concentración conocida). La cantidad calculada de la muestra no debe superar un ± 20 por ciento de diferencia con la cantidad calculada por la ecuación de calibrado.

$$\% \text{ Diferencia} = \frac{C_{\text{patrón}} - C_{\text{control}}}{C_{\text{patrón}}} \times 100$$

✓ Verificación de impurezas.

Se realizó cada 20 muestras un blanco del procedimiento. El análisis de blancos se realizó para chequear la ausencia de trazas de PCBs en los disolventes, así como, evaluar posibles contaminaciones en los utensilios utilizados y en las fases sólidas.

✓ Verificación del proceso de preparación y análisis.

Materiales de referencia o muestras dopadas deberían ser usadas para verificar la aplicabilidad del proceso de determinación de PCBs. Las muestras fueron dopadas con los compuestos de interés en orden a determinar el porcentaje de recuperación y el límite de detección. Cuando materiales de referencia no están disponibles se utilizarán las muestras dopadas, según el método 8082 (EPA, 1996).

Diversos autores utilizaron las matrices dopadas para determinar la buena ejecución del procedimiento (Pauné *et al.*, 1994; Gibson *et al.*, 2005; Zhang, J.Y. *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2009). Las concentraciones tan bajas existentes en las matrices ensayadas en este estudio implican la necesidad de utilización de muestras dopadas con disolución patrón para determinar la buena ejecución del procedimiento de análisis.

Las recuperaciones fueron determinadas por muestras dopadas con la disolución patrón previo a la extracción (Koblizková *et al.*, 2009). El criterio aceptable de recuperación de cada compuesto debe estar comprendido entre un 80% y un 120%.

✓ **Límite de detección.**

Se define como la concentración del analito dada para una altura equivalente al blanco por 3 veces la desviación estándar del blanco.

✓ **Límite de cuantificación.**

Se define como la concentración del analito dada para una altura equivalente al blanco por 6 veces la desviación estándar del blanco.

4.3.1.6 Limpieza.

La cuantificación a nivel de trazas de los PCBs en matrices, como suelos y bio-residuos, obliga a la realización de unas determinadas acciones para evitar cualquier posible contaminación que interfiera en el análisis.

La lana de vidrio utilizada en el proceso de extracción, se lavó con diclorometano durante 24 horas en un equipo de extracción Soxhlet.

Para la eliminación de contaminación cruzada del material de vidrio este se lavó con el último disolvente utilizado en el mismo. Posteriormente se realizó un lavado con detergente y se enjuagó con agua destilada, escurrido y secado durante 24 horas a temperatura superior a 150°C.

4.3.2 Determinación de metales totales.

No existe ningún método oficial para la determinación de metales pesados en bio-residuos y suelos. Tampoco la comunidad científica ha adoptado de forma consensuada un método y cada grupo ha adecuado los diferentes métodos existentes, en función de las necesidades y objetivos de su investigación y de sus posibilidades económicas.

El proceso de análisis de metales totales también denominados “pseudototales” se compone de dos fases diferenciadas. Antes de ello, es necesario comentar que el ácido empleado (ácido nítrico) en la digestión no es capaz de disolver completamente los silicatos, aunque si disuelve los metales unidos débilmente a los silicatos en el suelo, y

esa es la razón por la que se denominan a los metales medidos “pseudototales”. A pesar de esto, en el presente estudio se van a denominar metales pesados totales, después de realizar la precisa aclaración.

La primera fase es la digestión, en la que se solubilizan parte de los elementos de la muestra, y, en la segunda fase, se cuantifican los elementos de estudio en el extracto obtenido, mediante espectrofotometría.

Existen diferentes métodos de digestión de suelos para la extracción del contenido total de metales. Las digestiones se realizan añadiendo a la muestra de suelo una combinación de ácidos y esta solución, generalmente, se calienta para facilitar y acelerar la digestión. El proceso de digestión se puede realizar en baños de arena, digestores o microondas.

La utilización del microondas frente a procesos de digestión en abierto (baños de arena, digestores, etc.) es la técnica más utilizada actualmente (Sandroni *et al.*, 2003; Bettiol *et al.*, 2008). Esto es debido, fundamentalmente, a que se consigue un proceso de digestión más rápido y eficaz (Bettinelli *et al.*, 2000).

Las ventajas que proporcionan los métodos de digestión con microondas son:

- Reducción del tiempo de proceso.
- Mayor recuperación de elementos y compuestos volátiles.
- Menor contaminación durante el proceso de preparación de la muestra.
- Menor consumo de reactivos.
- Mas reproducibilidad, precisión y exactitud.

El método que se utilizó de digestión fue el 3051A de la EPA (Environmental Protection Agency) (EPA-3051A, 1996). La utilización del método 3052 (EPA-3052, 1996), al utilizar el ácido fluorhídrico (HF) que destruye los aluminosilicatos, permite realizar una digestión completa de la muestra de suelo. Los métodos que no utilizan HF (3050, 3051, 3051-A) no consiguen una disolución completa de la muestra. En cuanto que los ácidos empleados, concretamente ácido nítrico (HNO₃) y ácido clorhídrico

(HCl), no son capaces de disolver completamente los silicatos, los resultados obtenidos se denominan “pseudo-totales”.

La comparación de los cuatro métodos propuestos por la EPA, realizada por (Chen y Ma, 1998), muestra que se obtienen las mayores concentraciones al aplicar el Método 3052 que utiliza HF (descomposición total). No obstante, la utilización del HF, debido a su toxicidad y corrosividad requiere un uso muy controlado. Por un lado, debido a la peligrosidad que supone para las personas que lo manejan y, por otro lado, por los daños que puede ocasionar en los materiales del laboratorio, por ejemplo en los componentes de cuarzo del espectrómetro de absorción atómica. Por todo ello, se optó por evitar la utilización del HF (Sandroni *et al.*, 2003). La mejor alternativa al Método 3052 es el Método 3051A, al presentar mejores recuperaciones que los otros dos métodos (EPA 3050 y EPA 3051) según (Chen y Ma, 1998).

Por las razones expuestas, el método finalmente seleccionado en el presente trabajo, para la extracción de metales totales en suelos fue el método de la EPA 3051A.

4.3.2.1 Metodología.

Este método consiste en realizar una digestión ácida, asistida por microondas de la casa comercial Milestone, modelo ETHOS Touch control Advanced Microwave Labstation, añadiendo a unos vasos de teflón 0,5 g. de suelo, 10 ml de un ácido fuerte (HNO_3 , 65% PA-ISO) para la obtención de un extracto multielemental. Estos vasos (Figura 4.18) son aptos para presiones de 30 atm.

Figura 4.18: Detalle de los vasos de teflón utilizados.



Los vasos una vez cerrados se colocan en el rotor del microondas, el cual dispone de control de temperatura.

En el microondas se establece una rampa de temperatura, se calienta durante 12 minutos hasta alcanzar los 175 °C, se mantiene a 10 minutos esta temperatura y posteriormente se procede al enfriamiento durante 25 minutos.

Se procede a abrir los vasos, siempre bajo campana extractora. La solución correspondiente se filtra con papel Whatman y se enrasa a 25 mL con agua desionizada. Esta disolución se guarda en envase de propileno en cámara frigorífica a 5°C.

La cuantificación de los metales en el extracto, obtenido mediante las digestiones ácidas descritas anteriormente, se realizó mediante Espectrometría de Absorción Atómica (AA) directamente en el extracto.

Dependiendo de la concentración de cada uno de los metales en los extractos se utiliza uno de los dos métodos de atomización.

- Espectrómetro de absorción de llama: AA- 240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer.
- Espectrómetro de absorción de cámara de grafito: AA- 240Z Zeeman Atomic Absorption Spectrometer. GTA-120 Graphite Tube Atomizer.

Para medir todos los metales en un mismo extracto fue necesaria la utilización de ambos métodos. El espectrómetro de absorción atómica utilizado para la determinación de los metales está equipado con una lámpara de cátodo hueco, apropiada para cada elemento, y una lámpara de deuterio para la corrección de fondo. Las condiciones analíticas para la cuantificación de los metales “pseudo-totales” mediante AA-llama se detallan a continuación. La longitud de onda utilizada es la preferente para cada elemento, de manera que se obtiene una mayor sensibilidad.

Sin embargo, la capacidad de dilución del equipo analítico no es suficiente para interpolar la elevada concentración de Fe y Mn por lo que se tuvo que diluir todas las

muestras. Partiendo de 0,5 mL de muestra, se diluyeron con agua desionizada hasta un volumen de 25 mL.

El límite inferior del rango de trabajo se definió a partir de la concentración característica de los elementos para la AA-llama. Por lo tanto, se consideró que los extractos con concentraciones inferiores a la concentración característica en AA-llama se debían cuantificar mediante AA-cámara de grafito, al ser una técnica de cuantificación más sensible. En las muestras analizadas de suelo, únicamente, el contenido de Cd fue inferior a su concentración característica en AA-llama.

Los demás metales pesados, es decir Cr, Cu, Ni, Pb y Zn se midieron en la cámara de llama sin necesidad de hacer disoluciones, y por último el Cd tuvo que ser medido en la cámara de grafito ya que la concentración del mismo en las muestras era muy baja.

Las longitudes de onda a las que se ha medido cada metal están detalladas en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14: Longitudes de onda para la medida de metales por absorción atómica.

Metales	Longitud de onda
Hierro	248,3
Manganeso	279,5
Cobre	324,8
Zinc	213,9
Niquel	232
Cromo	357,9
Plomo	217
Cadmio	228,8

Los valores registrados se comparan con las de una curva patrón obtenida a partir de disoluciones de concentración de los metales conocidas. La concentración se expresa en (mg/kg o ppm), salvo en el caso del Cd donde los resultados se expresaron en ($\mu\text{g}/\text{kg}$ o ppb).

Para obtener la concentración de cada metal en las muestras, se aplicó la siguiente ecuación:

$$C_{metal}(ppm) = \frac{((C_m * dilución) - C_{Blanco}) * 25}{P_m}$$

Cm. Concentración de muestra (mg/L).

Dilución. Para el Hierro y el Manganeso había que diluir la muestra hasta 1:50, es decir 1mL del extracto por 50 de dilución.

25 es el volumen en mL al que se enrasaban los extractos después de la digestión.

Pm. Es el peso del suelo, aproximadamente 0,5 g

4.3.3 Otros métodos analíticos utilizados para la caracterización de los bio-residuos y suelos objeto de estudio.

Esta experiencia se encuentra englobada en un proyecto más amplio cuyo objetivo es la caracterización de la producción de cultivos por la utilización como fertilizantes de diferentes bio-residuos. Siendo el objetivo específico, de este estudio, la determinación de la influencia en la acumulación de PCBs por fertilización con bio-residuos en suelos agrícolas, motivo por el que no se hace una descripción tan detallada de toda la metodología de análisis utilizada.

En la tabla 4.15 se muestran cada uno de los análisis llevados a cabo para la realización de la caracterización de los residuos y suelos considerados en el presente estudio de investigación.

Tabla 4.15: Otros métodos analíticos utilizados para la caracterización de los bio-residuos y suelos.

VARIABLE	MÉTODOS	
	Bio-residuos	Suelos
Humedad (%)	Diferencia peso	
pH	1:25 (g suelo/mL agua)	1:2,5 (g suelo/mL agua)
Cond. eléctrica (mS/m)	1:25 (g suelo/mL agua)	1:2,5 (g suelo/mL agua)
Materia orgánica (%)	Calcinación (bio-residuos)	Walkley y Black
C total	Analizador automático LECO	Analizador automático LECO
N total (%)	Analizador automático LECO	Analizador automático LECO
Fósforo	Absorción atómica	Fósforo asimilable (método Olsen)
Potasio/ Calcio/ Magnesio/ Sodio	Absorción atómica	Acetato
Metales pesados	Absorción atómica	Absorción atómica
Carbonatos		Calcímetro
Caliza activa		Calcímetro

Métodos Oficiales de Análisis de Fertilizantes del Ministerio de Agricultura (MAPA, 1994).

4.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

El tratamiento estadístico aplicado a los resultados obtenidos se ha realizado mediante un análisis de la varianza de medidas repetidas utilizando la metodología de modelos lineales mixtos. Se ha aplicado este método, porque no se dieron las condiciones necesarias de normalidad y/u homogeneidad de varianzas en los datos para aplicar un modelo lineal general. Este método estadístico definirá la influencia de cada factor considerado (zona, tipo, tratamiento y año), sobre cada uno de los parámetros a analizar en las muestras de suelo tomadas en campo; con ello se dará respuesta a la evolución de la concentración de PCBs en las diferentes subparcelas del estudio como consecuencia de la aplicación de bio-residuos orgánicos (en condiciones ambientales reales).

Para el análisis estadístico de los datos del experimento se ha utilizado un modelo lineal mixto de análisis de la varianza con la siguiente formulación:

$$Y_{ijklm} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \alpha\beta_{ij} + \gamma_k + \alpha\gamma_{ik} + \beta\gamma_{jk} + \alpha\beta\gamma_{ijk} + \delta_l + \alpha\delta_{il} + \beta\delta_{jl} + \alpha\beta\gamma_{ijl} + \gamma\delta_{kl} + \alpha\gamma\delta_{ikl} + \beta\gamma\delta_{jkl} + \alpha\beta\gamma\delta_{ijkl} + \varepsilon_{ijklm}$$

donde α_i representan los niveles del factor año, β_j representan los niveles del factor tratamiento, γ_k representan los niveles del factor zona, δ_l representan los niveles del factor tipo y ε_{ijklm} son errores aleatorios independientes con media cero y varianza σ_{ij}^2 distinta para cada una de las 16 combinaciones del factor año y el factor tratamiento. La heterogeneidad de varianzas entre años y entre tratamientos motivó el uso de esta estructura de varianzas.

Este modelo lineal mixto permite compensar la falta de homogeneidad de varianzas, homocedasticidad ($p < 0,05$).

Todos los análisis se han realizado con el procedimiento MIXED del paquete estadístico SAS 9.2 (SAS Institute).

Análisis de correlación

La correlación es una medida de la relación entre dos o más variables. Los coeficientes de correlación pueden ir desde valores de - 1,00 hasta + 1,00. Un valor de

- 1,00 representa una correlación negativa perfecta (el incremento del valor de una variable supone el decremento de la otra con la que se relaciona). De manera opuesta un valor de + 1,00 representa una correlación positiva perfecta y un valor de 0,00 representa la no existencia de ningún tipo de correlación.

El coeficiente de correlación más frecuentemente utilizado es el denominado coeficiente de Pearson, r , también llamado de correlación lineal o de correlación momento-producto.

Para analizar las correlaciones que se han realizado posteriormente se ha utilizado el programa Statistica 8.0 Copyright Stat Soft Inc 1984-2008. Las correlaciones serán significativas a p -valores ($p < 0,05$).

5. RESULTADOS

5 RESULTADOS

5.1 INTRODUCCIÓN.

El control de la contaminación, en suelos agrícolas, es fundamental para la valoración de los posibles impactos negativos sobre la salud humana.

El riesgo se debe fundamentalmente, a la ingestión por el ser humano de carne o derivados lácteos procedentes de animales alimentados con cultivos, paja o forraje contaminados por PCBs. La adsorción de partículas, en los cultivos, procedentes de suelos agrícolas contaminados con PCBs es la ruta de exposición más importante de estos compuestos en el ser humano.

El objetivo fundamental de este estudio es evaluar la posible acumulación de PCBs en suelos agrícolas, tratados con bio-residuos, determinando el posible riesgo para la salud humana.

En este capítulo se mostrarán los resultados siguientes:

Bio-residuos

- ✓ La concentración de PCBs existente en los bio-residuos utilizados, determinando la calidad de los bio-residuos en función de su contenido en PCBs.
- ✓ La variación de la concentración de PCBs en los bio-residuos, en el periodo de cuatro años comprendido entre el año 2004 y 2007.
- ✓ Las relaciones existentes entre las concentraciones de los metales pesados y de la materia orgánica respecto al contenido de PCBs.

Suelos Origen (no tratados con bio-residuos)

- ✓ La concentración de PCBs existente en los suelos origen, determinando la calidad de los suelos en función de su contenido en PCBs.

- ✓ La evolución de la concentración de PCBs en los suelos en el periodo de cuatro años comprendido entre el año 2005 y 2008.
- ✓ La influencia en el contenido de PCBs debido a la zona donde se ubican los suelos y al tipo de cultivo (secano o regadío).
- ✓ Las relaciones existentes entre las concentraciones de los metales pesados y de la materia orgánica respecto al contenido de PCBs.

Suelos tratados con bio-residuos

- ✓ La variación de la concentración de PCBs en los suelos por la utilización de bio-residuos como fertilizantes orgánicos en el periodo de cuatro años comprendido entre el año 2005 y 2008.
- ✓ La influencia en el contenido de PCBs valorando el tipo de bio-residuo, la localización, el tipo de cultivo y el año.
- ✓ Las relaciones existentes entre las concentraciones de los metales pesados y de la materia orgánica respecto al contenido de PCBs.
- ✓ Relación entre el contenido teórico de PCBs y el contenido real obtenido en el suelo.

En este estudio se han utilizado los datos de contenido en metales pesados y en materia orgánica con el único objeto de valorar la posible relación respecto al contenido de PCBs, no siendo el objetivo la estimación de la posible acumulación de los mismos en el suelo por la utilización de bio-residuos como fertilizante.

5.2 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS Y CONTENIDO EN METALES PESADOS.

En este apartado se realiza una descripción de los parámetros físico-químicos y el contenido de los metales pesados analizados en los bio-residuos y en los suelos agrícolas antes del comienzo de la experiencia.

5.2.1 Bio-residuos.

Los bio-residuos utilizados para esta experiencia son lodos deshidratados (LD) procedentes de EDAR, composts de lodos (LC) procedente de EDAR y composts de residuos sólidos urbanos (BC) procedente de CTR, sus características físico-químicas y el contenido de metales pesados quedan reflejadas en la tabla 4.6 (véase materiales y métodos).

El pH que presentan los residuos es básico, salvo en el caso del compost de lodos EDAR que es ácido con un valor de 6,6, pero muy cercano a la neutralidad; estos valores se encuentran dentro de unos márgenes óptimos (Costa *et al*, 1991).

La conductividad eléctrica (C.E.) presenta un valor más elevado en el compost de lodos, concretamente de 2,897 mS/m, lo que indica un mayor contenido en sales en este bio-residuo con respecto al lodo deshidratado y al compost de RSU.

El contenido en materia orgánica es elevado en los tres tipos de residuos utilizados, con un contenido máximo para el lodo deshidratado de 45,94% y un valor mínimo para el compost de RSU de 38,07%, muy similar, al obtenido en el compost de lodo con un valor de 38,39% (porcentajes en peso).

El residuo que contiene mayores niveles de nitrógeno total es el lodo; estos resultados se mantienen en consonancia con los indicados en experiencias similares en los que se utilizan diferentes residuos orgánicos como fertilizantes y en los que los lodos obtienen, en la mayor parte de los casos, porcentajes de N total (mayoritariamente N orgánico) superiores al resto de residuos utilizados, ya sean residuos vegetales, ganaderos, basuras urbanas, etc. (Barriocanal, 2006).

Desde un punto de vista fertilizante, el nitrógeno proporcionado por los residuos, que se encuentra a disposición de la planta directamente, es el que se encuentra en forma de nitrato, amonio o bien a través de la mineralización de su nitrógeno orgánico. El resto de nitrógeno orgánico del residuo se almacena en el suelo. La velocidad con que se transforma el nitrógeno orgánico, u otra forma de nitrógeno existente en el suelo, a nitrógeno asimilable por la planta, sobre todo nitrato, depende de numerosos factores como la relación C/N, pH, nutrientes, aireación, humedad y temperatura.

Los contenidos en nitrógeno N y fósforo P son elevados, sobre todo, en los lodos. El hecho de que el N en los lodos (valores para LD 3,30% y para LC 2,56% en materia seca), sea mayor que en el compost de residuos sólidos urbanos (BC) (con un valor de 1,67%) se debe a su mayor contenido en origen y a que en este último, se producen pérdidas de carbono C y N durante el proceso de compostaje, la materia orgánica se transforma, la parte más lábil de esta se mineraliza y el N se desprende como NH_3 , lo cual conlleva pérdidas de C y N mientras que, en los compost de lodos estos procesos no ocurren de una manera tan evidente (Hernández *et al.*, 1992).

En cuanto al contenido de potasio K, estos residuos no disponen de cantidades suficientes para las necesidades de fertilización de los suelos agrícolas y por lo tanto se hace necesario la aplicación de fertilizantes minerales como complemento, observándose el contenido máximo de K en el compost de RSU (BC) (con un valor de 0,92%).

Hay que afirmar que el aporte de bio-residuos al suelo constituye una fuente de carbono fácilmente biodegradable, favoreciendo de este modo el incremento de la población microbiana, lo que se traduce en un aumento de las enzimas y metabolitos del suelo. Algunos de estos metabolitos liberados por los microorganismos como vitaminas, aminoácidos o moléculas de bajo peso molecular procedentes de la mineralización de la materia orgánica pueden influir de manera directa y positiva sobre el desarrollo de los cultivos (Izquierdo *et al.*, 2005).

Respecto a la relación C/N de los bio-residuos se observó que era superior en el compost de RSU que en los lodos. No obstante, el valor de la relación C/N en todos los bio-residuos fue menor de 15, con lo que la mineralización excede a la inmovilización y por tanto se producirá una liberación neta de nitrógeno amoniacal.

Los valores de los metales pesados se encuentran, asimismo en la Tabla 5.1, pudiéndose observar que existen diferencias entre los tres bio-residuos, que posteriormente se tendrán en cuenta para la valoración de los metales respecto a los PCBs. En la siguiente tabla se señala una secuencia de mayor a menor de los contenidos de metales en cada residuo.

Tabla 5.1: Contenido de los metales en los distintos bio-residuos orgánicos.

	Lodos Deshidratados (LD)	Compost de Lodos (LC)	Compost de RSU (BC)
1* (mg/kg)	Fe (26200)	Fe (15000)	Fe (15100)
2* (mg/kg)	Zn (1509)	Zn (1195)	Zn (591,5)
3* (mg/kg)	Mn (380,4)	Cr (950,1)	Cu (259)
4* (mg/kg)	Ni (151,9)	Mn (246,2)	Mn (202,2)
5* (mg/kg)	Cu (141,8)	Cu (241)	Pb (82,54)
6* (mg/kg)	Cr (68,19)	Pb (121,9)	Ni (60,94)
7* (mg/kg)	Pb (63,17)	Ni (64,21)	Cr (26,77)
8* (mg/kg)	Cd (0,54)	Cd (2,27)	Cd (0,6)

**Los números indican de mayor a menor concentración de metales totales en los residuos.*

Hay que destacar que los tres tipos de residuos coinciden en el elemento que tienen en mayor cantidad. Se trata de un oligoelemento, concretamente el hierro, que a las cantidades a las que se encuentran en los bio-residuos y en el suelo, no van a suponer ningún riesgo de toxicidad para los cultivos que se puedan instalar en esas parcelas. Pereira y Kuch (2005), relacionaron la elevada cantidad de hierro y cinc en lodos EDAR con los procesos del tratamiento de lodos (coagulación y esterilización).

En cuanto al compost de lodo (LC), cabe citar que existe una alta cantidad de cromo que sin llegar a sobrepasar las concentraciones establecidas en la legislación (1000 ppm), se hace necesario su control para que no ocurra eso y no aumente excesivamente la cantidad del mismo en el suelo, suponiendo un riesgo debido a su absorción en los cultivos.

El resto de metales se encuentran en cantidades inferiores y muy por debajo de los límites que marca la legislación, por lo que en principio estas concentraciones no revestirán ningún problema de toxicidad.

5.2.2 Caracterización de los suelos previos a la aplicación de los bio-residuos.

Los resultados correspondientes, a las principales características del suelo antes de la aplicación de los residuos orgánicos, a la profundidad considerada de 0 a 0,05 m se encuentran en la tabla 4.3 (véase materiales y métodos).

De estos resultados, se puede decir, que los valores del pH son básicos debido fundamentalmente al elevado porcentaje en carbonato cálcico (entre 14% y 36,8%).

El valor de la conductividad eléctrica puede considerarse bajo, no existiendo peligro de salinización (entre 0,13 y 0,34 mS/cm).

El contenido en materia orgánica presente en los suelos es bajo (< 2%), sobre todo en el suelo de la localidad de Amayuelas (Tierra de Campos-Secano) con un 0,51%. Es un hecho evidente, ya que en la mayoría de los suelos agrícolas ha ido disminuyendo el contenido de materia orgánica debido a las malas prácticas agrícolas y al uso intensivo de fertilizantes minerales, que no ayudan a mejorar el estado de agregación de los suelos y por lo tanto aumentan la erosión.

La relación C/N determinada en los suelos varía entre los valores 8 y 17. Las parcelas de la zona de Cerrato regadío y Campos seco tienen un valor próximo a 12, clasificándose como suelos equilibrados. Mientras que en la parcela de Cerrato seco el valor de la relación C/N es de 17, indicando un problema de inmovilización de

nitrógeno y en la parcela de Campos regadío con un valor próximo a 8, se producirá una liberación neta de nitrógeno, debido a que la mineralización excede a la inmovilización.

En cuanto al nitrógeno hay que destacar que no existen grandes cantidades en el suelo (entre 0,11 y 0,16%) y ya está suficientemente demostrado que este nutriente es el factor limitante más común del crecimiento de las plantas. Un deficiente suministro puede provocar notables descensos en la producción vegetal (Navarro, 2000).

Los contenidos de P asimilable, extraíbles por el método Olsen, son bajos debido al alto contenido de carbonatos presentes en estos suelos, lo que favorece la formación de fosfatos de calcio insolubles.

En cuanto al contenido en metales pesados existentes en cada una de las parcelas debemos destacar el siguiente orden de mayor a menor concentración $Fe > Mn > Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > Cd$.

De acuerdo con todos los datos (tabla 4.3) y atendiendo a las condiciones climatológicas de la zona se puede decir que los suelos tienen características un tanto limitantes por lo que, un abonado adecuado de los mismos será interesante si se quiere aumentar la productividad en los suelos.

5.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PCBs EN LOS BIO-RESIDUOS.

Tres tipos diferentes de bio-residuos se utilizaron como fertilizantes en los suelos agrícolas (Tabla 5.2):

- ✓ Compost de lodo de estaciones de depuración de aguas residuales (LC).
- ✓ Lodo deshidratado de estaciones de depuración de aguas residuales (LD).
- ✓ Compost de residuos sólidos urbanos de centros de tratamiento de residuos (BC).

Los bio-residuos utilizados, en la experiencia, son de procedencia comercial de plantas de tratamiento situadas en las provincias de Burgos y Valladolid, por lo que ha sido imposible conocer exactamente las materias primas de las que proceden y el proceso al que han sido sometidas.

Tabla 5.2: Clases de bio-residuos.

TIPOS DE BIO-RESIDUOS		
Descripción	Acrónimo	Localidad
Compost de Lodo de EDAR	LC	C.T.R. SUFI de Burgos
Lodo deshidratado de EDAR	LD	C.T.R. de Valladolid
Compost de Residuos Sólidos Urbanos	BC	C.T.R. de Valladolid

El compost de lodo (LC), se ha obtenido a partir de una mezcla formada por un 47% de lodo de depuradora, un 50% de paja de cereal y un 3% corteza de pino (porcentajes en peso). El lodo deshidratado (LD), se obtiene sometiendo al lodo de EDAR a procesos físicos de secado (centrifugación, secado térmico, etc...) con el objetivo de reducir su contenido en agua. Finalmente, el compost de residuos sólidos urbanos (BC) se obtiene a partir de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (basura doméstica), el resto de compuestos en la formación del compost de RSU no ha sido facilitado por la empresa suministradora.

En las muestras utilizadas en este estudio se analizaron los denominados PCBs medioambientales (PCB 28, 52, 101, 118, 153, 138 y 180).

Los bio-residuos utilizados en esta experiencia están formados por dos tipos de materias primas diferentes, por un lado los lodos que proceden del tratamiento de las aguas residuales urbanas y por otro, los residuos sólidos urbanos cuyo origen es el tratamiento de la fracción biodegradable de la basura doméstica. Además, se debe tener en cuenta que en el caso de los composts se adiciona material estructurante. Por tanto, el origen de los PCBs contenidos en los bio-residuos tiene dos procedencias diferentes (aguas residuales urbanas o residuos sólidos urbanos), y en el caso de los composts, el material estructurante utilizado en su formación.

En los lodos, se produce una concentración de PCBs durante los diferentes procesos de depuración de las aguas residuales (Katsoyiannis *et al.*, 2004), debido a la baja solubilidad en agua y a la elevada capacidad de adsorción en la materia orgánica de los PCBs (Aparicio *et al.*, 2009). Por otra parte, en los residuos sólidos urbanos (RSU) un porcentaje del contenido de PCBs procede de materiales de origen diverso y de la fracción biodegradable de la basura doméstica que contiene restos de alimentos contaminados por PCBs en muy baja concentración (Bordajandi *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2009). Además, en los procesos de compostaje y de deshidratación se genera un aumento de la concentración de los mismos debido a la reducción de la humedad y de la cantidad de materia (Lazzari *et al.*, 2000; Brändli *et al.*, 2005).

También, se debe tener en cuenta que los residuos vegetales procedentes de limpiezas silvícolas, utilizados probablemente como material estructurante en el proceso de compostaje poseen elevados contenidos de PCBs (Brändli *et al.*, 2005) con una mayor proporción de congéneres de bajo grado de cloración, como son los PCBs 28 y 52 (Schmid *et al.*, 2005).

El bio-residuo utilizado en la experiencia de campo durante el año 2004 es similar al utilizado en el año 2005, lo mismo ocurre entre los años 2006 y 2007. El bio-residuo de un año a otro se mantiene amontonado a la intemperie sin ningún tipo de cubierta. La

elevada persistencia de los PCBs supone que aunque estos bio-residuos se mantengan a la intemperie en un periodo temporal de un año, no tendrán pérdidas importantes en cuanto al contenido de PCBs.

5.3.1 Concentración de PCBs totales en los bio-residuos.

El contenido total de PCBs en los bio-residuos se encuentra en un intervalo de valores entre $34,08 \pm 10,13$ y $118,93 \pm 34,83$ ng/g, con un valor medio de 63,16 ng/g. De todas las muestras analizadas el valor más elevado es de 119 ng/g, que corresponde a la muestra BC en el año 2004, mientras que el valor inferior es de 34 ng/g y corresponde al contenido de la muestra BC en el año 2006 (Tabla 5.3).

Tabla 5.3: Concentración de PCBs totales en los bio-residuos (ng/g) sobre MS.

AÑO	Compost de lodos (LC)	Lodo deshidratado (LD)	Compost de RSU (BC)
2004	$86,25 \pm 8,36$	$58,15 \pm 14,24$	$118,93 \pm 34,83$
2005	$105,33 \pm 7,50$	$55,99 \pm 8,75$	$95,61 \pm 27,50$
2006	$37,91 \pm 21,18$	$38,43 \pm 13,71$	$34,08 \pm 10,13$
2007	$42,06 \pm 17,21$	$41,70 \pm 1,59$	$43,63 \pm 22,74$

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Se realizaron tres réplicas por medida.

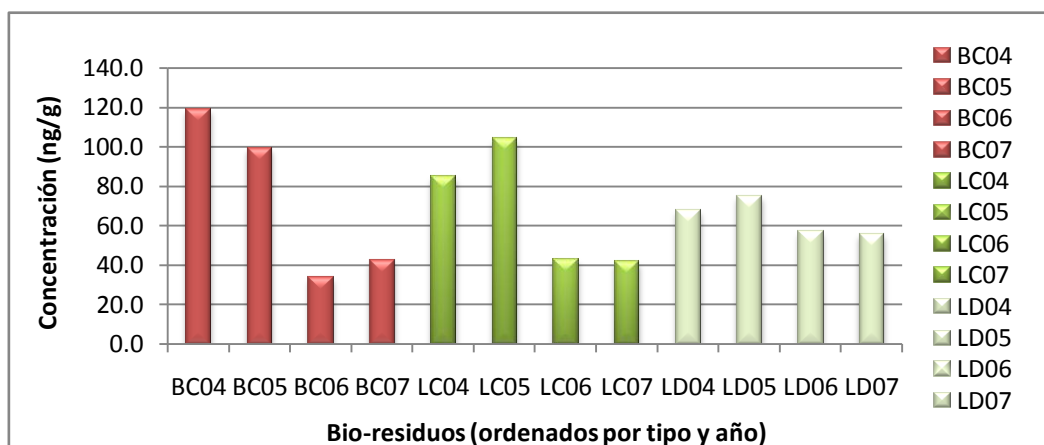
En el documento de la Unión Europea “*EC Working Document on Sludge, 3rd Draft*” (CEE, 2000), se propuso un límite en la concentración de PCBs para el uso de lodos en suelos agrícolas de 800 ng/g, los valores obtenidos en los bio-residuos están muy por debajo siendo el contenido máximo de $118,93 \pm 34,83$ ng/g, aproximadamente 8 veces inferior.

Las diferentes directivas comunitarias sobre tratamiento de residuos y la gestión de su eliminación, así como, la prohibición de fabricación de los PCBs en el año 1970, están provocando una reducción continua en el medioambiente de estos compuestos. Además, hay que tener en cuenta que las localidades de origen de estos bio-residuos (Burgos y Valladolid) están consideradas como de un nivel medio industrial sin una carga de industria química pesada importante que es la más influyente en el aumento de este tipo de compuestos.

Los valores del contenido de PCBs en los bio-residuos son muy similares a los obtenidos por otros autores en Europa, como en compost de lodos EDAR de Sevilla (España) (Aparicio *et al.*, 2009), en lodos EDAR de Cataluña (España) (Eljarrat *et al.*, 2003; Abad *et al.*, 2005), Reino unido (Stevens *et al.*, 2003), Alemania (Pereira y Kuch, 2005), Noruega y Suecia (Langenkamp, 2001), con valores comprendidos entre 30 y 194 ng/g. Existen otros trabajos donde el contenido fue superior al obtenido en el presente estudio, como en lodos EDAR de Francia (Blanchard *et al.*, 2001) y de Tesalónica (Grecia) (Katsoyiannis *et al.*, 2004), con valores medios de hasta 765 ng/g. Todas las concentraciones de estos lodos y composts se encuentran en concentraciones similares, exceptuando los casos puntuales como los obtenidos en la ciudad de Tesalónica y algunas depuradoras de Francia con valores de hasta 3300 ng/g, mientras que el resto se encuentra en un orden entre 15 y 200 ng/g (véase tabla 3.16 Revisión Bibliográfica).

En la Figura 5.1 se representa la concentración de los PCBs totales ($\sum\text{PCBs}^{(7)}$), en los 3 tipos de bio-residuos utilizados en este estudio, entre los años 2004 y 2007. La tendencia observada entre años, para cada bio-residuo, denota una disminución en la concentración del contenido total de PCBs. Si bien, ha de tenerse en cuenta que el periodo de estudio no es suficiente para determinar comportamientos temporales en este tipo de compuestos (Schuhmacher *et al.*, 2004), no obstante, considerando que la posible variación no es debida a hechos puntuales sino a una desaparición constante de los PCBs en el medioambiente, por diferentes medidas como la prohibición de su fabricación y vertido de los mismos, es posible afirmar que existe una progresiva disminución, corroborada por los tres tipos de residuos.

Figura 5.1: Concentración de PCBs totales en los bio-residuos (ng/g).



La prohibición de fabricación de los PCBs ha reducido su concentración progresivamente entre años (Meijer *et al.*, 2003), así mientras en los años 90 se suponía una concentración en los lodos EDAR entre 10 y 10.000 ng/g (Alcock y Jones, 1993a; Folch *et al.*, 1996), en la actualidad se ha establecido una media global en compost de 38 ng/g (Brändli *et al.*, 2005). Las diferentes directivas como la 85/467/CEE ha generado una importante reducción de contaminantes (Eljarrat *et al.*, 2003), junto a la prohibición de fabricación de estos compuestos desde 1970.

5.3.2 Comparación de la concentración de los PCBs en los bio-residuos.

El análisis de varianza (ANOVA) para establecer las posibles influencias de los factores AÑO y TIPO de los bio-residuos, así como, su interacción dio como resultado que todos los factores, así como la interacción AÑO*TIPO son significativos para valores $p < 0,05$. En el apartado A.4 del anexo, se detallan los valores, y las tablas resultantes del análisis estadístico de las concentraciones de los PCBs en los bio-residuos.

En la Tabla 5.4 se muestra la concentración de los diferentes PCBs analizados en los bio-residuos determinando las diferencias existentes para cada tipo de bio-residuo respecto al año.

Tabla 5.4: Comparación entre la concentración de los PCBs respecto al año en los bio-residuos.

Muestra	Año	Valores Medios (ng/g)							
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	$\sum PCBs^7$
Compost. R.S.U. (BC)	2004	38,131 a	15,777 a	12,461 a	8,866 a	16,741 a	12,371 a	14,593 abc	118,93 a
	2005	23,035 b	11,154 b	10,492 a	6,786 b	14,228 a	11,098 a	21,819 a	95,449 b
	2006	11,743 c	3,826 c	1,361 b	0,758 c	3,083 b	2,593 b	10,718 bc	34,083 c
	2007	6,947 c	3,889 c	3,047 b	1,190 c	5,530 b	5,060 b	17,968 ab	43,631 c
Lodo Compostado (LC)	2004	6,331 ab	4,210 a	8,333 a	2,486 ab	24,745 a	15,233 a	24,909 b	86,247 a
	2005	6,9474 a	5,061 a	10,796 a	2,854 a	28,259 a	18,078 a	33,334 a	105,33 a
	2006	0,3444 c	1,654 a	4,380 b	0,268 c	12,018 b	6,674 b	12,571 c	37,909 b
	2007	3,338 abc	2,691 a	4,073 b	0,458 bc	11,673 b	6,437 b	13,389 c	42,060 b
Lodo deshidratado (LD)	2004	3,791 a	3,229 a	5,552 a	1,858 a	17,302 a	10,508 a	15,913 a	58,153 a
	2005	1,663 a	2,176 a	5,171 a	1,565 a	17,486 a	10,926 a	17,004 a	55,994 a
	2006	0,590 a	1,988 a	3,294 a	1,209 a	12,340 b	7,370 b	11,640 a	38,431 a
	2007	2,783 a	2,424 a	3,868 a	1,374 a	12,676 b	7,238 b	11,338 a	41,701 a

Los valores con una misma letra para cada año por bio-residuo no son significativamente diferentes a un nivel de confianza del 95% de acuerdo con el test de mínimas diferencias significativas de Fisher.

Se realizaron tres réplicas por medida.

El compost de RSU (BC) no presentó diferencias significativas en la concentración de todos los congéneres y $\sum PCBs^7$ (PCBs totales), entre los años 2006 y 2007. La concentración de congéneres de bajo grado de cloración como los PCBs 28, 52, 118 y $\sum PCBs^7$ mostraron diferencias significativas entre los años 2004 y 2005, mientras que las concentraciones de todos los PCBs de alto grado de cloración no fueron significativamente diferentes. La diferencia existente en el contenido de PCBs totales, entre los años 2004-2005, está fuertemente influida por la variación del PCB 28, debido a la elevada concentración de este congénere en el año 2004 y su variación entre años.

El lodo compostado (LC) no presentó diferencias significativas entre los años 2004-2005 y entre los años 2006-2007, para la concentración de casi todos los PCBs, a

excepción de la concentración del congénere PCB 180 que únicamente presentó diferencias significativas entre los años 2004 y 2005.

El lodo deshidratado (LD) no presentó diferencias significativas entre años para la concentración de casi todos los PCBs, a excepción de los congéneres 153 y 138 que fueron similares entre los años 2004-2005 y entre los años 2006-2007. La reducida variabilidad de la concentración de PCBs entre años y su similitud para este bio-residuo conlleva que no existan diferencias significativas en la concentración de los PCBs entre años.

Como ya se indicó anteriormente, los bio-residuos entre los años 2004-2005 y entre los años 2006-2007 coinciden, permaneciendo de un año a otro a la intemperie. El análisis estadístico corroboró este resultado, a excepción de los congéneres de bajo grado de cloración del bio-residuo BC. La elevada concentración existente para el PCB 28, en el año 2004, en el bio-residuo BC y la volatilidad de este congénere influyó en este resultado. Por lo que es posible afirmar que los PCBs en los bio-residuos presentan una elevada persistencia, exceptuando los PCBs de bajo grado de cloración que dependiendo de la concentración y del tipo de matriz que los contengan pueden sufrir procesos de volatilidad de una determinada intensidad.

En la Tabla 5.5 se muestra la concentración de los diferentes PCBs analizados en los bio-residuos determinando las diferencias existentes entre los bio-residuos para cada año.

Tabla 5.5: Comparación entre la concentración de los PCBs respecto al tipo de bio-residuo por año.

Muestra	Tipo	Valores medios (ng/g)							
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	\sum PCBs ⁷
2004	BC	38,131 a	15,777 a	12,461 a	8,866 a	16,741 b	12,371 ab	14,593 b	118,93 a
	LC	6,331 b	4,210 b	8,333 b	2,486 b	24,745 a	15,233 a	24,909 a	86,247 b
	LD	3,791 b	3,229 b	5,552 b	1,858 b	17,302 b	10,508 b	15,913 b	58,153 c
2005	BC	23,035 a	11,154 a	10,492 ab	6,786 a	14,228 b	11,098 b	21,819 b	95,449 a
	LC	6,9474 b	5,061 b	10,796 a	2,854 b	28,259 a	18,078 a	33,334 a	105,33 a
	LD	1,663 b	2,176 b	5,171 b	1,565 b	17,486 b	10,926 b	17,004 b	55,994 b
2006	BC	11,743 a	3,826 a	1,361 a	0,758 a	3,083 b	2,593 b	10,718 a	34,083 a
	LC	0,3444 b	1,654 a	4,380 a	0,268 a	12,018 a	6,674 a	12,571 a	37,909 a
	LD	0,590 b	1,988 a	3,294 a	1,209 a	12,340 a	7,370 a	11,640 a	38,431 a
2007	BC	3,791 a	3,889 a	3,047 a	1,190 a	5,530 b	5,060 a	17,968 a	43,631 a
	LC	3,338 a	2,691 a	4,073 a	0,458 a	11,673 a	6,437 a	13,389 a	42,060 a
	LD	2,783 a	2,424 a	3,868 a	1,374 a	12,676 a	7,238 a	11,338 a	41,701 a

Los valores con una misma letra para cada bio-residuo por año no son significativamente diferentes a un nivel de confianza del 95% de acuerdo con el test de mínimas diferencias significativas de Fisher.

Se realizaron tres réplicas por medida.

En los años 2004 y 2005 la concentración de los congéneres menos clorados PCBs 28, 52, 101 y 118 son similares para los lodos EDAR (LC y LD), mientras que los valores de los congéneres de alto grado de cloración son similares entre los bio-residuos BC y LD.

En los años 2006 y 2007 las diferencias son mínimas y casi todos los valores de los congéneres presentan similitud en todos los bio-residuos.

Por lo tanto, es posible determinar que los bio-residuos poseen una composición diferente entre los años 2004 y 2005, siendo la composición de los congéneres de bajo grado de cloración más similar entre los lodos (LC y LD), mientras que para los congéneres de alto grado de cloración fue más similar para el lodo deshidratado (LD) y el compost de RSU (BC). En cambio, entre los años 2006 y 2007 las diferencias son casi inexistentes, siendo la composición muy similar entre todos los bio-residuos.

5.3.3 Descripción gráfica del contenido de la concentración de los PCBs en los bio-residuos.

El estudio de las concentraciones de los congéneres puede indicar la fuente de origen de los mismos, además la evolución temporal puede indicar el tipo de efectos que sufren este tipo de compuestos en el medioambiente.

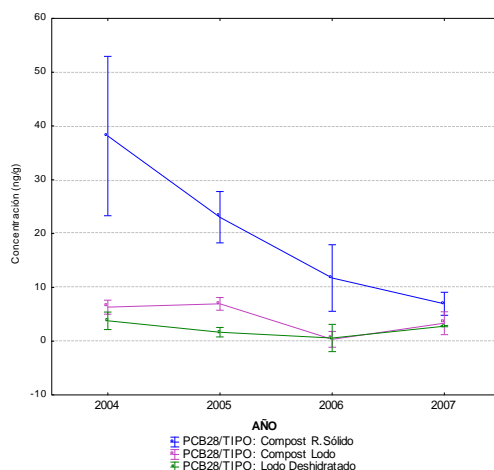
En las figuras siguientes se representa la concentración de los congéneres de cada tipo de bio-residuo en los cuatro años de estudio. Las barras indican el intervalo de confianza del 95% para tres repeticiones (n=3).

5.3.3.1 Concentración del PCB 28 en los bio-residuos.

En la Figura 5.2, se representa la concentración del PCB 28 respecto al año para cada bio-residuo. El bio-residuo con mayor concentración es el compost de residuos sólidos urbanos (BC) para todos los años. Se observa que este congénere tiene una concentración muy similar para los bio-residuos LC y LD siendo prácticamente invariable en los cuatro años de duración de la experiencia, mientras en BC se aprecia una reducción de la concentración en todos los años. La elevada concentración de este congénere en el bio-residuo BC y su alta volatilidad puede generar pérdidas en una intensidad mayor que en el resto de bio-residuos.

El valor máximo de la concentración de PCB 28 es de $38,13 \pm 14,80$ ng/g corresponde al compost de RSU (BC) en el año 2004 y el menor valor de $0,34 \pm 1,49$ ng/g corresponde al lodo EDAR compostado (LC) en el año 2006.

Figura 5.2: Variación de la concentración del PCB 28 en los bio-residuos entre años.



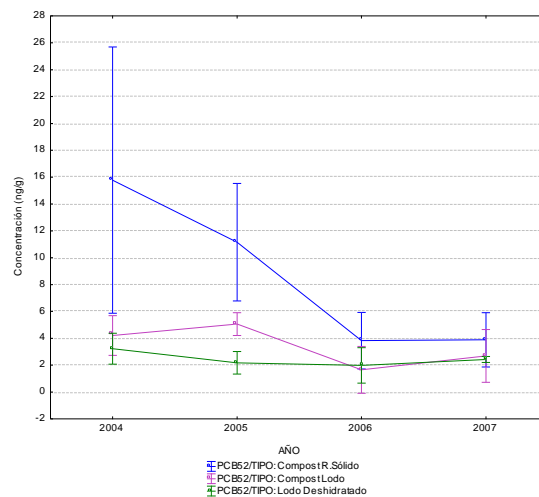
5.3.3.2 Concentración del PCB 52 en los bio-residuos.

En la Figura 5.3, se puede observar que la variación de la concentración de este congénere para los cuatro años es muy similar a la observada en el PCB 28. Esta variación es lógica dado que ambos congéneres poseen unas propiedades físico-químicas muy similares, sobre todo en lo que respecta a la capacidad de volatilización, por lo que es de suponer que su comportamiento en el medioambiente sea muy parecido. El bio-residuo con mayor concentración es el compost de residuos sólidos urbanos (BC), para todos los años.

Se observa que este congénere tiene una concentración muy similar para los bio-residuos LC y LD, siendo prácticamente invariable en los cuatro años, mientras en BC se aprecia una reducción de la concentración para los años 2004 y 2005, siendo prácticamente similar en los dos últimos años de la experiencia.

El valor máximo corresponde a la muestra de compost de RSU (BC) en el año 2004 con $15,78 \pm 9,92$ ng/g, y el valor mínimo de $1,65 \pm 1,75$ ng/g para el lodo EDAR compostado (LC) en el año 2006.

Figura 5.3: Variación de la concentración del PCB 52 en los bio-residuos entre años.



Según lo observado en la Figura 5.2 y en la Figura 5.3, el compost de RSU (BC) posee elevados contenidos de PCBs de bajo grado de cloración como son los

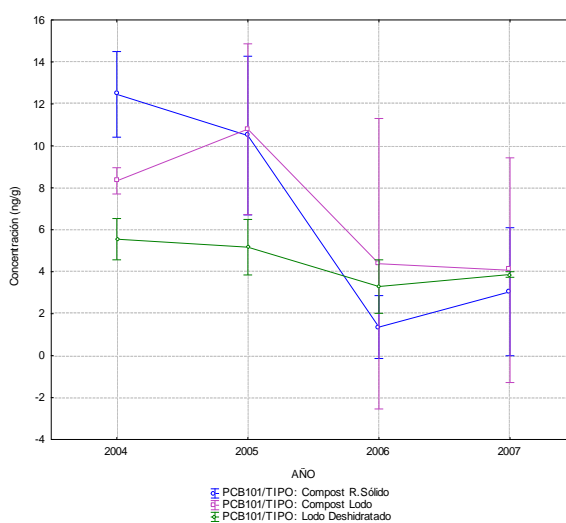
congéneres 28 y 52 en todos los años respecto al lodo compostado (LC) y al lodo deshidratado (LD), sobre todo en los años 2004 y 2005.

5.3.3.3 Concentración del PCB 101 en los bio-residuos.

En la Figura 5.4, se observa como la concentración de todos los bio-residuos es mayor entre los años 2004 y 2005 respecto a los años 2006 y 2007. A diferencia de los anteriores congéneres estudiados la concentración para los dos primeros años es máxima para BC y LC, siendo muy próxima a la similitud en los dos últimos años para todos los bio-residuos.

El valor máximo corresponde a la muestra compost de RSU (BC) en el año 2004 con una concentración de $12,46 \pm 2,04$ ng/g, y el valor mínimo $1,36 \pm 1,50$ ng/g para BC en el año 2006.

Figura 5.4: Variación de la concentración del PCB 101 en los bio-residuos entre años.



En este congéneres se observa como el lodo compostado (LC) en el año 2005 posee una concentración similar al compost de RSU (BC). La concentración del PCB 101 en el bio-residuo LD tiene una tendencia similar a los otros congéneres estudiados.

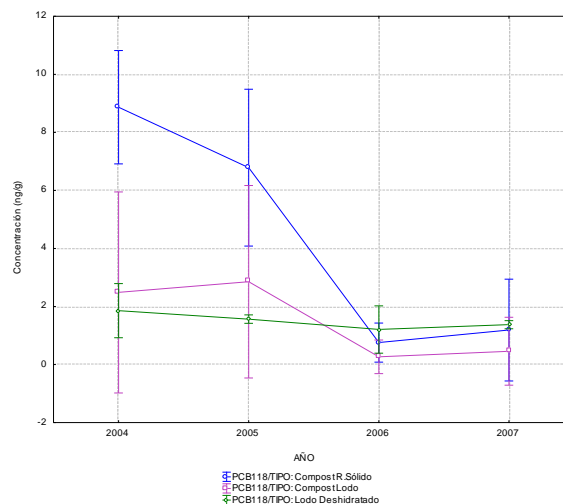
5.3.3.4 Concentración del PCB 118 en los bio-residuos.

En la Figura 5.5, se puede observar que la variación de la concentración de este congénere para los cuatro años es muy similar a las observadas en los PCBs 28 y 52. El bio-residuo con mayor concentración es el compost de residuos sólidos urbanos (BC) para los años 2004-2005.

Se observa que este congénere tiene una concentración muy similar para los bio-residuos LC y LD, reduciéndose la concentración ligeramente entre los dos primeros años respecto a los dos últimos. La diferencia en el comportamiento del PCB 28 y el PCB 118 respecto al bio-residuo BC, se debe a que en este último la concentración no es tan elevada como en el PCB 28 y además, el PCB 118 tiene una volatilidad menor que se traduce en una pérdida de concentración menor con respecto al PCB 28, entre años.

El valor máximo corresponde al compost de RSU (BC) en el año 2004 con $12,461 \pm 1,96$ ng/g, y el valor mínimo $0,27 \pm 0,58$ ng/g para el lodo EDAR compostado (LC) en el año 2006.

Figura 5.5: Variación de la concentración del PCB 118 en los bio-residuos entre años.



Según lo observado gráficamente en los PCBs 28, 52 y 118, el bio-residuo compost de RSU (BC) tiene elevados contenidos de PCBs de bajo grado de cloración

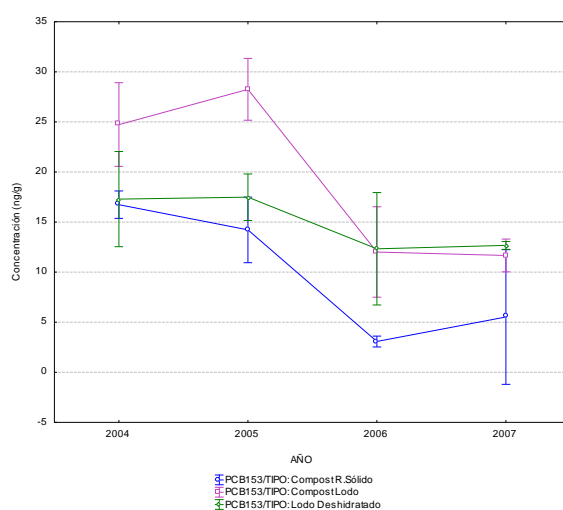
en todos los años respecto al lodo compostado (LC) y al lodo deshidratado (LD), siendo esta diferencia mayor en los años 2004 y 2005.

5.3.3.5 Concentración del PCB 153 en los bio-residuos.

En la Figura 5.6, se puede observar un cambio respecto a los anteriores PCBs estudiados. En este congénere la concentración máxima corresponde al lodo EDAR compostado (LC) para los años 2004 y 2005, mientras que en el resto de congéneres estudiados correspondía al bio-residuo compost de RSU (BC). Las concentraciones para todos los bio-residuos son más elevadas en los dos primeros años respecto a los dos últimos años de la experiencia.

El valor máximo corresponde al lodo EDAR compostado (LC) en el año 2005 con $28,26 \pm 3,09$ ng/g, y el valor mínimo $3,08 \pm 1,09$ para el compost de RSU (BC) en el año 2006.

Figura 5.6: Variación de la concentración del PCB 153 en los bio-residuos entre años.

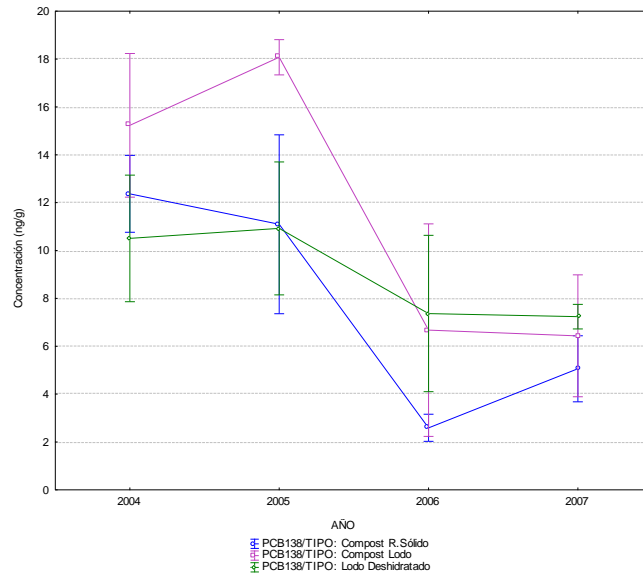


5.3.3.6 Concentración del PCB 138 en los bio-residuos.

En la Figura 5.7, se puede observar el mismo comportamiento para la concentración del congénere 138 que para la del congénere 153. En el congénere 138 el valor máximo corresponde a LC para los años 2004-2005. Las concentraciones en los bio-residuos son más elevadas en los dos primeros años respecto a los dos últimos años.

El valor máximo corresponde a la muestra lodo EDAR compostado (LC) en el año 2005 con $18,08 \pm 0,74$ ng/g, y el valor mínimo $2,59 \pm 0,56$ ng/g para compost de RSU (BC) en el año 2006.

Figura 5.7: Variación de la concentración del PCB 138 en los bio-residuos entre años.

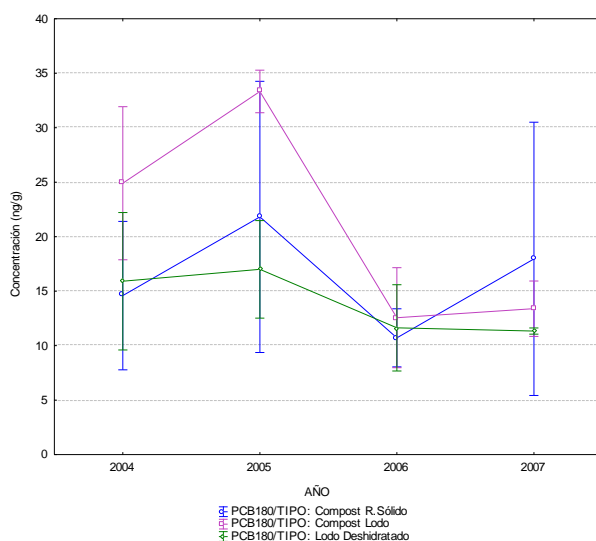


5.3.3.7 Concentración del PCB 180 en los bio-residuos.

En la Figura 5.8, se observa que en este congénere PCB 180 la concentración máxima se debe al bio-residuo LC para los años 2004 y 2005. Las concentraciones para todos los bio-residuos son más elevadas en los dos primeros años respecto a los dos últimos años, siendo las concentraciones muy similares en los bio-residuos para los dos últimos años de la experiencia.

El valor máximo corresponde al lodo EDAR compostado (LC) en el año 2005 con $33,33 \pm 1,95$ ng/g, y el valor mínimo $10,72 \pm 2,66$ ng/g para el compost de RSU (BC) en el año 2006.

Figura 5.8: Variación de la concentración del PCB 180 en los bio-residuos entre años.

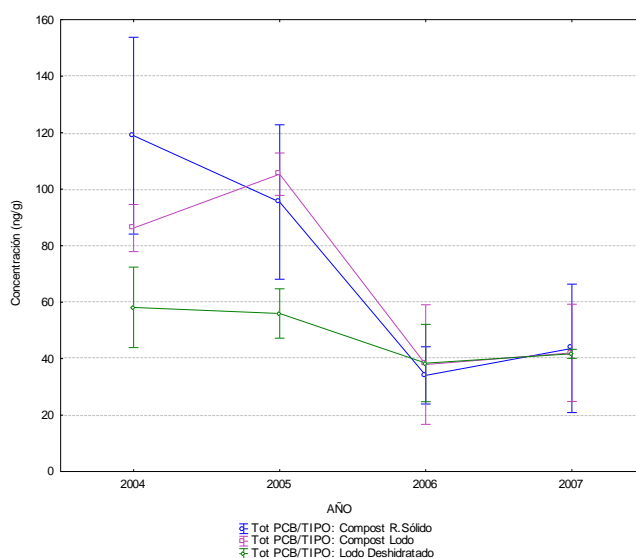


5.3.3.8 Concentración de los PCBs TOTALES (Σ PCBs7) en los bio-residuos.

En la Figura 5.9, la concentración de la suma total de los PCBs estudiados es más elevada en los dos primeros años respecto a los dos últimos años, siendo mucho más acusada para los bio-residuos BC y LC. La concentración es máxima para BC y LC en los dos primeros años, mientras que en los dos últimos años esta es muy similar para todos los bio-residuos.

El valor máximo corresponde al compost de RSU (BC) en el año 2004 con $118,93 \pm 8,62$ ng/g, y el valor mínimo $34,08 \pm 8,63$ ng/g para BC en el año 2006.

Figura 5.9: Variación de la concentración total de PCBs (Σ PCBs7) en los bio-residuos entre años.



El contenido de los PCBs 28, 52 y 118 presentan gráficas similares (figuras 5.2, 5.3 y 5.5). El bio-residuo BC tiene la concentración máxima, mientras que LC y LD tienen concentraciones menores y muy similares para los anteriores congéneres. La tendencia a la reducción en la concentración en estos congéneres se muestra claramente para el bio-residuo BC y más acusadamente entre los años 2004-2005.

El PCB 101 presenta una concentración similar para LC y BC siendo máxima para estos bio-residuos en los años 2004-2005 y similar para todos los bio-residuos en los años 2006-2007.

Los congéneres 153 y 138 presentan unas concentraciones similares para BC y LD entre los años 2004 y 2005, y para LC y LD entre los años 2006 y 2007, siendo el valor máxima para LC en los años 2004-2005 y mínimo para BC en los años 2006-2007.

El congénere 180 presenta una concentración similar para BC y LD entre los años 2004 y 2005, y para todos los bio-residuos entre los años 2006 y 2007.

BC disminuye su concentración en todos los congéneres entre los años 2004-2005, mientras que para los años 2006-2007 aumenta excepto para el PCB 28 y el PCB 52 que disminuye. LC aumenta su concentración para todos los congéneres entre los años 2004-05 y disminuye entre los años 2006-07.

La observación gráfica de los diferentes congéneres muestra similitudes entre los congéneres de bajo grado de cloración PCBs (28, 52 y 118) y entre los PCBs de alto grado de cloración PCBs (153, 138 y 180) (véase Figuras 5.2-5.8). Los PCBs dependiendo del grado de cloración poseen unas propiedades diferentes siendo más similares entre aquellos congéneres con el mismo número de cloros o más aproximado en su estructura. Así, dependiendo del grado de cloración propiedades como la solubilidad en agua, la volatilidad y la adsorción en la materia orgánica tendrán mayor relevancia, afectando a su persistencia en los materiales que los contengan dependiendo de las condiciones climáticas.

La variabilidad observada en los congéneres de bajo grado de cloración se confirma en los resultados obtenidos por diferentes autores, donde los PCBs de bajo grado de cloración se reducen significativamente en periodos muy cortos de tiempo (menores de 1 año), debido a procesos de volatilización, mientras que los PCBs de alto grado de cloración permanecen en el tiempo (Folch *et al.*, 1996; Lazzari *et al.*, 2000; Gibson *et al.*, 2007).

5.3.4 Descripción general de los bio-residuos.

En este apartado se describe la concentración de cada PCB en un mismo bio-residuo, observando que tipos de congéneres tienen mayor influencia en su concentración total y, si esta se mantiene en los cuatro años de experiencia.

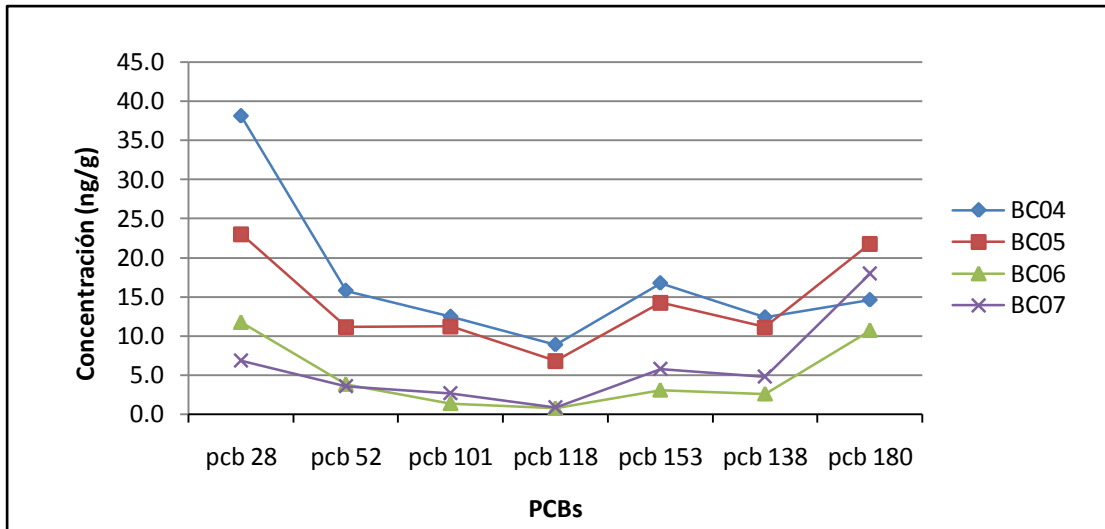
5.3.4.1 Compost de Residuos Sólidos Urbanos.

El compost procedente de residuos sólidos urbanos tiene un contenido mayoritario de congéneres de bajo grado de cloración como el PCB 28, sobre todo en el año 2004. El contenido de PCBs se reduce pero en un grado menor para el congénere 180 cuya concentración se mantiene durante el periodo de cuatro años según la Figura 5.10.

El origen de la contaminación por PCBs del compost de RSU, caracterizado por un elevado porcentaje en el contenido de PCBs de bajo grado de cloración, determina que se debe a un proceso de deposición atmosférica.

La elevada concentración de PCBs de bajo grado de cloración puede corresponder con la adición en el proceso de compostaje de materia residual de limpiezas de montes y bosques. El toldo forestal actúa como una eficiente trampa de compuestos semivolátiles como los PCBs de la atmósfera que son absorbidos por difusión en la superficie cuticular de las hojas. Si tenemos en cuenta que en fase gas existe un contenido mayor de congéneres de bajo grado de cloración debido a su mayor volatilidad (Schmid *et al.*, 2005), justificaría el hecho de que este bio-residuo tenga en su composición una elevada concentración de este tipo de congéneres.

Figura 5.10: Concentración de los congéneres en el compost de RSU (BC) entre los años 2004-2007.



La composición del compost de RSU (BC) no pudo ser facilitada por la empresa suministradora, motivo por el que no es posible confirmar la suposición de que el contenido de material estructurante de origen forestal sea el responsable del elevado contenido de PCBs de bajo grado de cloración.

El perfil del contenido de PCBs es predominante para los triclorobifenilos (3-Cl), indicando una apreciable contaminación por procesos de deposición atmosférica (Pereira y Kuch, 2005). Este proceso de contaminación es típico en materiales vegetales (follaje) de limpiezas de montes y bosques.

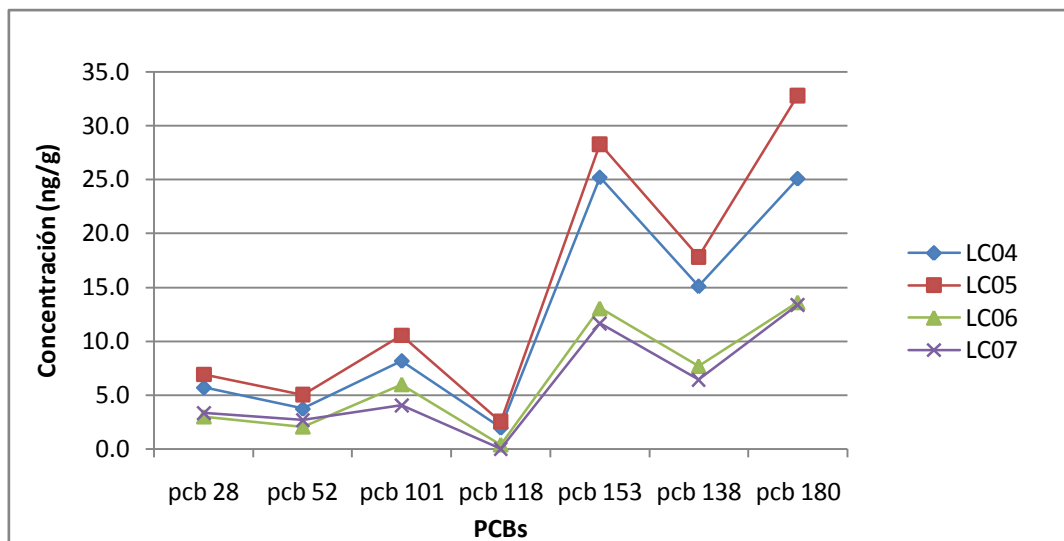
La utilización de este bio-residuo como fertilizante debería influir en el aumento de la concentración de los congéneres de bajo grado cloración en el suelo agrícola.

5.3.4.2 Lodo de EDAR compostado.

Este residuo posee un contenido elevado de congéneres de alto grado de cloración como los PCBs 153, 138 y 180, siendo estos congéneres los más comunes en muestras con un tipo de contaminación medioambiental no influida por otro tipo de fuentes emisoras de PCBs en el momento actual (Figura 5.11).

Los PCBs 153, 138 y 180 se caracterizan por una elevada persistencia y una menor volatilidad que el resto de congéneres determinados.

Figura 5.11: Concentración de los congéneres en el compost de lodo (LC) entre los años 2004-2007



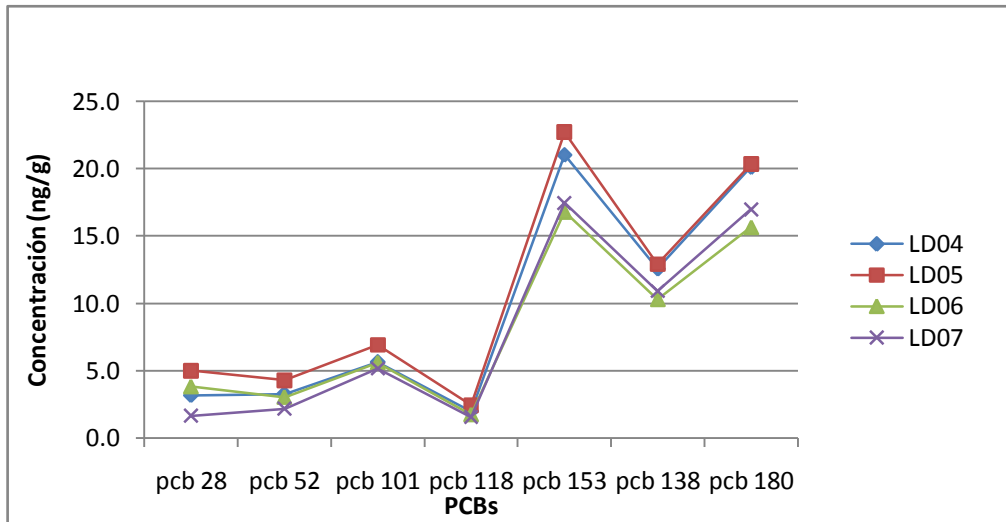
Tanto BC como LC son compost, no existiendo un contenido de PCBs de bajo grado de cloración tan elevado en LC como ocurre con BC. La formación del compost LC se debe a la adición de un 50% de paja y un 3% de corteza de pino, no existiendo grandes cantidades de materia vegetal (follaje) procedente de montes o bosques que pudieran aumentar el contenido de los PCBs 28 y 52.

En la Figura 5.11 se observa como el perfil entre pares de años consecutivos coincide, a diferencia de BC el uso como fertilizante orgánico de este tipo de lodo compostado deberá aumentar el contenido de PCBs en el suelo de los congéneres de alto grado de cloración.

5.3.4.3 Lodo Deshidratado de EDAR.

El contenido de PCBs en este residuo es mayoritario para los congéneres 153, 138 y 180 (Figura 5.12), coincidiendo con los resultados obtenidos en lodos EDAR por Eljarrat (1997) y Blanchard (2004). Si se observan los perfiles de la composición de los PCBs obtenidos para LC y LD es posible determinar una cierta similitud entre ambos. Esto es lógico debido a que la materia prima principal de estos bio-residuos es similar para ambos, lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales.

Figura 5.12: Concentración de los congéneres en el lodo deshidratado (LD) entre los años 2004-2007



Aunque la diferencia de reducción del contenido de PCBs entre los lodos bianualmente para el lodo deshidratado (LD) es menos acusada que en el compost de lodos (LC), se puede afirmar que coinciden de manera similar a lo comentado anteriormente. El efecto de este lodo deshidratado sobre el suelo puede generar un aumento del contenido de PCBs de alto grado de cloración (PCBs 153, 138 y 180).

En ambos lodos los PCBs mayoritarios son PCB 153, 138 y 180. Este perfil de composición de los PCBs, está relacionado razonablemente con la producción y el uso de los PCBs en España como aceites de transformadores eléctricos (véase tabla 3.9). Donde la mezcla comercial de PCBs, más común utilizada, fue el Arocloro 1260 (véase tabla 3.2), con un perfil de PCBs similar al de estos lodos, influenciado principalmente por elevadas proporciones de hexa y heptaclorados bifenilos (PCBs 153, 138 y 180).

De la observación de la variación de la concentración de PCBs en los bio-residuos entre los años 2004-2005 y 2006-2007 es posible afirmar que el grado de agregación de estos materiales puede influir en estos cambios. El lodo deshidratado (LD) (figura 5.13) posee un estado de agregación y homogeneización mayor, que hace que los PCBs se encuentren más retenidos en su estructura a diferencia de lo que ocurre con el compost de RSU (BC) (figura 5.14) que es el material menos agregado y heterogéneo .

Figura 5.13: Morfología del Lodo Deshidratado (LD) (aumento 150X).

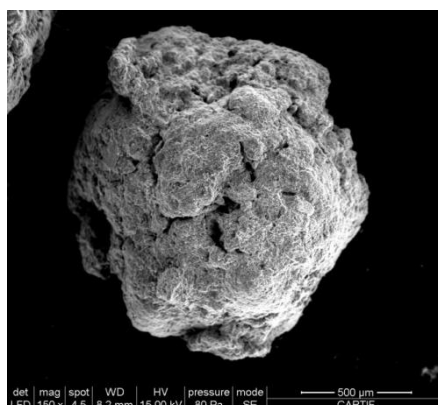
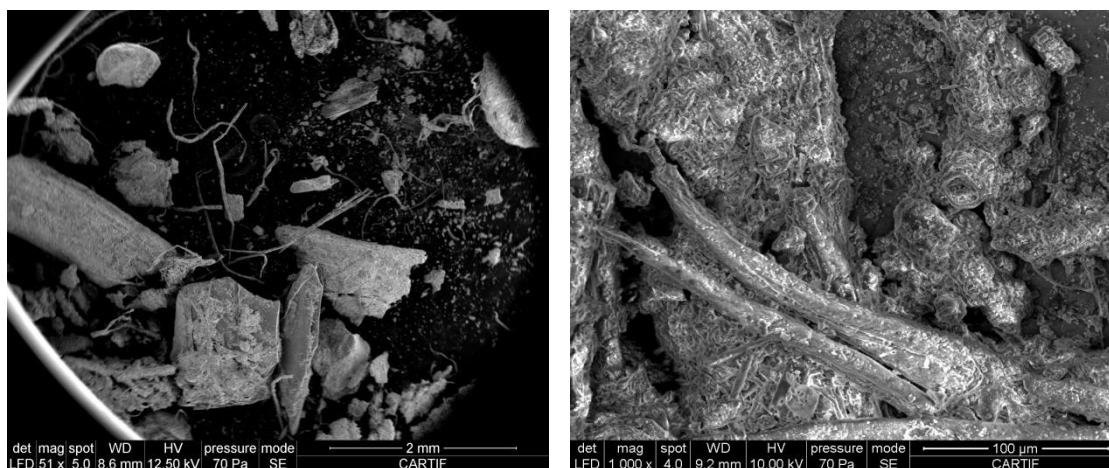


Figura 5.14: Morfología del Compost de RSU (BC) (izquierda aumento 51X y derecha aumento 1000X).

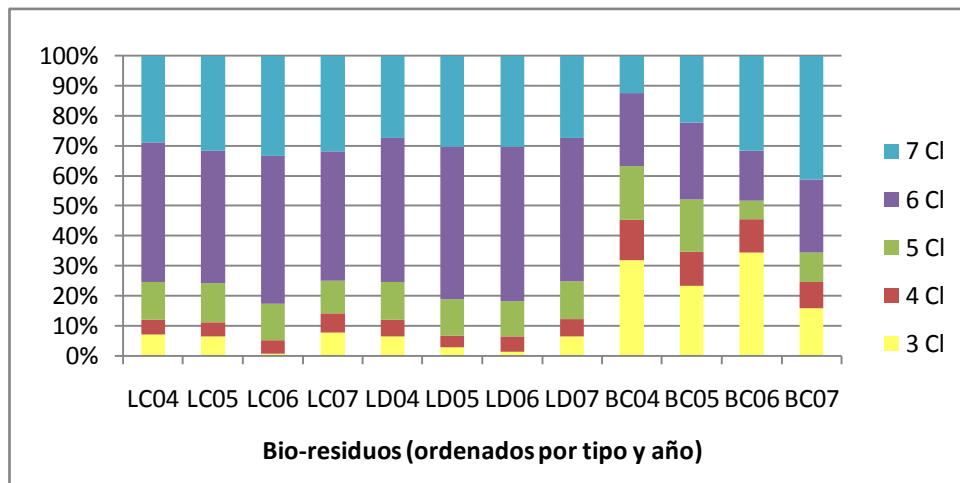


Fotografías realizadas mediante un equipo SEM, marca FEI, modelo Qianta 200. Detector LFD en modo bajo vacío.

5.3.4.4 Perfil porcentual de los PCBs que componen los bio-residuos.

En la Figura 5.15 se representa el porcentaje relativo de la concentración de PCBs agrupados según el grado de cloración en los bio-residuos. Tanto el lodo EDAR compostado (LC) y el lodo EDAR deshidratado (LD) tienen un perfil similar con una composición de hasta un 75% en hexaclorados (PCBs 153 y 138) y heptaclorados (PCB 180), mientras que el compost de RSU (BC) varía entre un 65% para el año 2007 y un 35% para el año 2004.

Figura 5.15: Composición relativa de los PCBs en los bio-residuos según el grado de cloración.



El bio-residuo BC tiene un porcentaje mayor de congéneres de bajo grado de cloración como los triclorados (PCB 28) y tetraclorados (PCB 52) (25,8-45,4%) respecto al resto de bio-residuos (5,3-14,3%) (Tabla 5.6).

Tabla 5.6: Composición relativa de los PCBs en los bio-residuos según el grado de cloración

Muestra	Año	28	52	101-118	153-138	180
		3 Cl	4 Cl	5 Cl	6 Cl	7 Cl
LC	2004	7,3%	4,9%	12,5%	46,4%	28,9%
	2005	6,6%	4,8%	13,0%	44,0%	31,6%
	2006	0,9%	4,4%	12,3%	49,3%	33,2%
	2007	7,9%	6,4%	10,8%	43,1%	31,8%
LD	2004	6,5%	5,6%	12,7%	47,8%	27,4%
	2005	3,0%	3,9%	12,0%	50,8%	30,4%
	2006	1,5%	5,2%	11,7%	51,3%	30,3%
	2007	6,7%	5,8%	12,6%	47,8%	27,2%
BC	2004	32,1%	13,3%	17,9%	24,5%	12,3%
	2005	24,1%	11,7%	18,1%	26,5%	22,8%
	2006	34,4%	11,2%	6,2%	16,6%	31,5%
	2007	15,9%	8,9%	9,7%	24,3%	41,2%

Valores medios de tres réplicas (n=3).

5.3.5 Relación entre el contenido de metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los bio-residuos.

Aunque este trabajo está enfocado al estudio de los PCBs, se considera importante analizar las posibles correlaciones existentes entre los valores de los metales pesados y de la materia orgánica respecto a los PCBs.

Mientras que el contenido de materia orgánica sí que se ha podido asociar con el contenido de PCBs (Katsoyiannis *et al.*, 2004), respecto a los metales pesados se han demostrado escasas relaciones en materiales como los lodos de EDAR o en compost de RSU. El carácter liposoluble de los PCBs facilita su adsorción en el carbono que forma la materia orgánica justificando esta relación entre ambos compuestos.

Las posibles correlaciones que puedan tener entre los valores de los diferentes PCBs con los metales pesados y con la materia orgánica se representan en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7: Matriz de correlación del contenido de metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los bio-residuos.

Variable	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	Tot PCB
MO (materia orgánica)	0,3137 p=0,062	0,3589 p=0,032	0,5424 p=0,001	0,4590 p=0,005	0,5762 p=0,000	0,6397 p=0,000	0,4132 p=0,012	0,5955 p=0,000
Zn	-0,2527 p=0,137	-0,1820 p=0,288	-0,0009 p=0,996	-0,0348 p=0,840	0,2381 p=0,162	0,1327 p=0,441	-0,1730 p=0,313	-0,0908 p=0,599
Mn	-0,0830 p=0,630	0,0373 p=0,829	0,1288 p=0,454	0,1309 p=0,447	0,0355 p=0,837	0,0963 p=0,576	0,1822 p=0,288	0,0620 p=0,720
Cu	0,4339 p=0,008	0,5028 p=0,002	0,5647 p=0,000	0,4725 p=0,004	0,2097 p=0,220	0,3211 p=0,056	0,4505 p=0,006	0,5332 p=0,001
Ni	-0,4229 p=0,010	-0,3773 p=0,023	-0,2582 p=0,128	-0,2377 p=0,163	0,0646 p=0,708	-0,0698 p=0,686	-0,3481 p=0,037	-0,3352 p=0,046
Cr	-0,3122 p=0,064	-0,2400 p=0,159	0,2103 p=0,218	-0,2393 p=0,160	0,5259 p=0,001	0,4190 p=0,011	0,4731 p=0,004	0,1547 p=0,368
Pb	-0,2212 p=0,195	-0,3116 p=0,064	-0,5317 p=0,001	-0,4135 p=0,012	-0,6046 p=0,000	-0,5949 p=0,000	-0,2384 p=0,161	-0,5095 p=0,002
Cd	-0,2608 p=0,124	-0,1980 p=0,247	0,2439 p=0,152	-0,1914 p=0,263	0,6023 p=0,000	0,5046 p=0,002	0,5522 p=0,000	0,2369 p=0,164

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n = 12$)

5.3.5.1 Relación entre el contenido de Materia Orgánica respecto al contenido de los PCBs en los bio-residuos.

Como era de esperar la asociación entre el contenido de la materia orgánica y de los PCBs en los bio-residuos presenta una relación significativa para $p < 0,05$. Se consideró que coeficientes de correlación entre 0,358 y 0,640 indican una relación positiva y ligeramente importante para casi todos los congéneres a excepción del PCB 28 que no es significativo. Tanto el PCB 28 y 52 tienen una relación menor con la materia orgánica respecto al resto de congéneres, la alta volatilidad de estos compuestos puede influir en la posible variación de su concentración, en el PCB 28 no existe una relación significativa y en el PCB 52 siendo significativa es muy próxima al valor de $p < 0,05$.

El análisis de correlación de los valores de materia orgánica, para cada bio-residuo individualmente, muestra unos coeficientes para BC del 0,96, LD del 0,91 y LC del 0,83 respecto al contenido total de PCBs (véanse Tablas A.4.6-A.4.8). Estos resultados demuestran la clara asociación de la materia orgánica con el contenido de PCBs.

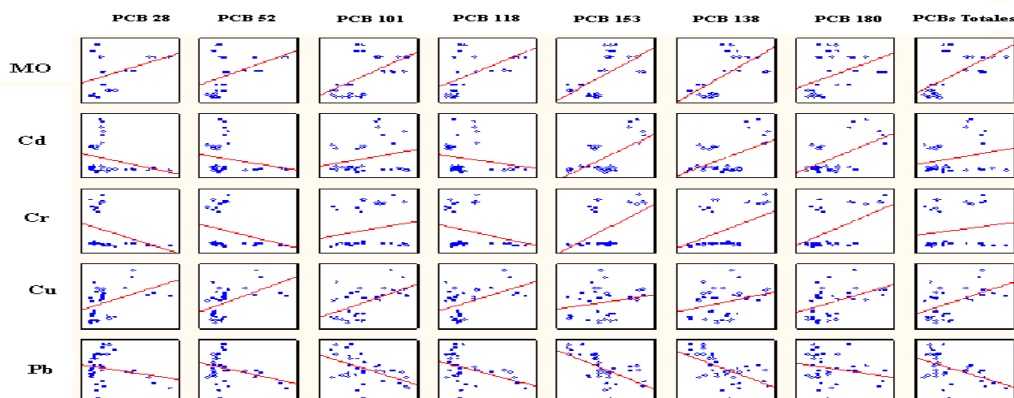
5.3.5.2 Relación entre el contenido de Metales Pesados respecto al contenido de los PCBs en los bio-residuos.

Los valores de los metales pesados no presentan una asociación tan evidente como la obtenida con la materia orgánica, aún siendo significativas respecto a los valores de algunos congéneres de PCBs. Tanto el cobre, como el cromo y el cadmio tienen una relación positiva mientras que con el plomo y el níquel fue negativa.

El cromo y el cadmio son significativos respecto a los congéneres 153, 138 y 180 con un coeficiente de correlación aproximado del 0,5. El cobre es significativo para casi todos los PCBs exceptuando el PCB 153 y el 138. En los bio-residuos utilizados en esta experiencia únicamente el contenido de cobre en el compost de RSU (BC) y el contenido en cadmio en el compost de lodos EDAR (LC), se relacionan con el contenido de PCBs. En el bio-residuo BC, también, se observa una importante relación entre el contenido de cinc y de los PCBs.

En la Figura 5.16 se representa la matriz de correlación donde se observa que tanto la materia orgánica como el cobre son los elementos que más relación presentan respecto al conjunto de PCBs.

Figura 5.16: Correlación entre el contenido de los metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los bio-residuos



Lazzari (2000), determinó que existía una correlación entre el contenido de PCBs, cadmio y cobre, fundamentalmente por la clara asociación de estos metales con la materia orgánica, en condiciones básicas.

En resumen, se puede establecer una clara asociación entre el contenido de materia orgánica con el contenido de los PCBs. Mientras, que con los metales pesados las relaciones existentes son debidas a los diferentes orígenes de cada metal pesado. Así, por ejemplo, en el caso de RSU se puede suponer que existe una cantidad importante de cobre y níquel debido a la existencia de materiales como pilas y en el caso del cadmio en el lodo EDAR compostado a efluentes con una carga representativa en el contenido de cadmio.

Respecto a los bio-residuos se indica en un breve resumen lo siguiente:

- ✓ Las concentraciones de PCBs obtenidas de los bio-residuos están dentro de los valores límites recomendados por la UE (800 ng/g).

- ✓ Existe una reducción del contenido de PCBs entre los años 2004-2005 y 2006-2007, probablemente debido a la desaparición de este tipo de contaminantes del medioambiente.
- ✓ El contenido máximo de PCBs totales corresponde a los bio-residuos LC y BC.
- ✓ El contenido de PCBs en el compost de RSU (BC) se debe mayoritariamente a PCBs de bajo grado de cloración, mientras que tanto el lodo compostado (LC) como el lodo deshidratado (LD) poseen en su composición, mayoritariamente, congéneres de alto grado de cloración.
- ✓ Se observa similitud entre los valores de los PCBs para los bio-residuos de los años 2004-2005 y 2006-2007. Esto nos indica que los PCBs tienen una alta persistencia.
- ✓ Existe una relación evidente entre el contenido de materia orgánica y el contenido de PCBs.
- ✓ No existe una relación evidente entre el contenido de metales pesados y el contenido de PCBs, aunque mediante análisis de correlación sí que se observa determinadas asociaciones para algunos metales con respecto a algunos PCBs.

5.4 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PCBS EN LOS SUELOS ORIGEN.

La experiencia de campo se ha desarrollado en cuatro suelos, situados en dos comarcas de la provincia de Palencia (Tierra de Campos y Cerrato) para dos tipos de cultivos (Secano y Regadío) (Tabla 5.8). En estos suelos se adicionaron los 3 tipos de bio-residuos como fertilizantes y se pretende evaluar su efecto en la concentración de PCBs.

Estos suelos se encuentran situados lejos de núcleos urbanos e industriales importantes, por lo que no existen fuentes de contaminación medioambiental próximas, que pudieran enmascarar la posible acumulación de PCBs por la utilización de bio-residuos como fertilizantes orgánicos.

Tabla 5.8: Descripción de los suelos.

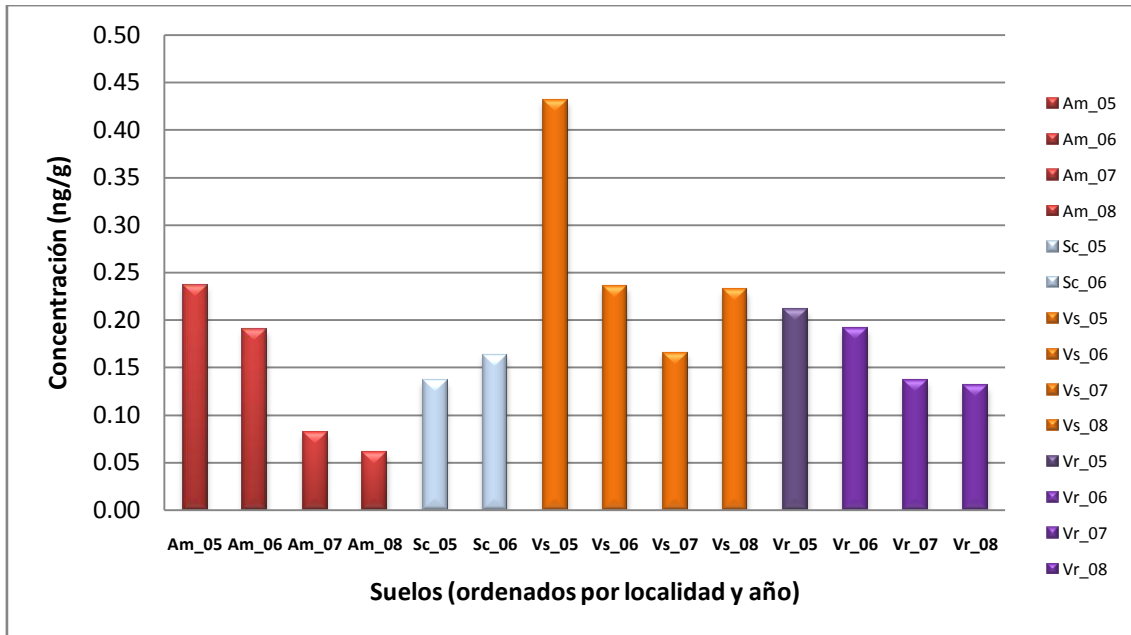
SUELOS			
Localidad	Zona	Tipo	Acrónimo
Amayuelas	Tierra de Campos	Secano	As
San Cebrián de Campos	Tierra de Campos	Regadío	Sc
Villamediana	Cerrato	Secano	Vs
Villamediana	Cerrato	Regadío	Vr

5.4.1 Concentración de PCBs totales en el suelo origen.

El suelo es un reservorio de contaminantes, examinándolo se puede determinar el fondo de contaminación existente en esa zona geográfica, así como, el origen de la misma.

En la Figura 5.17, se observa que en el periodo comprendido por los años 2005 y 2008 la concentración de PCBs se reduce, según Meijer (2003), la contaminación por PCBs se está reduciendo a escala global debido a diferentes medidas como la prohibición de su fabricación a nivel mundial.

Figura 5.17: Evolución temporal del contenido de Σ PCBs7 en los suelos origen.



Los suelos han sido un reservorio de todo tipo de contaminantes ambientales pero actualmente su reducción en el medio ambiente, como en el caso de los PCBs, está convirtiendo a los suelos en focos de emisión (Wang *et al.*, 2008).

La presencia de PCBs en los suelos se debe a un efecto de deposición atmosférica durante un largo periodo, no reflejando el nivel de contaminación ambiental actual (Schmid *et al.*, 2005). Los contaminantes producidos en otras zonas son trasladados mediante un fraccionamiento a escala global “Efecto grass-hopping” acumulándose en las estaciones frías y evaporándose en las estaciones cálidas (Wania y Mackay, 1993).

La concentración media existente en los suelos tiene un valor de 0,206 ng/g en un intervalo de 0,053-0,635 ng/g. Estos valores se encuentran en el rango de valores encontrados para suelos con muy bajo nivel de contaminación respecto a la concentración de PCBs. Así, Nadal (2007), en Tarragona (España) determinó un valor de concentración de 4,4 ng/g para suelos en zonas industriales y un valor de concentración de 0,766 ng/g para suelos con bajos niveles de contaminación. El valor dado por Alcock en 1993, estableció que la concentración media en suelos de países industriales como España debería estar entre 1-10 ng/g, mientras que Meijer en el año

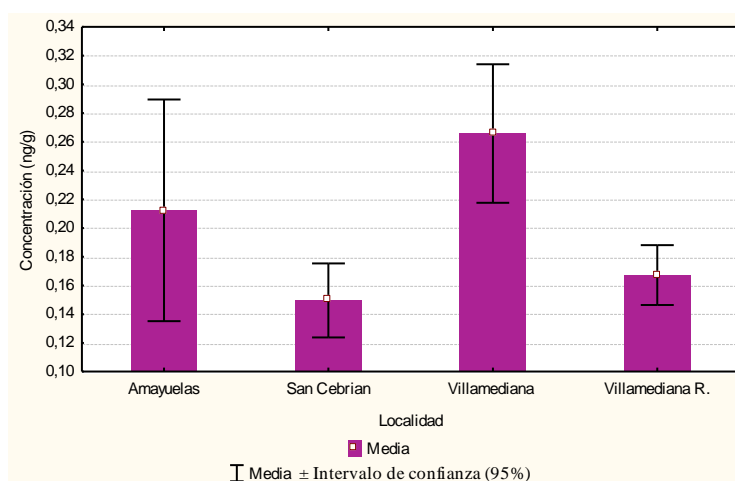
2003 estableció una media global de 5,41 ng/g. Las concentraciones medidas en este estudio denotan la baja polución de los suelos, aún estando en un país industrial dentro de la zona de mayor contaminación ambiental que corresponde con el Hemisferio Norte (Breivik *et al.*, 2002).

Si se comparan los datos obtenidos con respecto a los valores recopilados en la tabla 3.14 (Revisión bibliográfica), la concentración de PCBs en los suelos es similar a los obtenidos en zonas rurales o de bajo impacto industrial. Así, Creaser (2007), en el Reino Unido en suelos rurales, determinó un valor de 0,66 ng/g; Notarianni (1998), en el valle de Anterselva (Italia) determinó un valor 0,37 ng/g; Ren (2007), en el Tibet (China) obtuvo un valor de 0,136 ng/g y Ruzickova (2008), en Europa Central determinó un valor de 0,20 ng/g para suelos rurales.

Observando el nivel de concentración del suelo respecto al existente en los bio-residuos presenta una diferencia de hasta 3 órdenes, mientras que los bio-residuos tienen un valor medio de 63,16 ng/g, en el suelo es de 0,206 ng/g (trescientas veces menor).

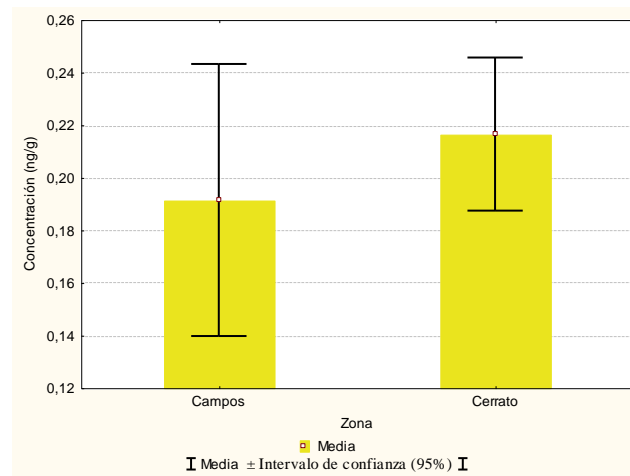
El contenido máximo de PCBs en el suelo se determinó en la localidad de Villamediana para cultivo de secano con un valor de 0,266 ng/g y el valor mínimo de 0,150 ng/g en la localidad de San Cebrián de Campos para cultivo de regadío (Figura 5.18).

Figura 5.18: Concentración de PCBs en los suelos Origen



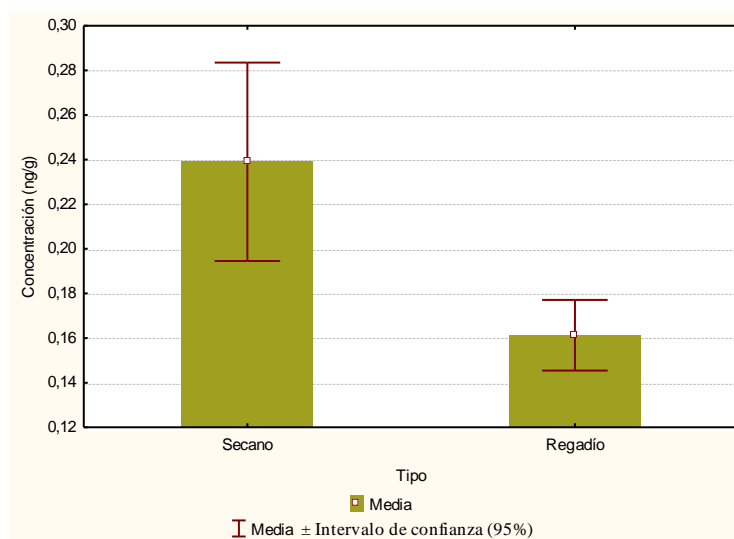
Por lo que respecta a la posible influencia de la zona sobre la concentración de PCBs en los suelos, los valores medios obtenidos para la concentración de PCBs totales en Tierra de campos fueron de 0,191 ng/g en un rango de 0,053-0,635 ng/g y en el Cerrato de 0,202 ng/g en un rango de 0,102-0,592 ng/g (Figura 5.19). Según estos datos la concentración es muy similar para ambas zonas. No existe ningún foco de contaminación que afecte a ambas zonas, por lo que su composición se debe exclusivamente al intercambio de contaminación ambiental mediante deposición atmosférica.

Figura 5.19: Concentración de PCBs totales según la comarca.



Pero respecto a la influencia del tipo de cultivo (Secano o Regadío) sobre el contenido de PCBs, los suelos de secano tienen una concentración en PCBs superior (Amayuelas y Villamediana secano) a los suelos en regadío (San Cebrián de Campos y Villamediana regadío). La variación del contenido total de PCBs entre los tipos de cultivos se encuentra entre el valor en secano de 0,239 ng/g en un rango de 0,053-0,634 ng/g y el valor en regadío de 0,161 ng/g en un rango de 0,092-0,301 ng/g (Figura 5.20), según estos datos la concentración es mayor en las tierras de secano que en las destinadas al regadío.

Figura 5.20: Concentración de PCBs entre tipo de cultivos



Los PCBs tienen un bajo grado de lixiviación, estando su concentración máxima en las capas superiores de los suelos (Bi *et al.*, 2002), pero esto no quiere decir que no exista un cierto flujo vertical por desplazamiento debido a procesos de lixiviación (Bi *et al.*, 2002), osmosis y movimiento de partículas a través de canales (Thao *et al.*, 1993), que puede explicar las diferencias existentes entre los suelos de regadío y de secano.

5.4.2 Comparación de la concentración de PCBs en los suelos origen.

El análisis estadístico de los datos de concentración de los PCBs en los suelos se realizó mediante la comparación de medias por el test de Tukey ($p < 0,05$) (véase Anexo A.5).

En la Tabla 5.9, se aprecia que la concentración de PCBs en los suelos no presenta diferencias significativas para el PCB 52 de bajo grado de cloración, y para los congéneres 28 y 101 es similar entre los valores de los suelos en secano y también entre los de los suelos en regadío. Los valores del resto de congéneres presentan diferencias entre los obtenidos en el suelo de Villamediana (Cerrato-secano) con el resto de suelos. Para el contenido de PCBs totales el comportamiento es similar que para los congéneres

28 y 101, es decir existen diferencias significativas entre los valores de los suelos de seco y de regadío.

Tabla 5.9: Comparación de los valores de los PCBs en el suelo Origen, según localidad.

<i>Muestra</i>	<i>Zona Tipo</i>	<i>Valores Medios</i>							
		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	PCB TOT
Suelo Origen	Campos Secano	0,063 a	0,038 a	0,030 ab	0,014 b	0,031 b	0,025 b	0,013 b	0,212 ab
	Campos Regadío	0,039 ab	0,022 a	0,015 b	0,010 b	0,028 b	0,021 b	0,014 b	0,150 b
	Cerrato Secano	0,054 a	0,034 a	0,031 a	0,022 a	0,049 a	0,045 a	0,026 a	0,266 a
	Cerrato Regadío	0,035 b	0,022 a	0,020 b	0,014 b	0,031 b	0,027 b	0,016 b	0,167 b

Los valores con una misma letra para cada bio-residuo por año no son significativamente diferentes a un nivel de confianza del 95% de acuerdo con el test de mínimas diferencias significativas de Tukey.

El bajo nivel de concentración de los PCBs encontrados en los suelos hace más difícil la posible identificación de diferencias significativas entre los mismos (Schuhmacher *et al.*, 2004; Nadal *et al.*, 2007), por tanto, dichas diferencias se tratarán de una forma más general. Estableciendo para el conjunto total de PCBs, la similitud entre los suelos de seco y entre los de regadío, es decir, el factor de variabilidad más importante es el tipo de cultivo y no la zona geográfica. Este resultado está acorde con la idea de que el tipo de contaminación debido a los PCBs encontrada habitualmente en los suelos procede de procesos de deposición ambiental, siendo esta similar en un espacio geográfico tan próximo y con ausencia de áreas emisoras de contaminación cercanas como núcleos urbanos e industriales.

Los PCBs tiene una muy baja solubilidad en agua, siendo los de menor grado de cloración los que presentan una relativa mayor solubilidad. Bi (2002) y Wang (2010) confirmaron que los PCBs de bajo grado de cloración pueden migrar a capas más profundas, mientras que los PCBs de alto grado de cloración son más retenidos en niveles superficiales. Las diferencias existentes según el tipo de cultivo para los PCBs 28 y 101 confirman los resultados anteriores, no siendo posible explicar que el PCB 52 sea similar para todos los tipos de cultivos teniendo una solubilidad en agua muy parecida a la de los anteriores congéneres.

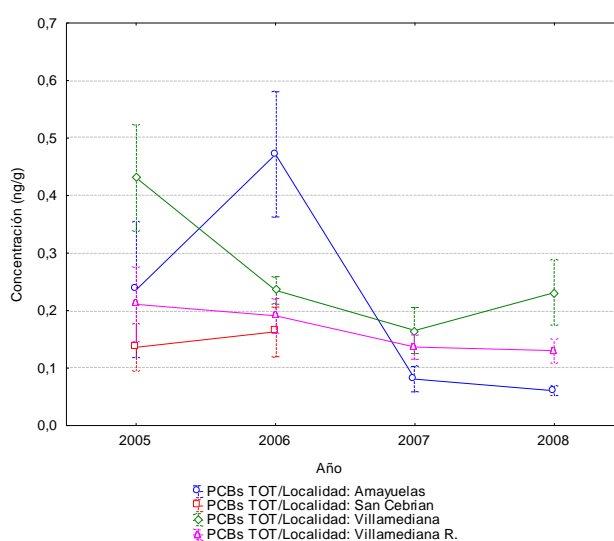
Respecto a las diferencias existente en los PCBs de alto grado de cloración, el suelo de Villamediana Secano tiene un contenido en materia orgánica (1,77%) superior al resto de suelos, comprendida entre 0,55 y 1,35%. Los PCBs de alto grado de cloración tienen un valor del coeficiente de partición agua-octanol (K_{ow}) mayor que el resto de congéneres, cuanto más elevado, mayor capacidad de adsorción con el carbono presente en la materia orgánica. Este fenómeno de adsorción dificulta la movilidad de los PCBs, factor que influye en la acumulación de los mismos en el suelo (Schmid *et al.*, 2005). Por este motivo en el suelo de Villamediana Secano, el contenido mayor de materia orgánica puede relacionarse con un contenido mayor de PCBs, sobre todo de congéneres de alto grado de cloración.

5.4.3 Estudio del contenido de los PCBs totales en el suelo origen y su evolución temporal.

En la Figura 5.21 se observa que el comportamiento tiene una ligera similitud entre los suelos de cerrato, apreciándose una ligera reducción del contenido en PCBs.

La concentración más elevada corresponde a Amayuelas 2006 con $0,472 \pm 0,109$ ng/g y la menor en Amayuelas 2008 con $0,061 \pm 0,052$ ng/g.

Figura 5.21: Concentración de los PCBs Totales en el suelo origen.



El comportamiento gráfico es muy similar para todos los PCBs con ligeras variaciones. Hay que tener en cuenta la dificultad de trabajar con muestras reales con tan bajos niveles de concentración, asumiendo posibles variaciones en las concentraciones de los PCBs que pueden no ser corroboradas, como los valores obtenidos para el suelo de Amayuelas (Campos-Secano) en el año 2006.

5.4.4 Descripción general del contenido de PCBs en los suelos origen.

Los suelos origen presentan un contenido en congéneres de bajo grado de cloración más elevado en los años 2005-2006, mientras que en los años 2007 y 2008 el contenido más elevado se debe a los congéneres de más grado de cloración, siendo mayoritarios los PCBs 153 y 138, sobre todo en los suelos de la zona del Cerrato.

Cuando se valora el perfil de una misma región entre zonas urbanas y rurales, se observa que en las zonas urbanas este perfil está dominado por congéneres de alto grado de cloración ($> 4\text{-Cl}$) (a partir del PCB 101), mientras que en las zonas rurales son mayoritarios los bajos clorados ($\leq 4\text{-Cl}$) (a partir del PCB 52). Esto es debido a que los congéneres de mayor grado de cloración poseen una volatilidad menor, acumulándose en las cercanías de su foco de emisión, mientras que los PCBs de bajo grado de cloración son capaces de trasladarse a distancias mayores llegando al suelo por deposición atmosférica (Wang *et al.*, 2008).

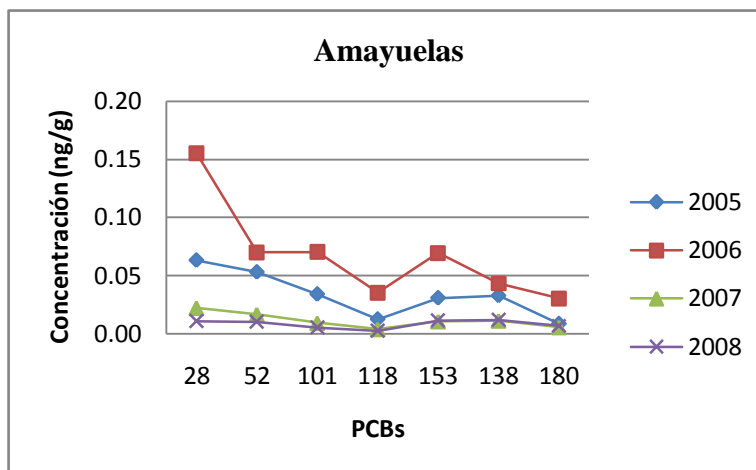
La afirmación anterior se puede observar en los suelos de este estudio pues aunque el contenido de los PCBs de bajo grado de cloración se reduce entre años su valor es similar al de los PCBs de alto grado de cloración (PCBs 153 y 138). Es decir, se encuentran en una concentración elevada respecto a la concentración total que determina que su origen es debido a una deposición atmosférica.

Amayuelas (Tierra de Campos-secano)

En el suelo de la localidad de Amayuelas (Campos-secano) se encuentra una similitud entre los valores de los años 2007 y 2008, mientras que en los años 2005 y

2006 se observan concentraciones más diferentes, muy relacionada con el aumento de los congéneres de bajo grado de cloración como los PCBs 28, 52 y 101 (Figura 5.22).

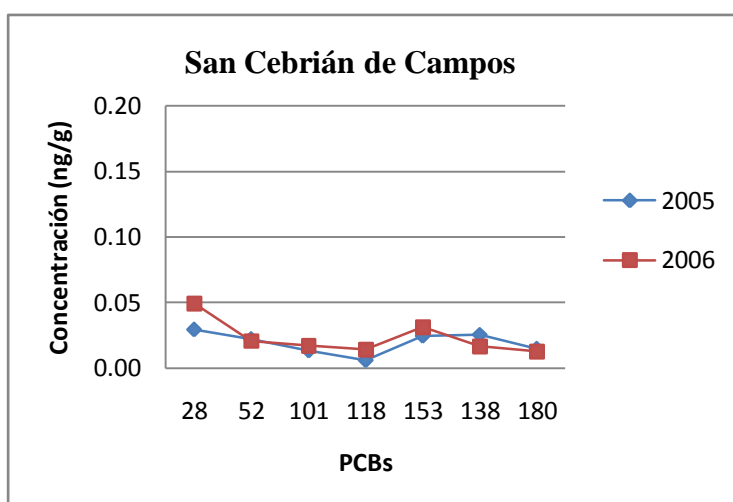
Figura 5.22: Concentración de los PCBs en Amayuelas entre los años 2005-2008



San Cebrián de Campos (Tierra de Campos-regadío)

En el suelo de la localidad de San Cebrián de Campos (Campos-regadío) se realizó el estudio en los dos primeros años. El comportamiento de los PCBs entre los dos años fue muy similar (Figura 5.23). Los congéneres en mayor grado de concentración son el PCB 28 y el PCB 153.

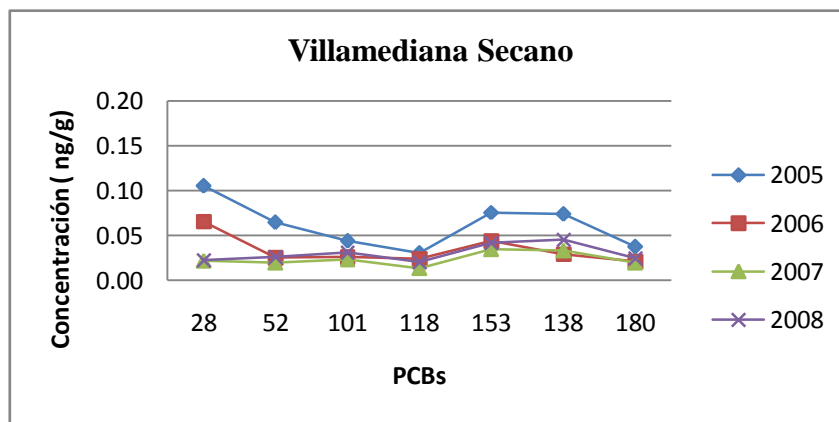
Figura 5.23: Concentración de los PCBs en San Cebrián de Campos entre los años 2005-2006



Villamediana Secano (Cerrato-secano)

En el suelo de la localidad de Villamediana (Cerrato-secano) el comportamiento fue muy similar al obtenido en Amayuelas. En los años 2005 y 2006, se observa un elevado contenido en todos los congéneres, siendo más influyente en los congéneres de bajo grado de cloración (PCBs 28 y 52) (Figura 5.24). En los años 2007 y 2008 se encuentran como PCBs mayoritarios los congéneres 138 y 153.

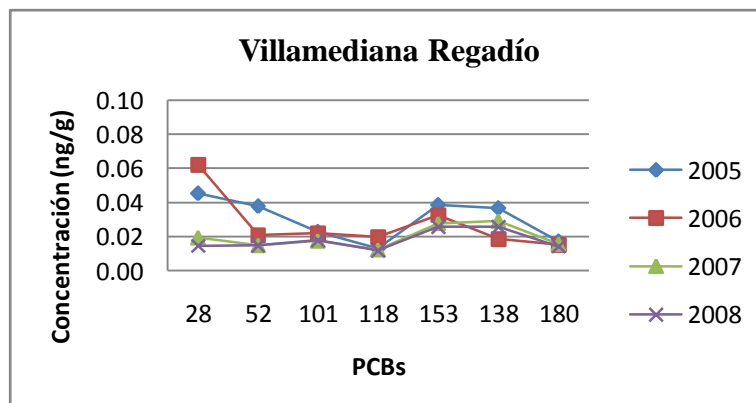
Figura 5.24: Concentración de los PCBs en Villamediana Secano entre los años 2005-2008



Villamediana Regadío (Cerrato-regadío)

En el suelo de la localidad de Villamediana (Cerrato-regadío) el comportamiento es similar a Villamediana Secano, aunque las diferencias entre años son menos acusadas, siendo mínimas para los congéneres de alto grado de cloración (Figura 5.25).

Figura 5.25: Concentración de los PCBs en Villamediana Regadío entre los años 2005-2008



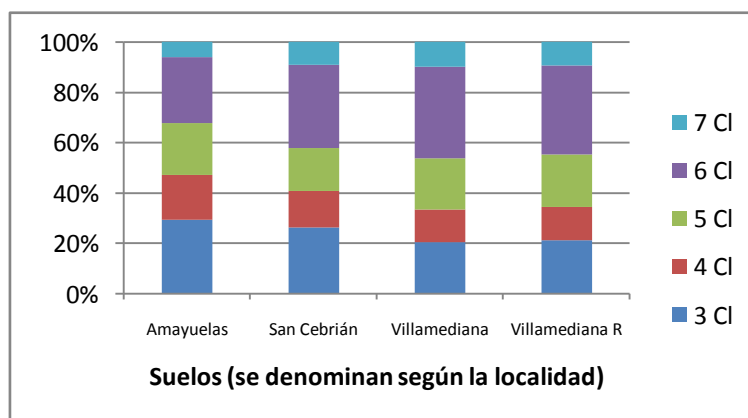
Las posibles diferencias entre los valores de los PCBs entre años pueden ser debidas a múltiples causas como los procedimientos de laboreo agrícola, contaminación por PCBs debido a la fertilización con bio-residuos de parcelas cercanas y a las condiciones climáticas (temperatura y niveles de precipitación), que dada la baja concentración de los PCBs en los suelos hacen factible la aparición de ligeras variaciones.

Al igual que ocurre con los bio-residuos los PCBs de alto grado de cloración (PCBs 153, 138 y 180) son los que presentan la mayor persistencia en el periodo de cuatro años.

5.4.4.1 Perfil de los congéneres que componen el contenido de PCBs en los suelos.

Examinando la Figura 5.26, el porcentaje de la concentración de los PCBs por grado de cloración en los suelos es muy similar, pudiendo indicar que en los suelos de Tierra de Campos la composición en bajos clorados es ligeramente mayor que en el Cerrato.

Figura 5.26: Porcentaje relativo según el grado de cloración en los suelos origen.



Los congéneres de alto grado de cloración, desde los pentaclorados a los heptaclorados, representan entre el 65-55% de la composición total de PCBs (tabla 5.10). Ordenando de mayor a menor el porcentaje respecto a la concentración total de los PCBs en el suelo según el grado de cloración se observa que Hexa > Tri > Penta > Tetra > Heptaclorados.

Tabla 5.10: Porcentaje relativo según el grado de cloración en los suelos Origen.

PCBs según el grado de cloración					
Localidad	3 Cl (PCB 28)	4 Cl (PCB 52)	5 Cl (PCBs 101-118)	6 Cl (PCBs 153-138)	7 C (PCB 180)
Amayuelas	29,6%	17,7%	20,5%	26,2%	6,1%
San Cebrián	26,4%	14,4%	17,0%	33,0%	9,3%
Villamediana Secano	20,6%	13,0%	20,3%	36,2%	9,9%
Villamediana Regadío	21,3%	13,3%	20,7%	35,4%	9,4%

Los valores corresponden a 2 muestras con 3 repeticiones por muestra.

El elevado porcentaje de los congéneres de bajo grado de cloración corresponde con zonas lejanas a focos de emisión de PCBs. Estos congéneres tienen una mayor capacidad de trasladarse a largas distancias que los congéneres de alto grado de cloración que tienen una menor capacidad de traslado debido a su menor volatilidad. Por este motivo estos suelos tienen un porcentaje elevado de PCBs 28 y 52.

Las áreas con concentraciones cercanas al valor de fondo de contaminación de PCBs en el suelo probablemente han sido objeto de un transporte de largas distancias más que de cortas distancias de fuentes de contaminación locales. El mecanismo de transporte de largo rango podría resultar en una preferencia de congéneres más ligeros debido al incremento del tiempo de residencia atmosférico de este tipo de PCBs (Wania y Mackay, 1993). El contenido en PCBs de estas áreas está cercano al equilibrio entre las fases aire-suelo ya que no son procesos afectados por entradas recientes de PCBs (Cousins *et al.*, 1997; Sweetman y Jones, 2000).

5.4.5 Relación entre el contenido de metales pesados y materia orgánica respecto al contenido en PCBs en el suelo origen.

Como se comentó en el apartado 4.3.5 es conocida la existencia de una relación entre el contenido de materia orgánica y de PCBs. Los suelos agrícolas donde se desarrolla este estudio poseen unos contenidos de materia orgánica muy bajos ($\approx 2\%$) por lo que es posible que esta correlación no sea tan evidente como en el caso de los bio-residuos con un contenido medio del 25%.

A diferencia de los bio-residuos la correlación entre el contenido de materia orgánica y los PCBs del suelo es muy leve y, únicamente los congéneres de alto grado de cloración PCBs 118, 153, 138 y 180 presentan una cierta relevancia con un valor de hasta un 0,54 (Tabla 5.11).

Tabla 5.11: Matriz de correlación del contenido de metales pesados y de materia orgánica respecto a los PCBs en los suelos origen.

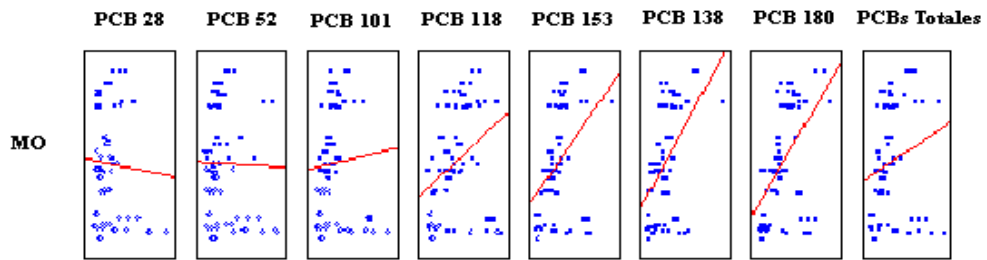
Variable	Pcb28	Pcb52	Pcb101	Pcb118	Pcb153	Pcb138	Pcb180	PCBs TOT
MO (materia orgánica)	-0,0542 p=0,624	-0,0203 p=0,855	0,0654 p=0,554	0,3465 p=0,001	0,4173 p=0,000	0,4878 p=0,000	0,5383 p=0,000	0,2045 p=0,062
Fe	-0,2037 p=0,063	-0,1201 p=0,276	-0,2311 p=0,034	-0,3738 p=0,000	-0,3792 p=0,000	-0,2701 p=0,013	-0,4051 p=0,000	-0,2872 p=0,008
Zn	-0,0423 p=0,703	-0,1408 p=0,202	-0,0041 p=0,970	0,0570 p=0,606	-0,0244 p=0,825	-0,0494 p=0,655	0,0509 p=0,646	-0,0406 p=0,714
Mn	0,2185 p=0,046	0,0389 p=0,726	0,0179 p=0,872	0,2275 p=0,037	0,2630 p=0,016	0,1588 p=0,149	0,2598 p=0,017	0,1712 p=0,120
Cu	0,0345 p=0,756	0,0334 p=0,763	0,0522 p=0,637	0,2646 p=0,015	0,3248 p=0,003	0,3531 p=0,001	0,3888 p=0,000	0,1781 p=0,105
Ni	0,0483 p=0,662	0,1140 p=0,302	-0,0320 p=0,772	-0,2304 p=0,035	-0,1459 p=0,185	-0,1292 p=0,242	-0,2314 p=0,034	-0,0564 p=0,611
Cr	0,0507 p=0,647	-0,0509 p=0,646	-0,0440 p=0,691	0,1638 p=0,137	0,2063 p=0,060	0,1762 p=0,109	0,2981 p=0,006	0,0933 p=0,398
Pb	-0,2703 p=0,013	-0,2313 p=0,034	-0,1506 p=0,171	0,0623 p=0,574	0,1062 p=0,336	0,2769 p=0,011	0,3063 p=0,005	-0,0441 p=0,690
Cd	-0,2477 p=0,023	-0,2913 p=0,007	-0,0868 p=0,432	0,0366 p=0,741	-0,0334 p=0,763	-0,0315 p=0,776	0,0611 p=0,581	-0,1508 p=0,171

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=28$)

De todos los metales únicamente se hará referencia a los resultados obtenidos para el hierro y el cobre. El contenido de hierro presenta una relación inversa con la concentración de los congéneres (PCBs 101, 118, 153, 138 y 180) y, el contenido de cobre presenta una relación positiva con la concentración de los congéneres (PCBs 118, 153, 138 y 180).

La relación entre el contenido de PCBs de alto grado de cloración con el contenido de materia orgánica se debe a la alta persistencia de estos congéneres respecto a los PCBs de bajo grado de cloración. La mayor capacidad de adsorción en el carbono de la materia orgánica de los PCBs de alto grado de cloración, es el factor que determina este comportamiento en suelos con tan bajo contenido en materia orgánica (figura 5.27).

Figura 5.27: Correlación del contenido de materia orgánica respecto a los PCBs en los suelos origen.



Además, la misma relación existe con el contenido en cobre, metal que se caracteriza por su asociación con la materia orgánica (Lazzari *et al.*, 2000), lo que justifica su relación con los anteriores PCBs, los cuales presentan también una relación con el contenido de materia orgánica, exceptuando al PCB 118.

El contenido tan bajo de materia orgánica en estos suelos puede ser una de las causas de estas bajas correlaciones tanto para los PCBs como para el cobre.

Respecto a los suelos se indican los resultados obtenidos en un breve resumen:

- ✓ Las concentraciones de PCBs obtenidas en los suelos se encuentra en los valores típicos de suelos con ausencia de contaminación ambiental.
- ✓ El contenido de PCBs es mayor en suelos con tipo de cultivos de secano.
- ✓ El perfil de los congéneres de PCBs coincide con un elevado contenido de PCBs de bajo grado de cloración, perfil típico de suelos rurales.
- ✓ La concentración de PCBs se reduce entre los años ligeramente.
- ✓ No existen correlaciones importantes entre el contenido de PCBs y el contenido de materia orgánica y de metales pesados. Únicamente para el contenido de los congéneres 118, 153, 138 y 180 se apreció una ligera relación con el contenido de materia orgánica y de cobre.

5.5 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PCBs EN LOS SUELOS CON BIO-RESIDUOS UTILIZADOS COMO FERTILIZANTES.

5.5.1 Contenido total de PCBs en los suelos con bio-residuos.

La concentración total de PCBs se determinó, en los suelos de cada localidad, según el tipo de bio-residuo utilizado como fertilizante. En este apartado únicamente se describe la concentración del último año de experiencias la cual indica la concentración total acumulada.

En la experiencia realizada en San Cebrián de Campos se utilizaron los datos del año 2006, siempre se debe tener en cuenta que el tratamiento en San Cebrián de Campos estuvo limitado a dos años de experiencias en vez de los cuatro años en los que se ha desarrollado en el resto de localidades. Por este motivo, es posible realizar la comparación del contenido de PCBs con casi todos los suelos en el año 2008, a excepción de los suelos pertenecientes a la localidad de San Cebrián de Campos. Entre los suelos donde se utilizó el mismo bio-residuo, el valor inferior fue obviamente para el suelo de la localidad de San Cebrián de Campos debido a la duración menor de la experiencia respecto a los suelos de las otras localidades.

En la Tabla 5.12, se detallan los valores medios del contenido total de PCBs para cada localidad según el tipo de bio-residuo utilizado en cada suelo al final de la experiencia.

Tabla 5.12: Concentración del contenido total de PCBs en el año final de cada experiencia para cada localidad según el tipo de bio-residuo utilizado.

Suelo	Concentración de PCBs Totales (ng/g)		
	Lodo compostado (LC)	Compost de RSU (BC)	Lodo deshidratado (LD)
As	1,193±0,514	1,176±0,255	0,462±0,134
Sc	1,174±0,591	0,230±0,076	0,187±0,046
Vs	1,670±0,564	1,507±0,580	0,521±0,142
Vr	1,994±0,582	0,997±0,523	0,577±0,224

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g ± intervalo de confianza (95%).
Valores de 2 muestras con tres réplicas por muestra.

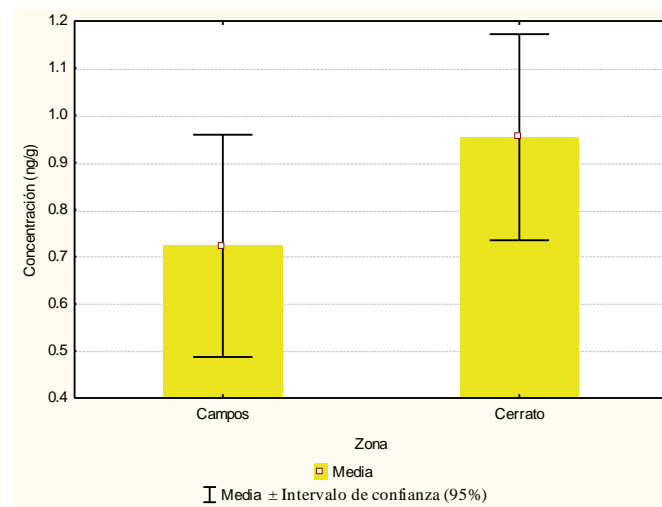
En todas las localidades se determinó que el mayor contenido de PCBs totales correspondía a los suelos donde se utilizó lodo compostado (LC), seguido de los suelos

con compost de RSU (BC) y por último los suelos que utilizaron lodo deshidratado (LD).

La localidad con la concentración total de PCBs más elevada para cada bio-residuo correspondió al tratamiento con lodo compostado (LC) en Villamediana (Cerrato-Regadío) con un valor de 1,994 ng/g, al tratamiento con compost de RSU (BC) en Villamediana (Cerrato-Secano) con un valor de 1,507 ng/g y al tratamiento con lodo deshidratado (LD) en Villamediana (Cerrato-Regadío) con un valor de 0,577 ng/g.

Las concentraciones de PCBs totales más elevadas se observaron en los suelos de la zona del Cerrato (véase Figura 5.28), si bien estos valores no presentan diferencias significativas, es decir la localización de los suelos no es influyente en la variabilidad de la concentración de los PCBs.

Figura 5.28: Variación media de la concentración de PCBs en el año 2008 según la zona.

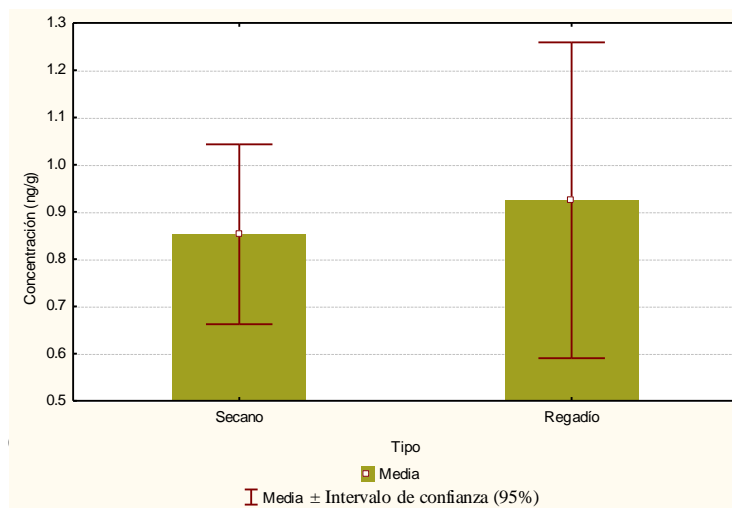


(*) No se incluyó los valores de San Cebrián de Campos

Tanto el contenido de materia orgánica como el pH del suelo pueden influir en la retención de los PCBs (Eljarrat *et al.*, 1997; Meijer *et al.*, 2003; Nam *et al.*, 2008). Todos los suelos utilizados en esta experiencia tienen un contenido de materia orgánica (< 2%) y un pH básico, por lo que su capacidad de retención de contaminantes orgánicos como los PCBs es muy similar.

La concentración media total de PCBs es más elevada en los suelos de los cultivos de regadío (véase Figura 5.29), pero se debe tener en cuenta, como se mostrará posteriormente, que estas variaciones no son significativas y en este caso las diferencias son mínimas.

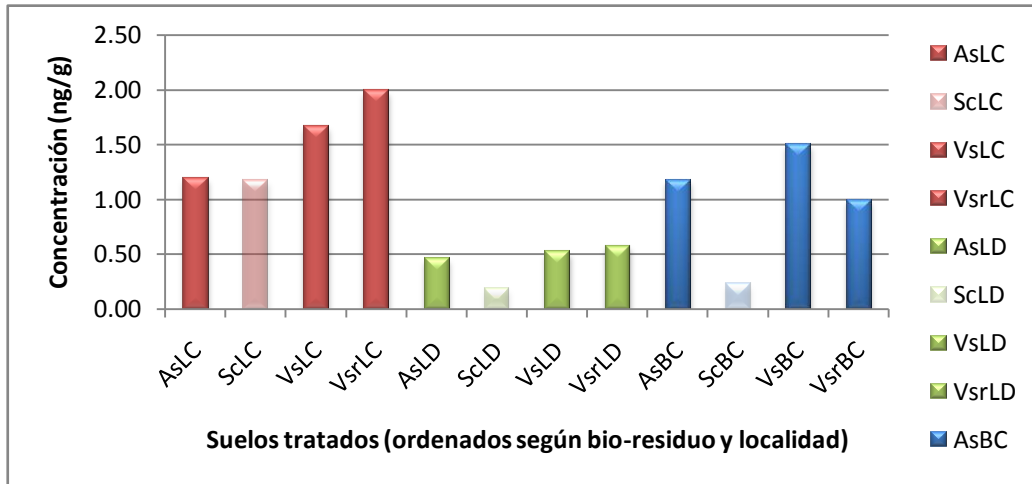
Figura 5.29: Variación media de la concentración de PCBs en el año 2008 según el tipo de cultivo.



(*) No se incluyó los valores de San Cebrián de Campos

Según se observa en la Figura 5.30, en los suelos de cada localidad la utilización como fertilizante del bio-residuo lodo compostado (LC) presentó las concentraciones más elevadas, en cambio con la utilización del lodo deshidratado (LD) se observaron los valores mínimos. La influencia en el contenido de PCBs totales depende del tipo de bio-residuo utilizado, estableciendo el orden de mayor a menor como LC>BC>LD. En la tabla 4.11 se describen las cantidades adicionadas de cada bio-residuo, dependiendo del tipo de cultivo y del contenido de nitrógeno de cada bio-residuo, siendo el compost de RSU el bio-residuo que se añade en mayor cantidad, seguido de LC y por último de LD.

Figura 5.30: Concentración del contenido total de PCBs en el año final de la experiencia para cada tratamiento.

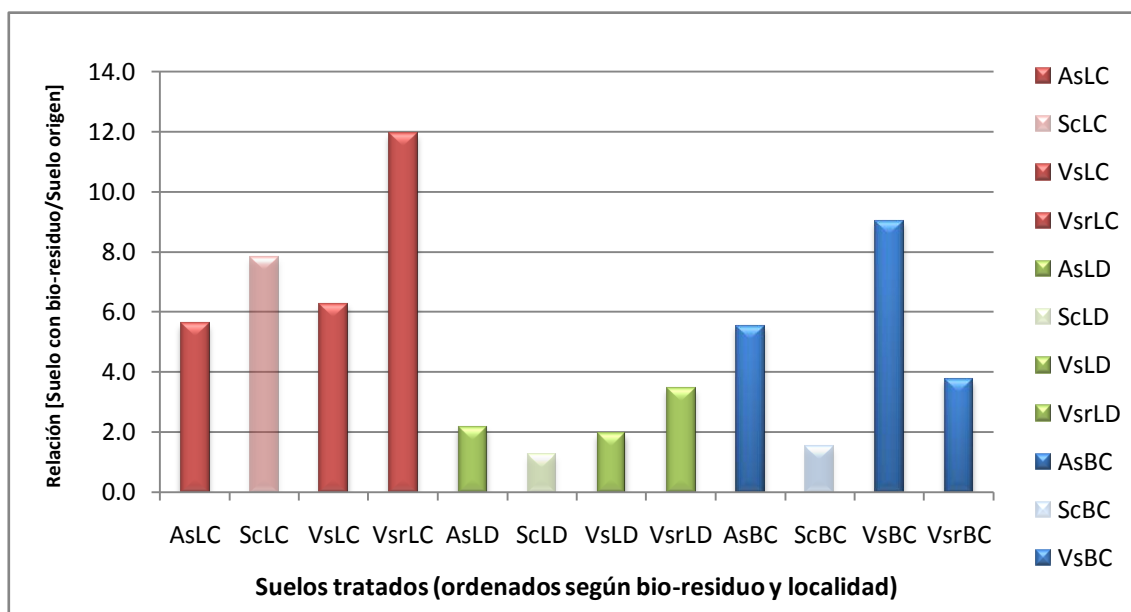


Representado la relación entre la concentración de PCBs en el suelo tratado respecto a la concentración de PCBs en el suelo origen (Figura 5.31) el resultado es muy similar a la concentración existente en el suelo final (Figura 5.30). Lógico, si se tiene en cuenta que el nivel de concentración de PCBs de los suelos origen era muy bajo, con niveles similares al fondo de contaminación de estos compuestos.

El aumento de la concentración de PCBs inicial en el suelo fue de hasta 12 veces en el suelo de la localidad de Villamediana (Cerrato-Regadío) donde se utilizó compost de lodos (LC) y hasta 2 veces en los suelos donde se aplicó lodo deshidratado (LD). No se tuvo en cuenta el resultado obtenido en San Cebrián de campos debido a que su estudio fue resultado de dos años de tratamiento.

La acumulación media en el contenido de PCBs por la utilización de bio-residuos en condiciones reales a niveles agronómicos fue mayor con el lodo compostado (LC) con un factor medio de aumento de 8 veces el contenido inicial en los suelos origen, seguido por el compost de residuos sólidos urbanos (BC) con un factor de 6 y finalmente, el valor inferior se debió al lodo deshidratado (LD) con un factor de 2,5 (Figura 5.31).

Figura 5.31: Relación de la concentración total de PCBs de los suelos con bio-residuos entre los suelos origen (sin bio-residuos).



Los valores de los factores de acumulación son muy similares a los obtenidos por Eljarrat (1997), para suelos básicos donde se aplicaron lodos EDAR, con valores entre 4 y 8,5. Siendo las cantidades añadidas de lodo EDAR superiores a las utilizadas en esta experiencia, se debería esperar un factor de acumulación superior, una de las causas puede ser debida a la homogeneización que se realiza en los suelos agrícolas por la utilización de prácticas agrícolas más intensas que las que se realizaron en esta experiencia (prácticas de laboreo mínimas o siembra directa).

Según la figura 5.31, la relación entre el contenido de PCBs totales entre los suelos con bio-residuos y los suelos origen (factor de acumulación) fue máxima para los suelos que utilizaron los bio-residuos LC y LD en el suelo de regadío (Vr), mientras que para los suelos tratados con el bio-residuo BC fue en los suelos de secano (As y Vs).

Anteriormente, se observó que el contenido de PCBs en los suelos tratados no dependía exclusivamente de la cantidad adicionada de cada bio-residuo, pero cuando valoramos la relación entre la cantidad de PCBs del suelo con bio-residuos respecto al suelo origen (sin bio-residuo) esta afirmación se cumple respecto al tratamiento con compost de RSU (BC). Es decir, las cantidades adicionadas de bio-residuos son

mayores en los suelos de regadío siendo el grado de acumulación mayor en los suelos de secano de las localidades de Amayuelas “As” (Tierra de Campos-Secano) y de Villamediana “Vr” (Cerrato-Secano), por lo que existen otros factores influyentes en la acumulación de PCBs en los suelos aplicando los bio-residuos utilizados en esta experiencia. Por este motivo, se analizará posteriormente el contenido real que se fija en los suelos respecto del contenido teórico, valorando la persistencia de los diferentes congéneres de PCBs según el tipo de bio-residuo.

El que los suelos de regadío tengan un factor de acumulación mayor está relacionado con la mayor adición de bio-residuo en este tipo de suelos, esto ocurre cuando se aplican los bio-residuos LC y LD. Algunas de las causas que determinan que el factor de acumulación sea mayoritario en los suelos de secano utilizando el bio-residuo BC puede ser la existencia en los suelos de regadío de un cierto flujo vertical de los PCBs por desplazamiento debido a procesos de lixiviación (Bi *et al.* 2002), osmosis y movimiento de partículas a través de canales (Thao *et al.*, 1993), que puede explicar las diferencias existentes entre los suelos según el tipo de cultivo (regadío o secano).

Otro dato, que puede confirmar la suposición anterior es el elevado porcentaje de PCBs de bajo grado de cloración en el compost de RSU (BC), los cuales tienen una mayor tendencia a experimentar procesos de lixiviación (Bi *et al.*, 2002). Los PCBs de bajo grado de cloración pueden tener una mayor persistencia en los suelos donde no se apliquen técnicas de regadío, reduciendo la posible solubilidad en agua y transporte a capas inferiores del suelo por procesos de lixiviación.

5.5.2 Comparación de las concentraciones de PCBs en los suelos con bio-residuos y en los suelos origen (sin bio-residuos).

El análisis estadístico de las concentraciones de PCBs, en los suelos con bio-residuos y sin bio-residuos, se ha realizado mediante un modelo lineal mixto de análisis de la varianza, la heterogeneidad de varianzas entre años y tratamientos motivó el uso de esta estructura de varianzas. Para la comparación de las medias se utilizó el test de

Tukey con un nivel de significación del 5%. Todos los análisis se hicieron utilizando el software SAS 9.2 (SAS Institute Inc.).

Existe una falta de datos pertenecientes a la localidad de San Cebrián donde no pudo realizarse el estudio para los 4 años, siendo una de las causas que generó esta falta de homogeneidad.

El análisis se realizó teniendo en cuenta 4 factores (año, tratamiento, zona y tipo). De los resultados obtenidos del análisis de varianza (Tabla 5.13) se observa que los factores más significativos en todas las variables son el año, tratamiento, la interacción tratamiento*año y la interacción año*zona. Aunque existen otros factores significativos en más variables, dichos factores pueden obviarse ya que son aleatorios no aportando una información importante al conjunto del estudio, la interacción año*zona tiene poca relevancia por lo que tampoco se analizó su influencia.

Tabla 5.13: Análisis de varianza de los suelos tratados y sin tratar con fertilizantes orgánicos.

			PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	PCBTOT	MO
Efecto	Num DF	Den DF	Pr>F	Pr>F	Pr>F	Pr>F	Pr>F	Pr>F	Pr>F	Pr>F	Pr>F
Año	3	56	0,1065	0,0147	<,0001	0,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001
Tratamiento	3	56	0,0011	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001
Año*Tratamiento	9	56	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	0,0004
Zona	1	56	0,0274	0,1795	0,0392	0,0001	0,432	0,3077	0,9481	0,225	<,0001
Año*Zona	3	56	0,0079	0,0175	0,0075	0,0116	0,0171	0,0388	0,122	0,0206	<,0001
Tratamiento*Zona	3	56	0,4465	0,4854	0,024	0,1845	0,1519	0,1083	0,1889	0,1054	0,2594
Año*Tratamiento*Zona	9	56	0,0204	0,1397	0,1014	0,0003	0,3493	0,3164	0,2287	0,3007	0,2401
Tipo	1	56	0,0103	0,0533	0,2123	0,1512	0,8364	0,9609	0,4964	0,7198	0,0004
Año*Tipo	3	56	0,1815	0,546	0,3552	0,2176	0,1237	0,2385	0,2806	0,1636	0,0016
Tratamiento*Tipo	3	56	0,0025	0,0542	0,0292	0,1332	0,4252	0,3303	0,48	0,1407	0,2336
Año*Tratamiento*Tipo	9	56	0,7309	0,6966	0,5694	0,3134	0,295	0,5258	0,3749	0,3706	0,2928
Zona*Tipo	1	56	0,149	0,0248	0,0201	0,0845	0,7493	0,7962	0,8383	0,4038	<,0001
Año*Zona*Tipo	1	56	0,0003	0,0671	0,1604	0,5573	0,8761	0,8911	0,9623	0,4762	0,0008
Tratamiento*Zona*Tipo	3	56	0,1071	0,0635	0,0316	0,0735	0,1009	0,0701	0,034	0,106	0,5552
Año*Tratamiento*Zona*Tipo	3	56	0,1104	0,0748	0,0325	0,311	0,1012	0,1022	0,0875	0,0875	0,2951

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$.

El factor tratamiento y su interacción con el factor año son las variables más interesantes en este estudio, de su interpretación se pretende observar si la utilización de

bio-residuos como fertilizantes en suelos agrícolas es significativa y a partir de qué año respecto a la concentración de PCBs en el suelo origen.

5.5.2.1 Estudio de la variación de la concentración de PCBs en los suelos debido a la aplicación de bio-residuos.

Se analiza de una forma general el efecto de la fertilización de suelos agrícolas mediante bio-residuos.

El análisis estadístico (Tabla 5.14) establece que la utilización de los bio-residuos como fertilizantes es significativa, respecto a las experiencias realizadas. Todos los tratamientos mostraron que la concentración de PCBs son significativamente diferentes respecto a las concentraciones de PCBs en el suelo origen a excepción de los congéneres PCB 28 y PCB 52.

Tabla 5.14: Comparación de medias de los valores de los PCBs en los suelos tratados con bio-residuos y en el suelo origen

Tratamientos	Valores Medios							
	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	PCB TOT
Compost de RSU (BC)	0,068 a	0,070 a	0,079 a	0,060 a	0,153 b	0,166 ab	0,147 b	0,742 ab
Compost de Lodos (LC)	0,047 bc	0,053 ab	0,079 ab	0,045 ab	0,231 a	0,217 a	0,236 a	0,908 A
Lodo Deshidratado (LD)	0,043 bc	0,039 bc	0,040 c	0,030 c	0,088 c	0,089 c	0,077 c	0,405 C
Origen	0,049 b	0,030 c	0,025 d	0,016 d	0,036 d	0,031 d	0,018 d	0,206 d

Los valores con una misma letra para cada bio-residuo por año no son significativamente diferentes a un nivel de confianza del 95% de acuerdo con el test de mínimas diferencias significativas de Tukey.

Para los congéneres PCB 28, 52, 101 y 118 el bio-residuo que influye más en el nivel de concentración fue el compost de RSU (BC), mientras que para el resto de congéneres fue la utilización de lodo compostado (LC).

El valor del PCB 28 en el suelo con compost de RSU (BC) presentó diferencias significativas respecto al contenido en los suelos con los otros bio-residuos y el suelo origen. Los suelos con lodo compostado (LC) y lodo deshidratado (LD) no presentaron diferencias significativas respecto al contenido de PCB 28 del suelo origen, la baja

concentración de este congénere en estos bio-residuos, así como, su capacidad de volatilización y lixiviación pueden influir en este resultado.

El valor del congénere 52 es significativamente diferente para los suelos con compost de RSU (BC) y lodo compostado (LC) respecto al suelo origen.

Los valores de los congéneres PCB 101, 118, 138 y $\sum\text{PCB}^7$, no presentan diferencias significativas en los suelos con BC y LC. El contenido de los anteriores congéneres en los suelos con bio-residuos fue significativamente diferente respecto al contenido en el suelo origen.

Los valores de los congéneres PCB 153 y PCB 180, son significativamente diferentes entre todos los valores de los suelos con bio-residuos y el suelo origen.

El uso de estos bio-residuos influye en el contenido de la mayoría de congéneres de PCBs del suelo, a excepción del PCBs 28 donde el uso de lodos como fertilizantes no influye en el contenido inicial del suelo y del PCB 52 por utilización de lodo deshidratado.

5.5.2.2 Estudio de la variación de la concentración de PCBs en los suelos debido al tipo de bio-residuo y al año.

En este apartado se establece el año en que la concentración de PCBs para un suelo tratado es significativa respecto a la concentración de los PCBs en el suelo origen, para cada congénere. En el apartado A.5 (Anexos) aparecen detallados los valores utilizados en el análisis estadístico.

El uso de bio-residuos en suelos agrícolas influyó significativamente en el contenido de los PCBs 28, 52, 101 y 118 a partir del año 2007, mientras que los congéneres restantes junto con el sumatorio de todos los PCBs fueron significativamente diferentes desde el año 2005.

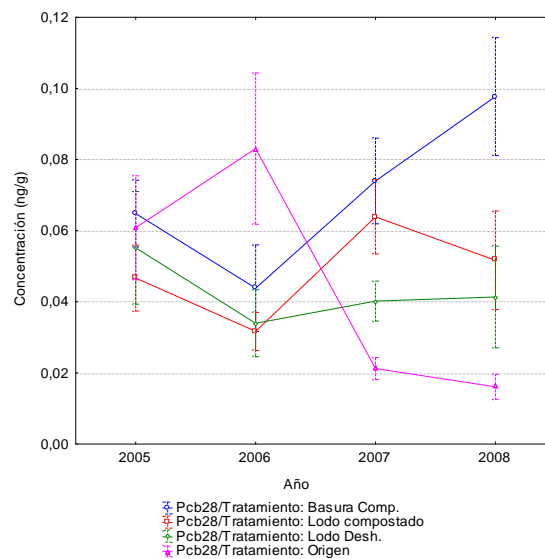
5.5.3 Evolución del contenido de PCBs en el suelo con bio-residuos.

5.5.3.1 Evolución del contenido del PCB 28 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 28 (figura 5.32) en los suelos es mayor para los suelos con compost de RSU (BC) respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración del PCB 28 en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando el valor de la concentración del PCB 28 en el suelo origen se aprecia un aumento en los dos últimos años para todos los suelos con bio-residuos, se obvió el resultado obtenido en el año 2006 para el suelo origen.

La concentración es máxima para el suelo tratado con el bio-residuo BC seguida de los suelos tratados con LC y LD en el año 2008.

Figura 5.32: Concentración del PCB 28 en suelo según el tipo de bio-residuo.



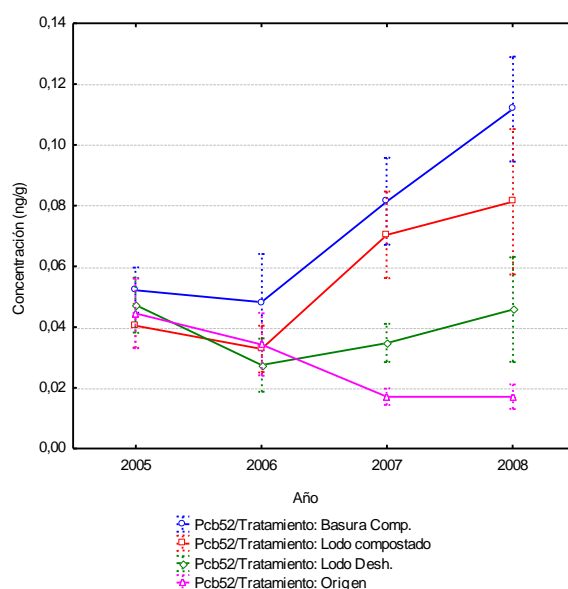
5.5.3.2 Evolución del contenido del PCB 52 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 52 (figura 5.33) en los suelos es mayor para los suelos con compost de RSU (BC) respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La

concentración del PCB 52 en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en los dos últimos años en todos los suelos con bio-residuos.

La concentración es máxima para el suelo con compost de RSU (BC) seguida de los suelos con lodo compostado (LC) y lodo deshidratado (LD) en el año 2008.

Figura 5.33: Concentración del PCB 52 en suelo según el tipo de bio-residuo.

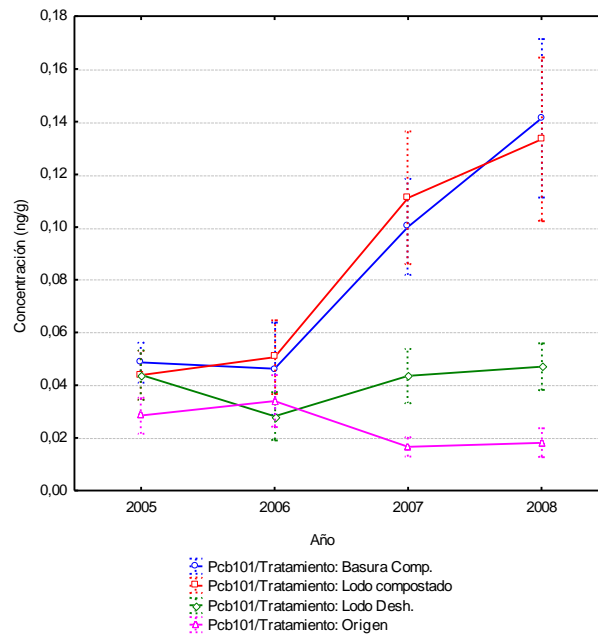


5.5.3.3 Evolución del contenido del PCB 101 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 101 (figura 5.34) en los suelos es mayor para los suelos con compost de RSU (BC) y lodo compostado (LC) respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración del PCB 101 en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en todos los años para las concentraciones del PCB 101 en los suelos con los bio-residuos BC y LC, mientras que para los suelos con lodo deshidratado (LD) se aprecia en los dos últimos años de la experiencia.

La concentración es máxima para el suelo con los bio-residuos BC y LC, seguida de los suelos con el bio-residuo LD.

Figura 5.34: Concentración del PCB 101 en suelo según el tipo de bio-residuo.

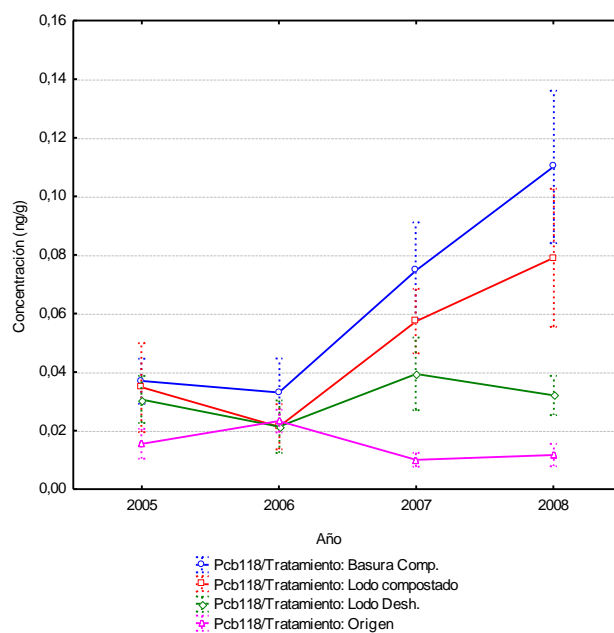


5.5.3.4 Evolución del contenido del PCB 118 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 118 (figura 5.35) en los suelos es mayor para los suelos con el bio-residuo BC respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración del PCB 118 en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en todos los años para las concentraciones del PCB 118 en los suelos con el bio-residuo (BC), mientras que para los suelos con los bio-residuos LC y LD se aprecia en los dos últimos años de la experiencia.

La concentración es máxima para el suelo con el bio-residuo BC seguida de los suelos con LC y LD. El comportamiento respecto a la concentración de los suelos con los bio-residuos LC y BC es muy similar.

Figura 5.35: Concentración del PCB 118 en suelo según el tipo de bio-residuo.

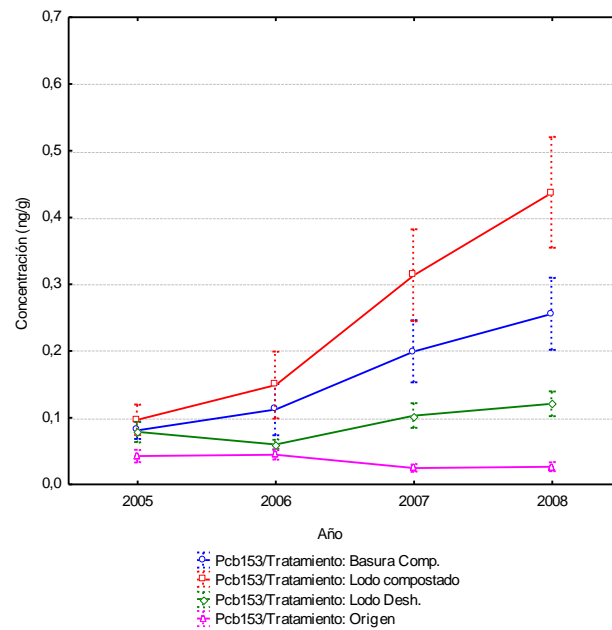


5.5.3.5 Evolución del contenido del PCB 153 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 153 (figura 5.36) en los suelos es mayor para los suelos con el lodo compostado (LC) respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración del PCB 153 en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en todos los años para las concentraciones del PCB 153 en los suelos con bio-residuos.

La concentración es máxima para el suelo con el bio-residuo LC seguida de los suelos con BC y LD.

Figura 5.36: Concentración del PCB 153 en suelo según el tipo de bio-residuo.

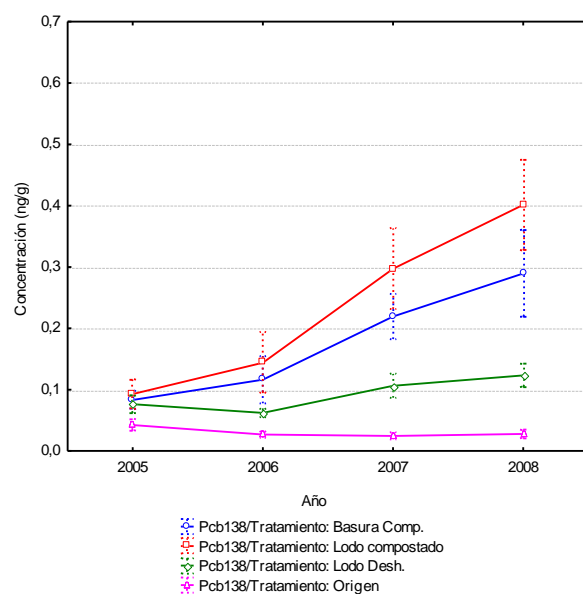


5.5.3.6 Evolución del contenido del PCB 138 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 138 (figura 5.37) en los suelos es mayor para los suelos con el lodo compostado (LC) respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración del PCB 138 en el suelo origen muestra una durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en todos los años para las concentraciones del PCB 138 en los suelos con bio-residuos.

La concentración es máxima para el suelo con el bio-residuo LC seguida de los suelos con BC y LD.

Figura 5.37: Concentración del PCB 138 en suelo según el tipo de bio-residuo.

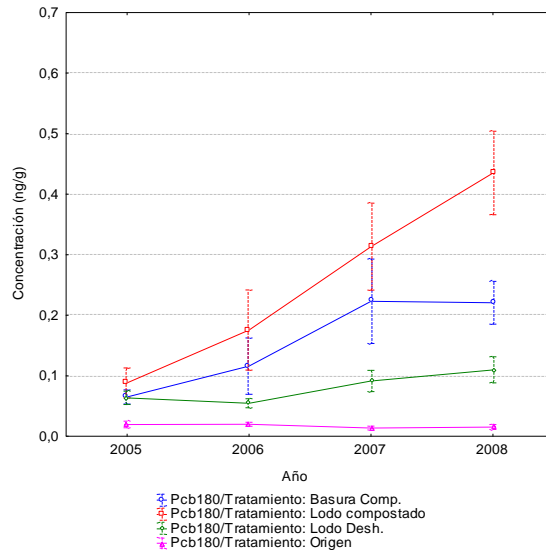


5.5.3.7 Evolución del contenido del PCB 180 en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración del PCB 180 (figura 5.38) en los suelos es mayor para los suelos con el bio-residuo LC respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración del PCB 180 en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en todos los años para las concentraciones del PCB 180 en los suelos con bio-residuos.

La concentración es máxima para el suelo con el lodo compostado (LC) seguida de los suelos con compost de RSU (BC) y lodo deshidratado (LD).

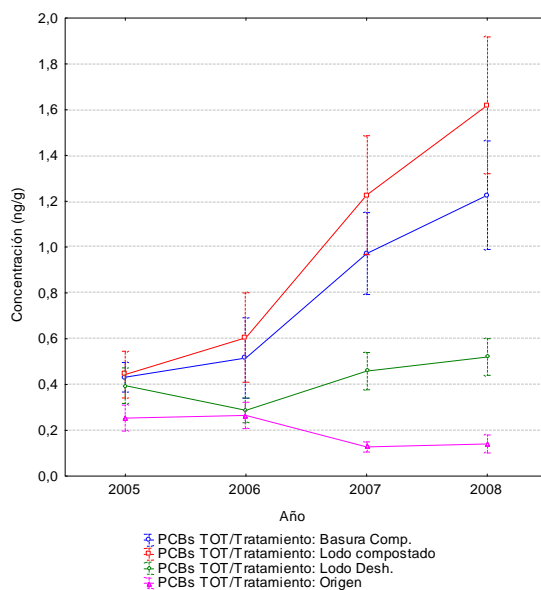
Figura 5.38: Concentración del PCB 180 en suelo según el tipo de bio-residuo.



5.5.3.8 Evolución del contenido de PCBs TOTALES en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La concentración de los PCBs totales (figura 5.39) en los suelos es mayor para los suelos con el bio-residuo LC respecto a la concentración del suelo origen desde el inicio de la experiencia, con una tendencia que indica una ligera acumulación. La concentración de los PCBs totales en el suelo origen muestra una reducción durante los 4 años de la experiencia. Comparando con la concentración en el suelo origen se aprecia un aumento en todos los años para las concentraciones de los PCBs totales en los suelos con BC, LC y LD.

La concentración es máxima para el suelo con lodo compostado (LC) seguida de los suelos con compost de RSU (BC) y lodo deshidratado (LD).

Figura 5.39: Concentración de PCBs Totales en suelo según el tipo de bio-residuo.

Estadísticamente los valores del contenido total de PCBs en los suelos con los bio-residuos BC y LC son significativamente diferentes respecto a los valores obtenidos en los suelos tratados con LD y en los suelos origen. En el último año la concentración del PCB Totales en el suelo con BC no mostró diferencias respecto a los valores en el suelo con LC. La concentración en todos los suelos con bio-residuos fue significativamente diferente a los valores en el suelo origen, al final de la experiencia.

La concentración de PCBs totales en los suelos con BC y LC no mostró diferencias significativas entre los años 2005 y 2006, y entre los años 2007 y 2008, mientras que los valores para los suelos con LD no presentaron diferencias significativas durante los 4 años de la experiencia.

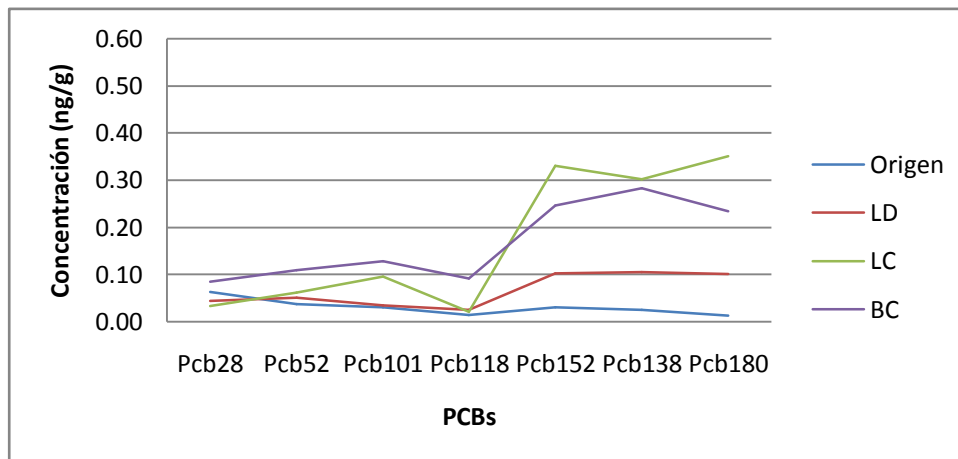
5.5.4 Contenido de PCBs en el suelo por localidad según el tipo de bio-residuo al final de la experimentación.

Las concentraciones de los PCBs en los suelos con bio-residuos se comparan, para cada congénere en el año 2008, frente a la concentración de un suelo origen medio. Se tomaron los valores del último año porque es el que representa la mayor concentración y el que describe más correctamente la posible acumulación de todos los PCBs.

Amayuelas (Campos-Secano)

En este caso, se observa (figura 5.40) un aumento de la concentración de casi todos los congéneres respecto a la concentración del suelo origen. Las concentraciones de los PCBs de los suelos con los bio-residuos BC y LC presentaron el mayor grado de acumulación. Existe una diferencia entre las concentraciones de los PCBs en los suelos con los bio-residuos BC y LC, mientras que las concentraciones máximas para los suelos con BC se obtienen en los congéneres de bajo grado de cloración PCB 28, 52, 101 y 118, para los suelos tratados con LC la concentración es máxima para los congéneres de alto grado de cloración como los PCBs 153, 138 y 180.

Figura 5.40: Concentración de PCBs en Amayuelas según el tipo bio-residuo en el año 2008



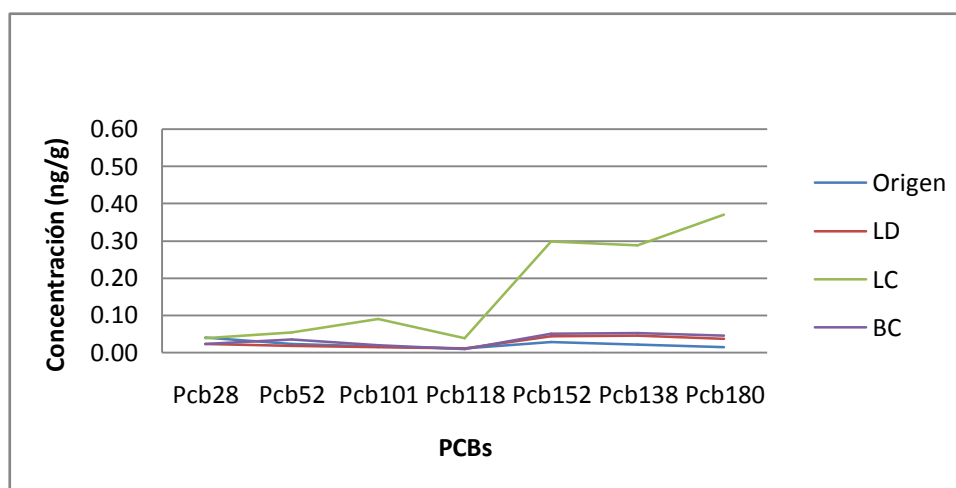
Los congéneres que menos se acumulan son los de menor grado de cloración, como los PCBs 28, 52 101 y 118.

Existen diferencias claras según el tipo de bio-residuo utilizado, mientras que el compost de RSU (BC) posee el mayor incremento en congéneres de bajo grado de cloración, el lodo compostado (LC) posee el mayor incremento en altos clorados. Los bio-residuos BC y LC son los que más PCBs aportan al suelo de la localidad de Amayuelas (Tierra de Campos-Secano), siendo la influencia del lodo deshidratado (LD) algo inferior, pero superior a la muestra origen.

San Cebrián (Campos-Regadío)

La experiencia en San Cebrián de Campos se realizó en los dos primeros años de la experiencia. Exceptuando la concentración de los PCBs en el suelo con lodo compostado (LC), la concentración de los otros suelos con bio-residuos no presentó casi variación respecto a la concentración en el suelo origen (figura 5.41).

Figura 5.41: Concentración de PCBs en el suelo de San Cebrián de Campos según el tipo bio-residuo en el año 2008.



Los congéneres que más se acumulan son los PCBs de alto grado de cloración (PCBs 153, 138 y 180), en este caso son los hexaclorados y heptaclorados que son los que menos volatilidad presentan y por lo tanto mayor persistencia. La concentración de todos los congéneres en el suelo origen es muy similar.

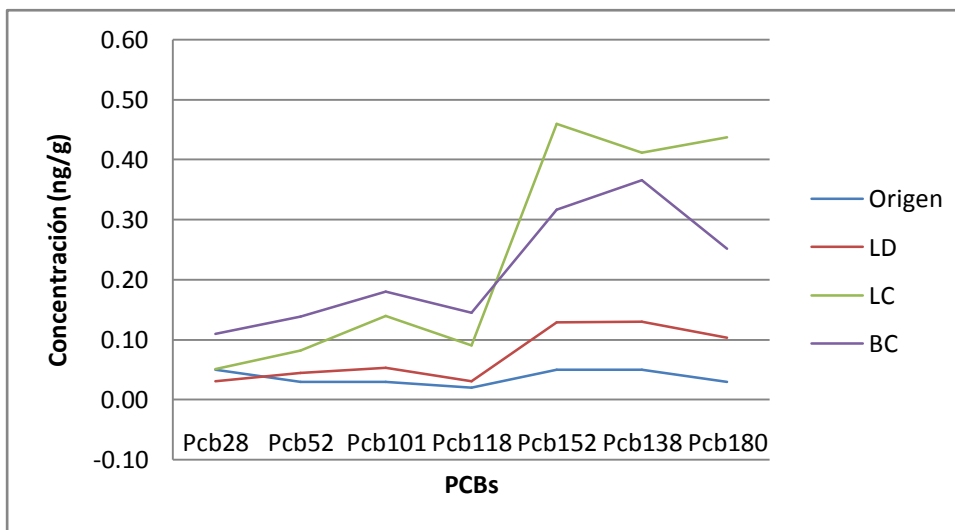
El lodo compostado (LC) posee una mayor proporción de congéneres con alto grado de cloración por lo que el aporte de este lodo en el suelo para estos compuestos debe ser mayor como se representa en la Figura 5.41. La concentración de los suelos

con los bio-residuos BC y LD presenta un comportamiento similar al contenido en el suelo origen, estos dos bio-residuos no tienen ninguna influencia en la acumulación de PCBs en un periodo de 2 años para este suelo.

Villamediana (Cerrato-Secano)

En este caso (Figura 5.42), se observa un aumento de la concentración de casi todos los congéneres respecto a la concentración del suelo origen. Las concentraciones de los PCBs de los suelos con compost de RSU (BC) y lodo compostado (LC) presentaron el mayor grado de acumulación. Existe una diferencia entre las concentraciones de los PCBs en los suelos con los bio-residuos BC y LC, mientras que las concentraciones máximas para los suelos con BC se obtienen en los congéneres de bajo grado de cloración PCB 28, 52, 101 y 118, para los suelos con LC la concentración es máxima para los congéneres de alto grado de cloración como PCB 153, 138 y 180.

Figura 5.42: Concentración de PCBs en el suelos de Villamediana Secano según el tipo bio-residuo en el año 2008.



Los congéneres que menos se acumulan son los de menor grado de cloración, como los PCBs 28, 52 101 y 118.

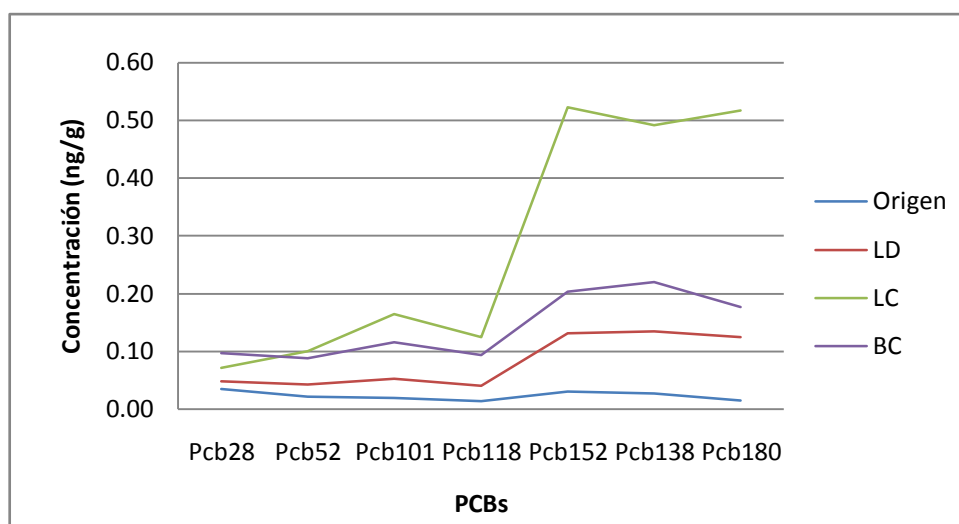
Existen diferencias claras según el tipo de bio-residuo utilizado mientras BC posee el mayor incremento en congéneres de bajo grado de cloración, LC posee el

mayor incremento en altos clorados. Los bio-residuos BC y LC son los que más PCBs aportan al suelo, siendo la influencia del LD algo inferior pero superior a la muestra origen.

Villamediana (Cerrato-Regadío)

En este caso se observa un aumento de la concentración de todos los congéneres respecto a la concentración del suelo origen. Las concentraciones de los PCBs de los suelos con lodo compostado (LC) presentaron el mayor grado de acumulación (Figura 5.43).

Figura 5.43: Concentración de PCBs en el suelo de Villamediana Regadío según el tipo bio-residuo en el año 2008.



Los congéneres que más se acumulan son los de mayor grado de cloración, como los PCBs 153, 138 y 180.

El bio-residuo de compost de lodo (LC) es el que más influye en el contenido de todos los congéneres, tanto de bajo grado cloración como de alto grado de cloración, destacando respecto al resto de bio-residuos.

El orden de influencia en el aporte de PCBs en los suelos por utilización de bio-residuos como fertilizantes es LC>>BC>LD. Todos los suelos con bio-residuos

presentan concentraciones superiores al suelo origen, siendo el aporte de los congéneres de alto grado de cloración mayor.

Un aspecto a reseñar en este apartado es la reducida influencia en el aporte de PCBs por la utilización de compost de RSU (BC) y de lodo deshidratado (LD) respecto al lodo compostado (LC) en los suelos de regadío (figuras 5.41 y 5.43).

5.5.5 Variación porcentual de la composición de PCBs en el suelo con bio-residuo.

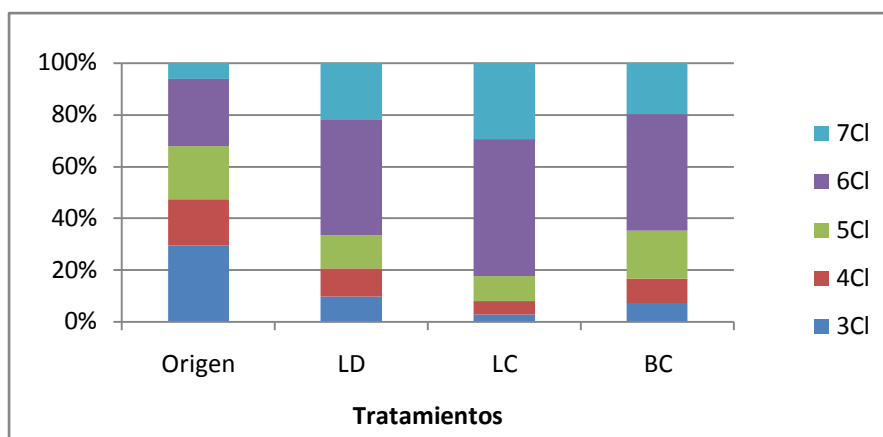
Como se determinó en el apartado 5.3.3 los bio-residuos tienen un perfil diferente respecto al contenido de PCBs, siendo los lodos LD y LC más similares respecto al compost de RSU (BC). Por este motivo se analizará la posible modificación del perfil del suelo original respecto a los suelos donde se han utilizado bio-residuos.

Amayuelas (Tierra de Campos-Secano)

En el suelo localizado en Amayuelas (Figura 5.44) aumenta el porcentaje de congéneres de alto grado de cloración, para todos los tratamientos, como los hexaclorados (PCB 153 y 138) y heptaclorados (PCB 180). Siendo este aumento mayor para el tratamiento con lodo compostado, alcanzando hasta un 82%, seguido de los tratamientos con BC y LD, con un 65% y 67% respectivamente. En el suelo origen la composición de hexa y heptaclorados era de un 32%, por lo que se confirma la influencia de estos materiales en la composición de los PCBs.

Por otro lado los congéneres de bajo grado de cloración experimentan un descenso en su composición porcentual. La mayor reducción se observa para los triclorados (PCB 28) y los tetraclorados (PCB 52), llegando a un porcentaje en el suelo con lodo compostado (LC) de hasta un 8%, mientras que la muestra origen presenta un porcentaje del 48%.

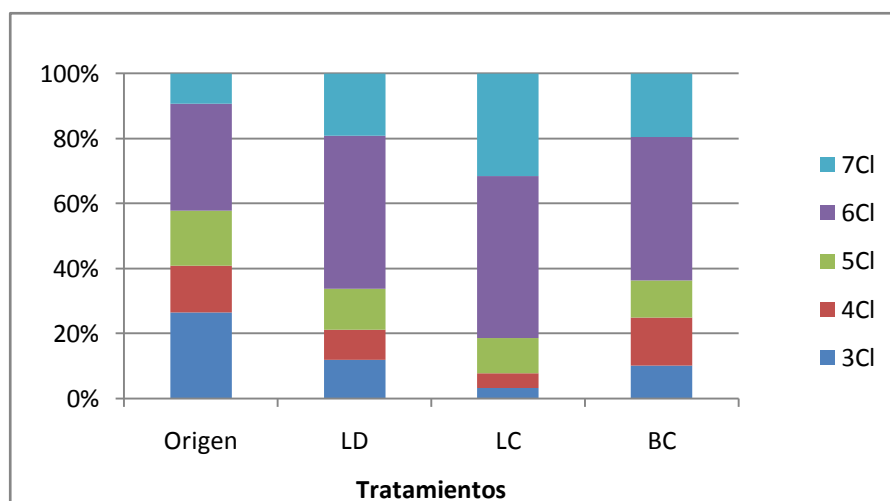
Figura 5.44: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de Amayuelas.



San Cebrián de Campos (Campos-Regadío)

En el suelo de la localidad San Cebrián (Figura 5.45) se aumenta el porcentaje de congéneres de alto grado de cloración, hexaclorados (PCB 153 y 138) y heptaclorados (PCB 180) para todos los suelos con bio-residuos, siendo este aumento mayor en el suelo con lodo compostado, alcanzando hasta un 82% y seguido de los suelos con BC y LD, con un 64% y 66% respectivamente. En el suelo origen la composición de hexa y heptaclorados era de un 42%.

Figura 5.45: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de San Cebrián de Campos



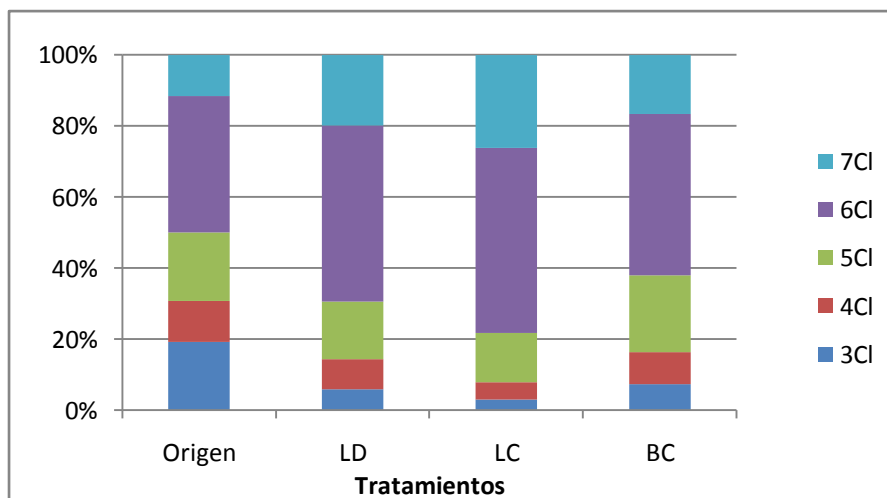
Por otro lado, los congéneres de bajo grado de cloración experimentan un descenso en su composición porcentual. La mayor reducción se observa para los triclorados (PCB 28) y los tetraclorados (PCB 52), llegando a un porcentaje en el suelo con lodo compostado (LC) de hasta un 8%, mientras que la muestra origen presentaba un porcentaje del 40%.

Villamediana (Cerrato-Secano)

En el suelo de la localidad de Villamediana Secano (Figura 5.46) el porcentaje de congéneres de alto grado de cloración se aumenta para todos los suelos con bio-residuos como los hexaclorados (PCB 153 y 138) y heptaclorados (PCB 180). Siendo este aumento mayor para el suelo con lodo compostado (LC), alcanzando hasta un 77%, seguido de los suelos con lodo deshidratado (LD) con un 70% y por último los suelos con compost de RSU (BC) con un 62%. En el suelo origen la composición de hexa y heptaclorados era de un 50%.

Por otro lado, los congéneres de bajo grado de cloración experimentan un descenso en su composición porcentual. La mayor reducción se observa para los triclorados (PCB 28) y los tetraclorados (PCB 52), llegando a un porcentaje en el suelo con lodo compostado (LC) de hasta un 9%, mientras que la muestra origen presenta un porcentaje del 31%.

Figura 5.46: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de Villamediana Secano

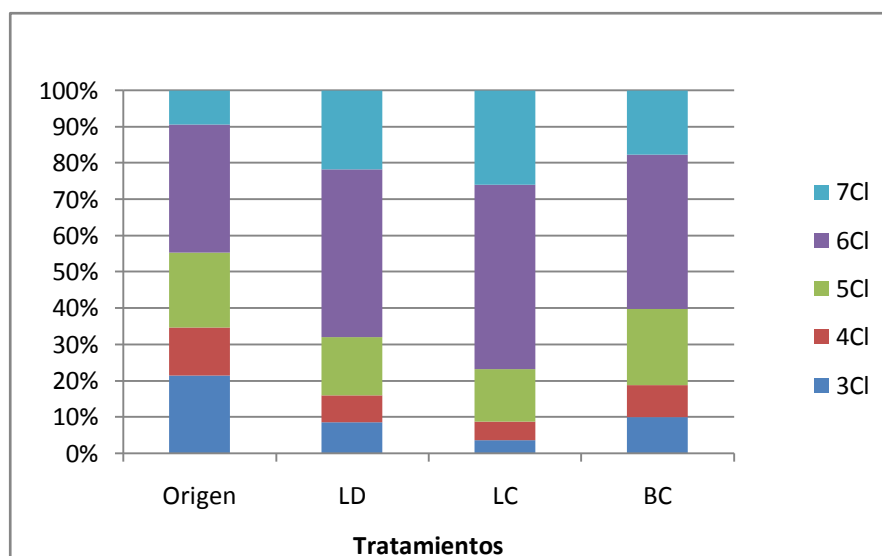


Villamediana (Cerrato-Regadío)

En el suelo de la localidad de Villamediana Regadío (Figura 5.47) el porcentaje de congéneres de alto grado de cloración se aumenta para todos los suelos con bio-residuos como los hexaclorados (PCB 153 y 138) y heptaclorados (PCB 180). Siendo este aumento mayor para el suelo con lodo compostado, alcanzando hasta un 76% y similar para los suelos con los bio-residuos BC y LD, con un 62% y 68% respectivamente. En el suelo origen la composición de hexa y heptaclorados era de un 44%.

Por otro lado, los congéneres de bajo grado de cloración experimentan un descenso en su composición porcentual. La mayor reducción se observa para los triclorados (PCB 28) y los tetraclorados (PCB 52), llegando a un porcentaje en el suelo con lodo compostado (LC) de hasta un 8%, mientras que la muestra origen presenta un porcentaje del 34%.

Figura 5.47: Composición en porcentaje de los diferentes PCBs en la localidad de Villamediana Regadío



Todos los tratamientos han presentado una evolución similar en cuanto al perfil de congéneres que depende exclusivamente del tipo de bio-residuo, siendo similar en las diferentes localidades.

Los tres bio-residuos generan un cambio en el perfil típico del suelo aumentando el contenido de congéneres de alto grado de cloración como son los PCBs 153, 138 y 180. Este resultado, por sí solo, explica la existencia de una acumulación de PCBs que se puede apreciar por la modificación en la composición de los PCBs en el suelo origen.

La reducción de los PCBs de bajo grado de cloración se produce con una intensidad menor en el suelo con compost de RSU (BC), esto es lógico si se observa que el contenido de estos congéneres es elevado en este bio-residuo con respecto a los otros dos bio-residuos.

5.5.6 Relación entre el contenido de metales pesados y materia orgánica respecto al contenido de PCBs en los suelo tratados con bio-residuos.

Los bio-residuos aportan materia orgánica y metales pesados al suelo. Se puede suponer que la variación de estos compuestos en el suelo será similar a la que se genera con los PCBs. Por este motivo, se realiza un estudio de posibles correlaciones que determinan si el efecto de la adición de bio-residuos en el suelo está relacionado para diferentes compuestos.

En primer lugar se comparará la concentración de los metales pesados en los bio-residuos y en el suelo origen (Tabla 5.15).

Tabla 5.15: Concentración de metales pesados y PCBs en el suelo origen y en los bio-residuos

Compuesto	Suelo Origen	LC	BC	LD
Fe (mg/kg)	16494	14683	29142	14722
Zn (mg/kg)	34,92	956,21	671,86	1340,87
Mn (mg/kg)	391,36	312,86	349,95	372,26
Cu (mg/kg)	14,08	261,18	249,53	155,63
Ni (mg/kg)	31,90	72,80	50,00	170,50
Cr (mg/kg)	8,52	925,59	34,40	69,50
Pb (mg/kg)	12,04	119,49	106,44	104,40
Cd (mg/kg)	0,084	1,72	0,61	0,64
PCBs (ng/g)	0,205	67,88	73,02	48,57

Las diferencias más importantes entre el contenido en el bio-residuo y en el suelo origen son máximas para el caso de los PCBs, seguido por el contenido en cromo para el lodo compostado (LC) y por el contenido en cinc para todos los bio-residuos, por el contrario, el contenido en hierro y manganeso es similar en los suelos y en los bio-residuos, por lo que es de esperar que no se genere un aumento de la concentración para dichos metales en los suelos donde se utilicen estos bio-residuos.

En la Tabla 5.16, se observa que prácticamente todos los elementos analizados se relacionan positiva o negativamente con los PCBs a excepción del contenido en hierro. El nivel de correlación entre el contenido de los congéneres de PCBs respecto a los metales pesados demuestra que su origen es similar, es decir, su contenido en estos suelos procede de la utilización de bio-residuos como fertilizantes.

Tabla 5.16: Matriz de correlación entre el contenido de PCBs respecto al contenido de materia orgánica y de metales pesados para los suelos tratados con bio-residuos.

Variable	Pcb28	Pcb52	Pcb101	Pcb118	Pcb153	Pcb138	Pcb180	PCBs TOT
MO	0,0965	0,163	0,2518	0,3185	0,2776	0,2917	0,2455	0,2772
(materia orgánica)	p=0,077	p=0,003	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000
Fe	-0,0496	0,006	0,0163	-0,0025	0,0186	0,0103	0,0337	0,0145
	p=0,365	p=0,913	p=0,766	p=0,963	p=0,735	p=0,850	p=0,538	p=0,791
Zn	0,1475	0,3231	0,487	0,4353	0,5486	0,5425	0,5538	0,5383
	p=0,007	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000
Mn	-0,0119	-0,2163	-0,1703	-0,0853	-0,1319	-0,146	-0,1254	-0,1439
	p=0,828	p=0,000	p=0,002	p=0,119	p=0,016	p=0,007	p=0,021	p=0,008
Cu	0,2817	0,4107	0,5008	0,5151	0,4818	0,4944	0,4487	0,5026
	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000
Ni	-0,1591	-0,164	-0,2377	-0,2514	-0,2427	-0,2516	-0,2133	-0,2476
	p=0,003	p=0,003	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000
Cr	0,1424	0,2709	0,4319	0,3379	0,5767	0,5447	0,5989	0,542
	p=0,009	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000
Pb	-0,0278	0,074	0,1664	0,2162	0,1934	0,2075	0,1691	0,1845
	p=0,612	p=0,176	p=0,002	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,002	p=0,001
Cd	-0,0943	0,0324	0,2142	0,2331	0,2993	0,3106	0,3457	0,2822
	p=0,084	p=0,554	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,000

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=112$)

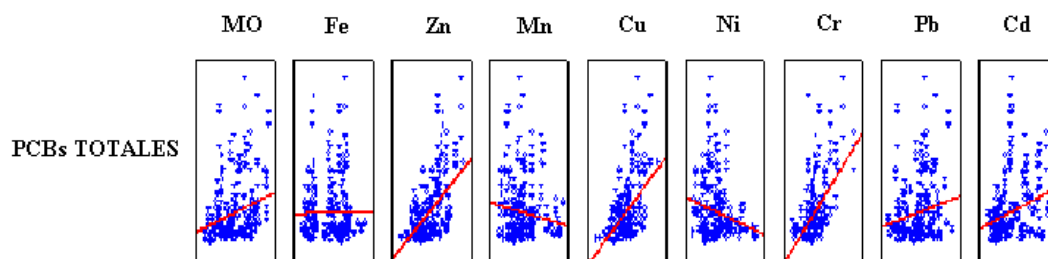
Los suelos donde se realiza esta experiencia poseen pH básico, un elevado contenido de carbonato y son arcillosos, parámetros que favorecen la persistencia de los metales pesados. Exceptuando en los casos del níquel y manganeso, que por su solubilidad en agua presentarán una relativa movilidad.

Únicamente se identificarán como relaciones significativas aquellas que representen un p-valor $< 0,05$ y con un nivel de correlación aproximadamente mayor del 0,50 para más de 5 congéneres, así como, para el contenido de PCBs totales.

Según las premisas anteriores se observa una relación positiva entre el contenido de PCBs respecto al contenido de los metales cinc, cobre y cromo. Hay que reseñar que la materia orgánica aunque si posee una relación significativa respecto a casi todos los congéneres el coeficiente de correlación identifica una muy ligera relación con valores comprendidos entre 0,19 y 0,30.

Como se puede observar en la Figura 5.48 que representa la matriz de correlación, los metales que presentan el mayor valor positivo de correlación respecto al contenido de PCBs totales en los suelos con bio-residuos fueron para el contenido de los metales cinc, cobre y cromo.

Figura 5.48: Matriz de correlación entre los PCBs totales respecto a la materia orgánica y metales pesados.



El análisis de correlación individual para cada bio-residuo, determinó que el contenido en materia orgánica se relaciona ligeramente con el contenido de PCBs únicamente para el lodo deshidratado (LD) con un intervalo de valores entre 0,29 y 0,44. Respecto a las posibles relaciones entre el contenido de los metales pesados, para

el compost de RSU (BC), el contenido en cobre y en cinc presentan cierta relación según las premisas indicadas anteriormente, para el compost de lodos (LC) el contenido en cromo y en cinc, y por último para el lodo deshidratado (LD) no existe una clara relación con el contenido de ninguno de los metales.

Examinando la concentración de los metales cinc, cobre, plomo y cromo al final de la experiencia en el año 2008 respecto a la concentración media del suelo origen este aumento es muy inferior al que se produce en la concentración de PCBs (tabla 5.17).

Tabla 5.17: Concentraciones de metales en los suelos tratados y suelo origen (ppm)

Concentración en suelos origen y en suelos con bio-residuos				
Metales	Origen	BC	LC	LD
Cinc	37,62	47,90	52,41	42,28
Cobre	13,54	18,13	17,88	14,56
Plomo	12,03	10,72	18,05	9,56
Cromo	8,59	14,38	14,97	13,98

El factor medio de acumulación para el contenido de estos metales es de 1,25, siendo el mínimo de 1,0 para el cobre en suelo tratado con lodo deshidratado (LD) y el máximo 2,1 para el cromo en suelos tratado con lodo compostado (LC). Mientras que, el factor de acumulación para el contenido de PCBs en suelos tratados con bio-residuos fue de 8 para los suelos tratados con LC, de 6 para los suelos tratados con BC y de 2,5 para los suelos tratados con LD.

Este factor es utilizado en diversas publicaciones para determinar el incremento de la concentración en metales pesados y en contaminantes orgánicos (McLachlan *et al.* 1994, Eljarrat *et al.*, 1997, Rideout y Teschke, 2004), como se puede observar este dato no es relevante para determinar cómo estos compuestos se acumulan en los suelos donde se utilicen bio-residuos como fertilizantes o enmendantes agrícolas.

Por este motivo en el apartado siguiente se determinará la relación entre la cantidad real aportado por cada bio-residuo respecto a la cantidad teórica para los diferentes metales pesados y PCBs.

5.6 ESTIMACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LOS BIO-RESIDUOS EN LA CONCENTRACIÓN DE PCBs DEL SUELO.

La concentración de PCBs en los suelos con bio-residuos determinada experimentalmente se compara con la concentración teórica aportada por cada bio-residuo en cada suelo. La experiencia desarrollada en este trabajo se basa en la adición en condiciones agronómicas de los bio-residuos utilizados como fertilizantes. Las cantidades adicionadas de cada bio-residuo dependen de las necesidades de cada cultivo (secano o regadío) y del tipo de bio-residuo. Valorando la concentración real frente a la concentración teórica pretendemos determinar los bio-residuos que aportan más PCBs en los diferentes suelos.

La concentración de PCBs en el suelo después de la aplicación de los bio-residuos se calcula con la siguiente ecuación (Eljarrat *et al.*, 1997):

$$C_{suelo(t+1)} = C_{suelo(t)} + \frac{C_{bio-residuo(t)} \times R_y}{A \times D \times S_z \times CF}$$

$C_{suelo(t)}$ concentración en el suelo en el año t
 $C_{bio-residuo}$ concentración en el bio-residuo en el año t
 R_y cantidad de bio-residuo aplicada en base seca (kg)
 S_z profundidad de suelo
 A área del suelo
 D densidad del suelo (kg/cm^3)
 CF factor de conversión (cm^2/ha)

En los suelos agrícolas de esta experiencia se practican labores agrícolas de mínimo laboreo o siembra directa, la profundidad de suelo que mueven estas prácticas agrícolas es reducida por lo que se estableció el valor de 0,05 m para el parámetro S_z (profundidad del suelo). La densidad de $1350 \text{ kg}/\text{m}^3$ corresponde con suelos de composición arcillosa. Con estos datos se calculó la masa total de suelo en una parcela de 96 m^2 siendo de 6350 kg.

Otro dato que se debe tener en cuenta es la humedad de los bio-residuos. La cantidad que se aplica de cada bio-residuo es en base húmeda debiendo de corregirla para determinar la cantidad total de bio-residuo en base seca (Tabla 5.18).

Tabla 5.18: Humedad en los bio-residuos por año.

Humedad	2004	2005	2006	2007
LC	24%	7%	30%	51%
LD	7%	19%	36%	28%
BC	35%	17%	32%	32%

El procedimiento habitual en un estudio de comparación es la aplicación de cantidades similares de los productos o reactivos. En este estudio la aplicación de bio-residuos simulando las condiciones reales obliga a utilizar cantidades diferentes de los mismos, siendo el factor limitante la cantidad de nitrógeno necesaria para cada cultivo, variando dependiendo del contenido de nitrógeno de cada bio-residuo y del tipo de cultivo (secano o regadío). Por este motivo se determina el porcentaje de masa aplicado para cada bio-residuo por parcela, estimando la relación de las cantidades añadidas respecto a la masa total de suelo en cada parcela (Tabla 5.19).

Tabla 5.19: Porcentaje de cantidades máxicas de bio-residuos respecto a la masa total del suelo (parcela).

TIPO	Bio-residuo	kg	2004	2005	2006	2007	Promedio	TOTAL
Secano	Lodo compostado (LC)	60	0,72%	0,88%	0,66%	0,46%	0,68%	2,7%
	Lodo deshidratado (LD)	20	0,29%	0,26%	0,20%	0,23%	0,24%	1,0%
	Compost de RSU (BC)	65	0,67%	0,85%	0,69%	0,70%	0,73%	2,9%
Regadío	Lodo compostado (LC)	99	1,18%	1,45%	1,09%	0,76%	1,12%	4,5%
	Lodo deshidratado (LD)	34	0,50%	0,43%	0,34%	0,39%	0,41%	1,7%
	Compost de RSU (BC)	109	1,12%	1,42%	1,16%	1,17%	1,22%	4,9%

Como se puede observar las cantidades añadidas de cada bio-residuo son muy pequeñas respecto a la masa total del suelo, siendo el valor mínimo de 0,20% para LD

en el año 2006 y el valor máximo de 1,45% para LC en el año 2005. El total de las cantidades añadidas en los cuatro años es prácticamente el doble en regadío, además las cantidades aportadas por BC y LC son más elevadas que las aportadas por el bio-residuo LD. Al final de la experiencia se ha aportado al suelo entre un 1,0% para LD en seco y un 4,9% para BC en regadío.

La concentración de PCBs totales ($\sum PCBs^7$) varía en función del tipo de bio-residuo y del año. En la Tabla 5.20 se indica la cantidad de PCBs totales aportada por cada bio-residuo en la masa total del suelo de cada parcela por año.

Tabla 5.20: Cantidad estimada de PCBs aportada por cada bio-residuo en cada parcela por año (ng PCBs/g suelo/año)

TIPO	Bio-residuo	2004	2005	2006	2007	TOTALES
Secano	LC	0,62	0,93	0,25	0,19	1,99
	LD	0,17	0,14	0,08	0,09	0,48
	BC	0,79	0,81	0,24	0,30	2,14
Regadío	LC	1,02	1,53	0,41	0,32	3,28
	LD	0,29	0,24	0,13	0,16	0,82
	BC	1,33	1,36	0,40	0,51	3,59

La cantidad de PCBs aplicada en los dos primeros años de la experiencia (2004-2005) es superior a la aplicada en los dos últimos años (2006-2007), también se observa que en regadío las cantidades estimadas son superiores a las de seco (las necesidades de nitrógeno en el cultivo de regadío son el doble que en seco). Las cantidades totales aportadas por el lodo deshidratado (LD) son inferiores (0,48 ng/g en seco y 0,82 ng/g en regadío) a las del lodo compostado (LC) (1,99 ng/g en seco y 3,28 ng/g en regadío) y a las del compost de residuos urbanos sólidos (BC) (2,14 ng/g en seco y 3,59 ng/g en regadío). Según estos datos, los suelos con compost de RSU (BC) deberían de aumentar más su contenido de PCBs, seguido de los suelos con lodo EDAR compostado (LC) y finalmente los suelos con lodo deshidratado, aunque la cantidad teórica de PCBs es muy similar entre LC y BC, siendo la cantidad aportada por LD muy inferior.

Mediante la ecuación anteriormente descrita se estimó la concentración total de PCBs en el suelo en el último año de la experiencia (2008) (Tabla 5.21). La

concentración obtenida en el año 2008 para cada tratamiento corresponde con la concentración teórica que debería existir en cada suelo debido a la adición de los bio-residuos. Como la experiencia con el suelo de San Cebrián fue desarrollada en los dos primeros años (2005-2006) se realizó la comparación con la concentración teórica del año 2006.

Tabla 5.21: Estimación de la contribución de los bio-residuos en la concentración de PCBs del suelo.

Suelos	Bio-residuo	2005*	2006*	2007*	2008*(1)	Real 2008*(2)	Relación (2)/(1) *100
As	LC	0,83	1,76	2,01	2,20	1,19	54%
	LD	0,38	0,53	0,60	0,70	0,46	66%
	BC	1,00	1,82	2,05	2,36	1,18	50%
Vs	LC	0,79	1,71	1,96	2,16	1,67	77%
	LD	0,34	0,48	0,56	0,65	0,52	80%
	BC	0,96	1,77	2,01	2,31	1,51	65%
Sc	LC	1,17	2,70			1,17	43%
	LD	0,44	0,68			0,19	28%
	BC	1,48	2,84			0,23	8%
Vr	LC	1,29	2,81	3,23	3,55	1,99	56%
	LD	0,56	0,80	0,93	1,09	0,58	53%
	BC	1,59	2,95	3,35	3,86	0,97	25%

(*) Concentraciones de PCBs totales (Σ PCBs⁷) en ng/g

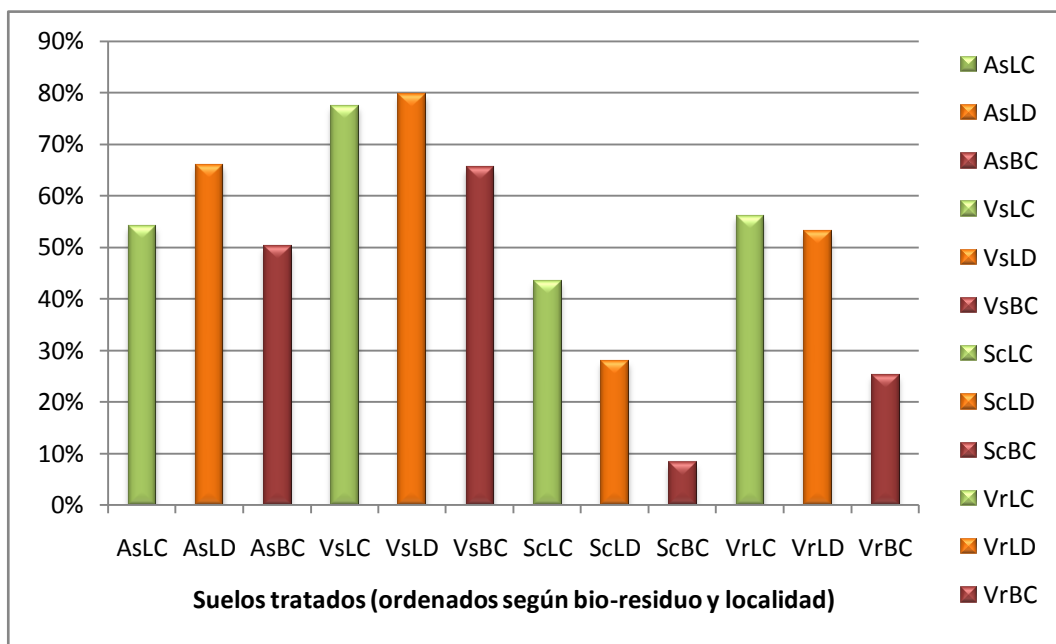
Cuando la relación entre el contenido de PCBs totales analizado en el suelo (2) entre el valor estimado a partir del contenido teórico adicionado por la utilización de bio-residuos en los suelos (1) tiene el valor de 0% indicará que la concentración real de PCBs no se corresponde con la concentración teórica estimada, mientras que el valor de 100% indicará que la concentración real es idéntica a la concentración teórica.

Evaluando la concentración real de PCBs totales respecto a la concentración teórica se obtuvo que el promedio del aporte del contenido de PCBs máximo se debe al lodo compostado (LC) con un 58%, seguido del lodo deshidratado (LD) con un 57% y finalmente al compost de RSU (BC) con un 37%.

Dependiendo del tipo de suelo estas relaciones son superiores en los suelos de secano que en regadío con el siguiente orden por localidades (Villamediana secano

(Cerrato-Secano) > Amayuelas (Tierra de Campos-Secano) > Villamediana regadío (Cerrato-Regadío) > San Cebrián de Campos (Tierra de Campos-Secano). El valor mínimo se encontró en los suelos de San Cebrián de Campos con compost de RSU (BC) con un valor del 8%, seguido por el valor determinado en el suelo de Villamediana-Regadío con compost de RSU (25%), mientras que en los suelos de Villamediana-Secano con lodo deshidratado (LD) se obtuvo el valor máximo de un 80% (Figura 5.49).

Figura 5.49: Porcentaje de similitud de la concentración de PCBs totales Teórica/Real



Otro dato importante a evaluar es la relación existente entre la cantidad de metal pesado añadido al suelo determinada experimentalmente entre la teórica. Con este valor observaremos cómo se comporta cada sustancia en función del suelo y de la matriz que lo contiene (tabla 5.22).

Tabla 5.22: Relación entre el contenido de metales pesados calculado experimentalmente y teóricamente.

	Cromo		Cinc		Plomo		Cobre	
	Secano	Regadío	Secano	Regadío	Secano	Regadío	Secano	Regadío
Lodo Compostado (LC)	53%	35%	84%	67%	99%	87%	87%	71%
Lodo Deshidratado (LD)	103%	98%	83%	70%	107%	102%	97%	90%
Compost de RSU (BC)	111%	104%	82%	66%	96%	85%	87%	70%

La recuperación menor se produce con el cromo para el bio-residuo LC en tierras de secano (53%) y de regadío (35%), se debe comentar que este bio-residuo contenía el máximo de concentración de cromo. A excepción del cromo en los suelos tratados con lodo compostado (LC), el resto de valores de metales se aproximan a la concentración teórica aportada por cada bio-residuo. El valor medio máximo se obtuvo para el lodo deshidratado (94%), seguido del compost de RSU (88%) y por último el lodo compostado (83%), no existe relación con respecto a lo obtenido en los PCBs. Respecto al aporte en los suelos dependiendo del tipo de cultivo en secano se obtuvo un valor de 95% y en regadío de 84%, al igual que ocurre con los PCBs la recuperación menor se obtuvo en los suelos de regadío.

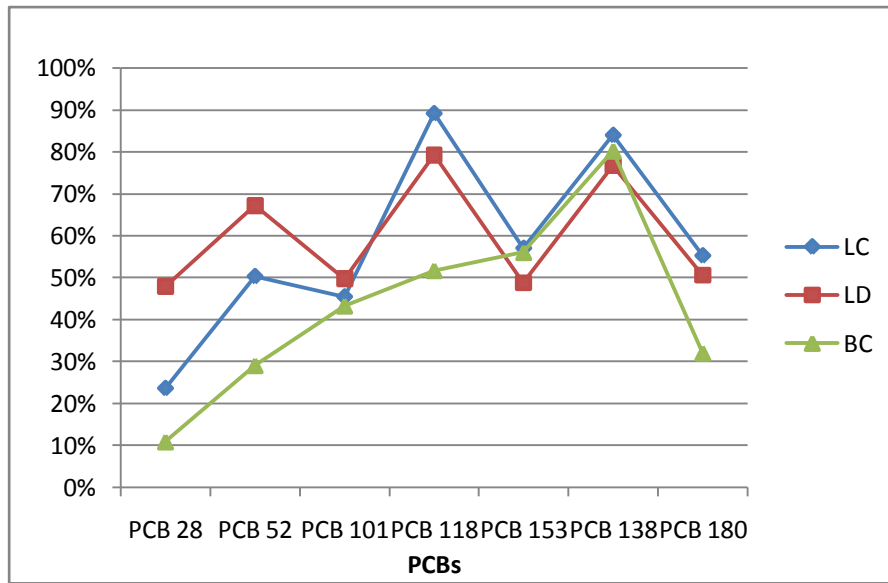
5.6.1 Estimación de la contribución de cada congénere en la acumulación de PCBs en los suelos agrícolas.

En este apartado se evalúa la relación entre la concentración real (en el año 2008) de cada congénere respecto a la concentración teórica calculada. Determinando cómo se comporta cada congénere según el tipo de bio-residuo, la localidad y el tipo de cultivo.

5.6.1.1 Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el tipo de bio-residuo.

La eficacia con la que cada bio-residuo aporta PCBs al suelo es diferente (figura 5.50). El lodo deshidratado (LD) es el que más eficazmente influye en el contenido de PCBs en el suelo, seguido del lodo compostado (LC) y finalmente el compost de RSU (BC). Los PCBs aportados por LD y LC tendrán una persistencia en el suelo muy similar, a excepción de los congéneres de bajo grado de cloración (PCBs 28 y 52) que se retendrán menos para el lodo compostado (LC). Los PCBs que se aportan con el bio-residuo BC tienen un comportamiento exponencial dependiendo del grado de cloración, es decir, aquellos PCBs con menor capacidad de volatilizarse y mayor capacidad de adsorción en la materia orgánica tendrán una mayor persistencia en el suelo (PCBs 153, 138 y 180).

Figura 5.50: Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el bio-residuo.



Estos resultados pueden deberse al estado de agregación de cada material, siendo como se ha mencionado anteriormente mayor para el lodo deshidratado (LD), seguido del lodo compostado (LC) y finalmente del compost de RSU (BC).

El congénere con mayor persistencia en el suelo es el PCB 118 con un 90% para los suelos tratados con lodo compostado y el congénere con menor persistencia se determinó para el PCB 28 en los suelos tratados con compost de RSU con un valor del 10%. En el lodo deshidratado (LD) el congénere con mayor persistencia es el PCB 118 (79%) y el de menor persistencia es el PCB 28 (48%), en el lodo compostado (LC) el congénere con mayor persistencia es el PCB 118 (89%) y el de menor persistencia es el PCB 28 (24%) y en el compost de RSU (BC) el congénere con mayor persistencia es el PCB 138 (80%) y el de menor persistencia es el PCB 28 (11%).

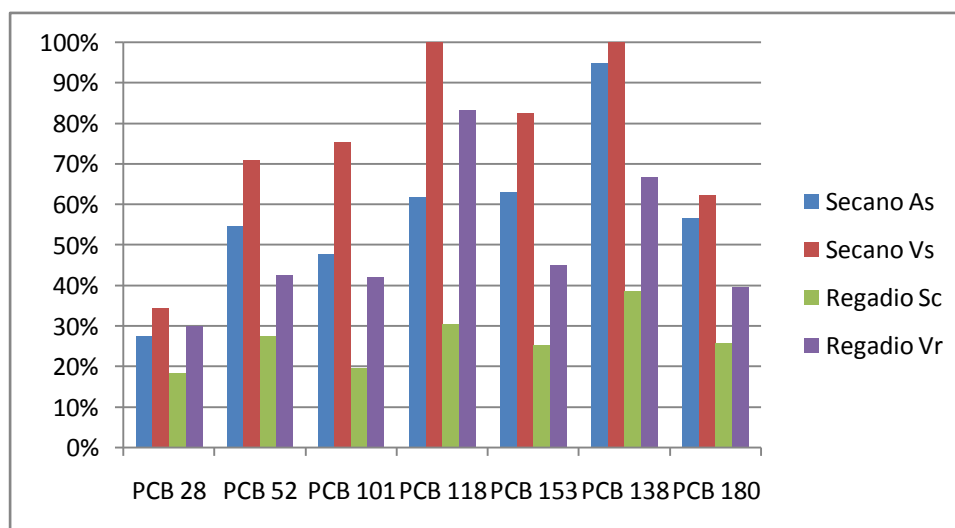
Los mecanismos más importantes de eliminación de PCBs en suelos incluyen la volatilización y procesos de transporte físico. La alta eliminación de los congéneres de bajo grado de cloración coincide con los resultados obtenidos por Wilson *et al.*, (1997), que tras la aplicación de lodos EDAR en un suelo agrícola observó que las concentraciones de PCBs en el suelo se redujeron aproximadamente al 60% de la concentración de fondo, 16 días después de la aplicación de los lodos.

Koblyzková *et al.*, (2009), determinó que la pérdida de PCBs a la atmósfera desde el suelo era mucho mayor para suelos con bajo contenido de carbono, siendo mayor cuanto más elevado era el contenido de PCBs. La pérdida de congéneres de bajo grado de cloración fue superior comparando con los congéneres de alto grado de cloración. Es decir, los valores de flujo de los PCBs hacia a la atmósfera desde el suelo están fuertemente correlacionados con las propiedades físico-químicas de estos compuestos.

5.6.1.2 Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según la localidad.

Respecto a la influencia de la localidad se observa en la figura 5.51 que en los suelos de la localidad de Villamediana Secano (Cerrato-Secano) se tienen los mayores porcentajes, es decir el contenido real de la muestra es más similar al contenido teórico calculado, la siguiente localidad es Amayuelas (Tierra de Campos-Secano) para casi todos los congéneres exceptuando el PCB 118 que se recupera en mayor cantidad en la localidad de Villamediana (Cerrato-Regadío).

Figura 5.51: Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según la localidad.



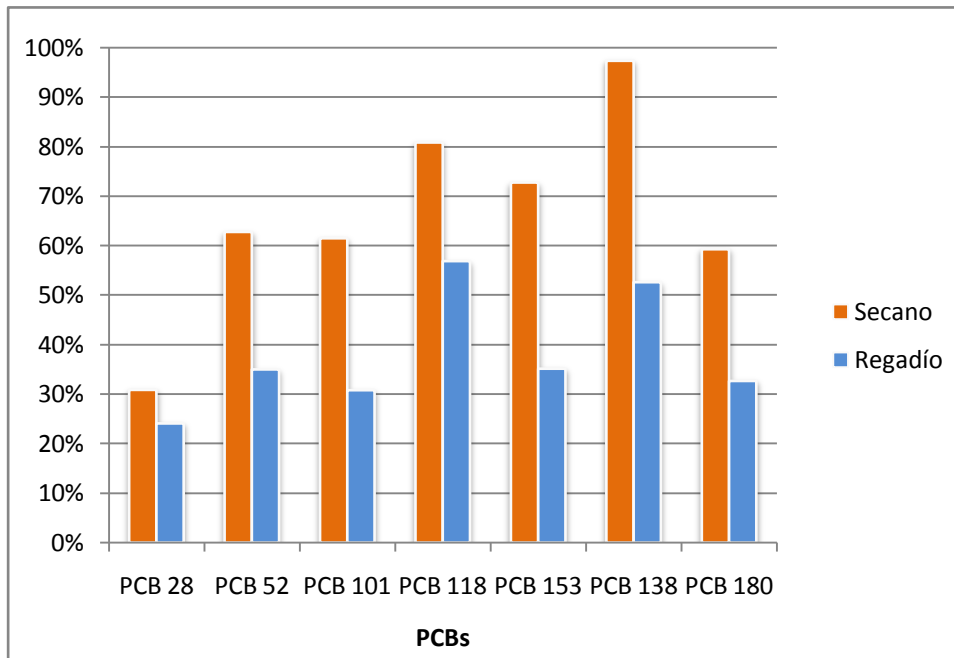
Los congéneres de menor grado de cloración poseen una menor persistencia en el suelo, siendo los congéneres que más persisten el PCB 118 y el PCB 138.

5.6.1.3 Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el tipo de cultivo (Secano o Regadío).

Respecto al tipo de cultivo, se puede observar en la figura 5.52 que la persistencia es mayor en los suelos de secano. Este resultado es muy significativo teniendo en cuenta que las cantidades adicionadas de bio-residuos son mayores en los suelos de regadío que en secano.

Como anteriormente se ha comentado el tipo de cultivo es influyente en el contenido de PCBs, en las capas superficiales del suelo. Es de destacar que el efecto dependiendo del tipo de cultivo sobre el contenido en suelo del PCB 28 es muy similar para ambos casos, la mayor volatilidad y solubilidad en agua de este compuesto hace que su concentración aun en tierras de secano sea suficiente para que desaparezca de las capas superficiales. Mientras que el resto de congéneres tienen un contenido más elevado en tierras de secano que en regadío, debido a su mayor persistencia.

Figura 5.52: Estimación de la contribución en el aporte de cada congénere en los suelos según el tipo de cultivo (Secano o Regadío).



Bi (2002), determinó que la máxima concentración de PCBs se encontraba en la capa superficial del suelo, decreciendo con la profundidad de muestreo. La composición de los PCBs varió con la profundidad, detectando concentraciones de los congéneres

menos clorados en todas las profundidades, mientras que concentraciones de congéneres de alto grado de cloración no fueron detectadas en las capas más profundas. Por lo que los PCBs con mayor capacidad de adsorción, como son los PCBs de alto grado de cloración, tienen una mayor persistencia en las capas superiores de un suelo.

En resumen, es posible determinar que el destino medioambiental y el comportamiento de los diferentes PCBs están fuertemente influenciados por sus propiedades físico-químicas; particularmente por su volatilidad, solubilidad acuosa y capacidad de adsorción. Especialmente, los congéneres de bajo grado de cloración tales como el PCB 28 y 52 poseen menor presión de vapor y mayor solubilidad en agua que los PCBs con mayor grado de cloración como los PCBs 138 y 180. Tales diferencias ejercen un profundo efecto en la persistencia de los congéneres individuales y su partición entre diferentes compartimentos medioambientales.

5.6.2 Extrapolación del contenido de PCBs en el suelo hasta el año 2017.

Mediante los valores de los PCBs totales en los bio-residuos se estimó que la ecuación matemática que más se ajustaba a los datos experimentales era del tipo $y = ax^b$, donde x corresponde a los años de duración de la experiencia. Se realiza una estimación de la concentración de los PCBs hasta el año 2017, es decir 10 años después de la finalización de esta experiencia.

En la Tabla 5.23 se detallan los parámetros utilizados en la ecuación anterior, así como el coeficiente de correlación respecto a los valores experimentales de la concentración total de PCBs en los diferentes bio-residuos. Uno de los factores que influyen en el valor del coeficiente de correlación es la utilización de escasos datos para la determinación de la ecuación.

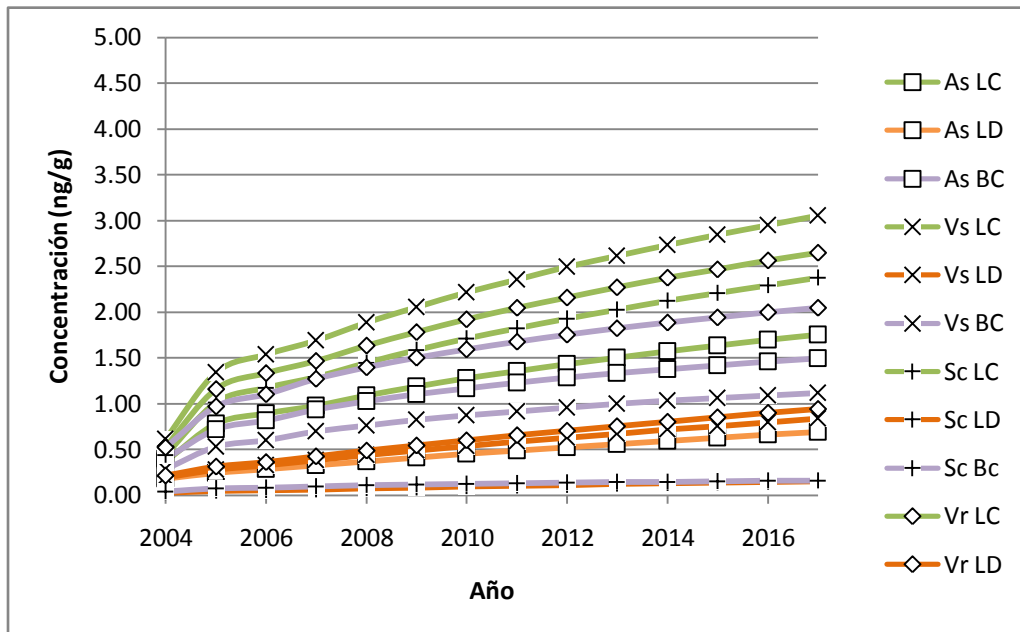
Tabla 5.23: Parámetros de la ecuación que simula la concentración de PCBs en bio-residuos.

Bio-residuo	a	b	R ²
LC	102,6	-0,64	0,57
LD	60,37	-0,29	0,72
BC	128,7	-0,87	0,77

Debemos tener en cuenta que esta simulación es una mera aproximación debido a la reducida cantidad de datos experimentales y a la no existencia de publicaciones sobre modelos matemáticos que evalúen el contenido de PCBs en suelos por utilización de bio-residuos como fertilizantes.

La Figura 5.53 representa la variación de la concentración de los PCBs totales en los suelos por la utilización de bio-residuos como fertilizantes orgánicos. La variación depende del tipo de suelo y del bio-residuo aplicado. La máxima concentración se obtiene con el lodo compostado (LC) seguido del compost de RSU (BC) y finalmente del lodo deshidratado (LD). No existe una tendencia clara dependiendo del suelo, aunque si se puede observar que en el suelo de San Cebrián de Campos se producen los incrementos menores.

Figura 5.53: Simulación de la variación del contenido de PCBs totales en suelos por la utilización de bio-residuos como fertilizantes.



El RD 9/2005, de 14 de enero, sobre suelos potencialmente contaminados establece que “Un suelo será declarado como contaminado cuando se determinen riesgos inaceptables para la salud humana o para los ecosistemas debido a la presencia de alguna sustancia”. En su anexo V “Listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de la salud humana en función del uso del suelo” establece el

nivel genérico de referencia para el contenido de PCBs el valor de 80 ng/g para un uso del suelo urbano y 10 ng/g para otros usos. Si los niveles detectados en los suelos son superiores a 100 veces el nivel de genérico de referencia (NGR) correspondiente puede considerar que el suelo en cuestión está contaminado y se debe actuar sobre el mismo.

Extrapolando los datos obtenidos en la Figura 5.53 para el bio-residuo LC en el suelo de Villamediana seco, en el año 2065, se alcanzaría el nivel genérico de referencia de 10 ng/g para un uso del suelo diferente al industrial o urbano, siendo este valor el más restrictivo. Según el RD 9/2005 se considera suelo contaminado cuando el valor de PCBs sobrepase la concentración de 1000 ng/g, se puede afirmar que la aplicación de bio-residuos como fertilizantes orgánicos en condiciones agronómicas nunca alcanzará este valor.

Siendo más restrictivos, el valor medio de concentración de PCBs de un suelo es de 5 ng/g (Meijer *et al.*, 2003), este valor se alcanzaría en el año 2027 dado el bajo nivel de concentración de PCBs de los suelos utilizados en este estudio.

Por tanto, la utilización de bio-residuos como fertilizantes orgánicos respecto al contenido de PCBs no supone ningún tipo de riesgo para la salud humana.



6. CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

- ✓ El contenido en PCBs de los bio-residuos, utilizados en esta experiencia, fue menor de 800 ng/g, límite de concentración recomendado en el documento de la Unión Europea “*EC Working Document on Sludge, 3rd Draft*” (CEE, 2000).
- ✓ El contenido de PCBs de los bio-residuos fue muy similar al obtenido por otros autores para lodos EDAR como composts de RSU en años recientes.
- ✓ El perfil del contenido de los congéneres de PCBs confirmó la existencia de un origen diferente entre los lodos y el compost de RSU. Siendo la composición de los PCBs en los lodos EDAR mayoritaria en congéneres de alto grado de cloración y en el compost de RSU mayoritaria en congéneres de bajo grado de cloración.
- ✓ En los bio-residuos existe una clara asociación entre el contenido de PCBs y el contenido de materia orgánica.

- ✓ Los suelos agrícolas utilizados en este trabajo muestran un contenido de PCBs muy bajo, comparable a valores de contaminación de fondo de estos contaminantes determinados por otros autores. Este resultado confirma la baja influencia de fuentes contaminantes de PCBs en las zonas donde se localizan estos suelos.
- ✓ El perfil del contenido de los congéneres de PCBs en los suelos sin bio-residuo presenta un elevado contenido de PCBs de bajo grado de cloración. Es decir, su composición se debe a una deposición ambiental influenciada por los PCBs más volátiles, y por lo tanto mayor capacidad de traslado a largas distancias desde su foco de emisión u origen.
- ✓ La relación entre el contenido de materia orgánica y los PCBs en los suelos agrícolas es muy leve, debido fundamentalmente al bajo contenido de materia orgánica de estos suelos.

- ✓ La utilización de bio-residuos como fertilizantes, en condiciones reales, aumenta el contenido de PCBs de los suelos agrícolas. El factor de acumulación de los PCBs en los suelos con bio-residuos respecto a los suelos sin bio-residuos fue mayor con el lodo EDAR compostado con un incremento medio de 8 veces el contenido de concentración inicial, seguido por el compost de RSU con un incremento medio de 6 veces el

contenido de concentración inicial y por último del lodo deshidratado con un incremento medio de 2,5 veces el contenido inicial.

✓ Aunque el bio-residuo que teóricamente aporta mayor contenido de PCBs al suelo es el compost de RSU, el efecto de acumulación es mayor con el lodo EDAR compostado. Los PCBs de mayor grado de cloración muestran una mayor persistencia, mientras que los PCBs de bajo grado de cloración pueden sufrir procesos de volatilización o de transporte físico desde la capa superficial del suelo.

✓ El factor más influyente en el aumento del contenido de PCBs en los suelos agrícolas es la adición de bio-residuos. Confirmando la ausencia de fuentes emisoras de PCBs cercanas a estos suelos.

✓ El contenido de PCBs en los suelos con cultivos de secano es mayor que el contenido en los suelos con cultivos de regadío. Pueden existir procesos de lixiviación o de transporte físico de los PCBs, siendo más susceptibles a estos procesos los PCBs de menor grado de cloración. Estas diferencias no son significativas.

✓ El aumento de la concentración de PCBs por el uso de bio-residuos como fertilizantes aplicados en condiciones reales no representará un problema para la salud humana.

✓ Por último, y a modo de recomendación, aunque se determinó que los valores de acumulación de los PCBs en los suelos agrícolas no representan un problema para la salud por su bajo nivel de concentración, este resultado es dependiente de las concentraciones iniciales de los suelos y de los bio-residuos, así como, de las cantidades adicionadas de los bio-residuos. Lo que supone que cada caso es particular, por este motivo se recomienda una caracterización inicial de suelos y bio-residuos, con el objetivo de comprobar que las concentraciones de ambos son reducidas no suponiendo riesgo para la salud.



7. BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

- Abad, E., Martínez, K., Planas, C., 2005. Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*. 61, 1358-1369.
- Agrell, C., Larsson, P., Okla, L., 1999. Evidence of latitudinal fractionation of polychlorinated biphenyl congeners along the Baltic sea Region. *Environmentally Science Technology*. 33, 1149-1156.
- Agudo, A., Goñi, F., Etxeandia, A., 2009. Polychlorinated biphenyls in Spanish adults: Determinants of serum concentrations. *Environmental Research*. 109, 620-628.
- Aichner, B., Glaser, B., Zech, W., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons and Polychlorinated biphenyls in urban soils from Kathmandu, Nepal. *Organic Geochemistry*. 38, 700-715.
- Albiach, R., Canet, R., Pomares, F., 2001. Organic matter components and aggregate stability after the application of different amendments to a horticultural soil. *Bioresource Technology*. 76, 125-129.
- Alcock, R.E., Bacon, J., Bardget, R.D., 1996. Persistence and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sewage sludge-amended agricultural soils. *Environmental Pollution*. 93, 83-92.
- Alcock, R.E., Jones, K.C., 1993a. Polychlorinated biphenyls in digested UK Sewage Sludges. *Chemosphere*. 26, 2199-2207.
- Alcock, R.E., Johnston, A.E., McGrath, S.P., 1993b. Long-term changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils. *Environmental Science Technology*. 27, 1918-1923.
- Alonso, S.G., Pérez, R.M., 2003. Ocurrance of PCBs in ambient air and surface soil in an urban site of Madrid. *Water Air and Soil Pollution*. 146, 283-295.
- Amundsen, C.E., Andersen, S., Vethe, O., 1997. Organic contaminants in some norwegian sludge amended solils. Specialty conference on mangement and fate of toxic organics in sludge applied to land . Specialty Conference on Management and Fate of Toxic Organics in Sludge Applied to Land. Copenhagen (Denmark).
- Andersen, 2001. Disposal and recycling routes for sewage sludge. Part 2 - Regulatory report. Report for the EU Commission.

- Aparicio, I., Santos J.L., Alonso, E., 2009. Limitation of the concentration of organic pollutants in sewage sludge for agricultural purposes: A case study in South Spain. *Waste Management*. 29, 1747-1753.
- Armitage, J. M., Hanson, M., Axelman, J., 2006. Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden. *Science of the total environment*. 371, 344-352.
- Backe, C., Cousins, I.T., Larsson, P., 2004. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*. 128, 59-72.
- Barber, J.L., Thomas, G.O., Kerteins, G., 2004. Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within plant processing of POPs. *Environmental Pollution*. 128, 99-138.
- Barriocanal, G. 2006. Evaluación de la utilidad agronómica de productos obtenidos por transformación anaeróbica de bio-residuos. Trabajo Fín de Carrera. Ing. Agrónomo. Universidad de Valladolid.
- Barron, M. (1990). Bioconcentration. Will water-borne organic chemicals accumulate in aquatic animals?. *Environmental Science & Technology*. 24, 1612-1618.
- Bejarano, F., 2004. Guía ciudadana para la aplicación del Convenio de Estocolmo. Mexico.
- Bernard, A., Broeckaert, F., Poorter, G., 2002. The Belgian PCB/Dioxin Incident: Analysis of the Food Chain Contamination and Health Risk Evaluation. *Environmental Research*. 88, 1-18.
- Bettinelli, M., Beone, G.M., Spezia, S., Baffi, C., 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Anal. Chim. Acta*. 424, 289-296.
- Bettiol, C., Stievano, L., & Bertelle, M., 2008. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. *Applied Geochemistry*. 23, 1140-1151.
- Bi, X., Chu, S., Meng, Q., 2002. Movement and retention of polychlorinated biphenyls in a paddy field of WenTai area in China. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 89, 241-252.

- Blanchard, M., Teil, M.-J., Ollivon, D., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewater and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research*. 95, 184-197.
- Blanchard, M., Teil, M.-J., Ollivon, D., 2001. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in the urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area (France). *Water Research*. 35, 3679-3687.
- BMU [Bundesumweltministerium] (1999): Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung. Bericht des Bundesumweltministeriums über die Notwendigkeit der Festlegung zusätzlicher Regelungen.-abfall-brief, 4/99, 10-13. Citado por Langenkamp, H., 2001.
- Bocio, A., Domingo, J.L., Falcó, G., 2007. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and seafood from the Catalan (Spain) market: Estimated human intake. *Environment International*. 33, 170-175.
- Bordajandi, L. R., Abad, E., González, M.J., 2008. Occurrence of PCBs, PCDD/Fs, PBDEs and DDTs in Spanish breast milk: Enantiomeric fraction of chiral PCBs. *Chemosphere*. 70, 567-575.
- Bordajandi, L.R., Gómez, G., Abad, E., 2004. Survey of Persistent Organochlorine Contaminants (PCBs, PCDD/Fs, and PAHs), Heavy Metals (Cu, Cd, Zn, Pb and Hg), and Arsenic in Food Samples From Huelva (Spain): Levels and Health Implications. *J. Agric. Food. Chem*. 52, 992-1001.
- Bordajandi, L., Gómez, G., Fernández, M.A., 2003. Study on PCBs, PCDD/Fs, organochlorine pesticides heavy metals and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain). *Chemosphere*. 53, 163-171.
- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., 2007. Fate of PCBs, PAHs and their source characteristics ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environ. Pollution*. 148, 520-528.
- Brändli, R., Buchelli, T., & Kupper, T., 2006. Organic pollutants in Swiss compost and digestate; 1. Polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular markers, determinant processes, and source apportionment. *J. Environ. Monit*. 9, 456-464.

- Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Kupper, T., 2005. Persistent Organic Pollutants in Source-Separated Compost and Its Feedstock Materials- A review of Field Studies. *Journal of Environmental Quality*. 34, 735-760.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach 1. Global production and consumption. *The Science of the Total Environment*. 290, 181-198.
- Buchert, H., Bihler, S., Schott, P., 1981. Organochlorine pollutant analysis of contaminated and uncontaminated lake sediments by high resolution gas chromatography. *Chemosphere*. 10, 945-956.
- Cachada, A. Lopes, L.V., Hursthouse, A.S., 2009. The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities. *Environmental Pollution*. 157, 511-518.
- CEE., 2000. EC Working Document on Sludge, 3rd draft.
- Colombo, J., Cappelletti, N., Migoya, M.C., 2007. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río de la Plata estuary: 2-Polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*. 69, 1253-1260.
- Conde, C. Maluenda, C., Arrabal, C., 1993. Organochlorine in human milk in Spain. Polychlorinated biphenyls (PCBs) from 1988 to 1991. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 51, 832-837.
- Costa, F., García, C., Hernández, T., 1991. Residuos orgánicos urbanos. Manejo y utilización. Centro de Edafología y Biología del Segura (CSIC). Murcia.
- Cousins, I. T., Hartlieb, N., Teichmann, C., 1997. Measured and predicted volatilisation fluxes of PCBs from contaminated sludge-amended soils. *Environmental Pollution*. 97, 229-238.
- Creaser, C.S., Wood, M., Alcock, R., 2007. Environmental concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in UK soil and herbage. UK Soil and Herbage Pollutant Survey . Technical Report. Environment Agency, Bristol.
- Creaser, C. Fernandes, A.R., Harrad, S.J., 1989. Background Levels of polychlorinated biphenyls in British soils II. *Chemosphere*. 19, 1457-1466.

- Chaney, R., Ryan, J., O'Connor, G., 1996. Organic contaminants in municipal biosolids: Risk assessment, quantitative pathways analysis, and current research priorities. *The Science of the Total Environment*. 185, 187-216.
- Chen, M., Ma, L.Q., 1998. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. *J. Environ. Qual.* 27, 1294-1300.
- Chrysikou, L. P., Gemenetzi, P., Samara, C.A., 2009. Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: Street- vs rooftop-level measurements. *Atmospheric Environment*. 43, 290-300.
- Chrysikou, L., Gemenetzi, P., Kouras, A., 2008. Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece. *Environment International*. 34, 210-225.
- Davis, R. (1994). Planning the best strategy for sludge treatment and disposal operations. *Water Science and Technology*. 30, 149-158.
- Dean, R., Suess, M., 1985. The risk to health of chemicals in sewage sludge applied to land. *Waste Management and Research*. 3, 251-278.
- Dragan, D., Cucu-Man, S., Alin, C., 2006. Occurrence of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils and sediments from Eastern Romania. *Int. Environmental Analytical Chemistry*. 86, 833-842.
- Drooge, B., Grimalt, J., 2002. Semivolatile Organochlorine Compounds in the Free Troposphere of the Northeastern Atlantic. *Environ Sci. Technol.* 36, 1155-1161.
- Dupont, G., 1999. The determination of polychlorinated biphenyls in municipal sewage sludge using microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *The Analyst*. 453-458.
- Düring, R., Gäth, S., 2002. Tillage effects on the accumulation of polychlorinated biphenyls in biosolid-amended soils. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* 165, 299-304.
- Eckhardt, S., Breivik, K., Man, S., 2007. Record high peaks in PCB concentrations in the Arctic Atmosphere due to long-range transport of biomass burning emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 7, 4527-4536.

- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., 2003. A comparison of TEQ contributions from PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in sewage sludges from Catalonia, Spain. *Chemosphere*. 51, 595–601.
- Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., 1997. Effects of sewage sludges contaminated with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls on agricultural soils. *Environmental Science and Technology*. 31, 2765–2771.
- El-Kady, A.A., Abdel-Wahhab, M.A., Henkelmann, B., 2007. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran residues in sediments and fish of the River Nile in the Cairo region. *Chemosphere*. 68, 1660-1668.
- Engwal, M., Hjelm, K., 2000. Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species—assessment of levels using a sensitive bioassay. *Chemosphere*. 40, 1189-1195.
- EPA-8082, 1996. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography.
- EPA-3660B, 1996. Sulfur Cleanup.
- EPA-3665A, 1996. Sulfuric Acid/Permanganate Cleanup.
- EPA-3050, 1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.
- EPA-3051A, 1996. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
- EPA-3052, 1996. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- EPA-3540, 1996. Soxhlet Extraction.
- EPA part 503, 1995. A guide to the biosolids risk assessments for the EPA Part 503 rule. Office of Wastewater Management.
- European Standard, 2007. Soils, sludges and treated bio-waste - Determination of polychlorinated biphenyls - Method by GC-MS and GC-ECD.
- Fernández, M.F., Pedraza, V., Olea, N., 1997. Estrogens in the environment: is there a breast cancer connection?. *Journal of Cancer*. 11, 11-17.
- Fernández, P., Grimalt, J.O., 2003. On the Global Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Chimia*. 57, 514-521.
- Folch, I., Vaquero, M., Comellas, L., 1996. Extraction and clean-up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls

- in sewage sludge-amended soils: elimination of lipids and sulphur. *Journal of Chromatography A*. 719, 121-130.
- Frame, G. M., Wagner, R. E., Carnahan, J. C., 1996. Comprehensive, Quantitative, Congener-Specific analyses of eight aroclors and complete PCB congener assignments on DB-1 capillary GC columns. *Chemosphere*. 33, 603-623.
- Fries, G., 1996. Ingestion of sludge applied organic chemicals by animals. *The Science of the Total Environment*. 185, 93-108.
- Fu, S., Cheng, H.X., Liu, Y.H., 2009. Spatial character of polychlorinated biphenyls from soil and respirable particulate matter in Taiyuan, China. *Chemosphere*. 74, 1477-1484.
- Gibson, R.W., Wang, M.-J., Padgett, E., 2007. Impact of drying and composting procedures on the concentrations of 4-nonylphenols, di-(2-ethylhexyl)phthalate and polychlorinated biphenyls in anaerobically digested sewage sludge. *Chemosphere*. 68, 1352-1358.
- Gibson, R.W., Wang, M.J., Padgett, E., 2005. Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids. *Chemosphere*. 61, 1336-1344.
- Goldberg, E., 1975. Synthetic organohalides in the sea. *Proc. Royal Society London*. 277-289.
- González, M., Ramos, L., Hernández, L.M., 1995. Levels of coplanar PCBs in human breast milk at different times of lactation. *Bulletin Environmental of Contamination and Toxicological*. 54, 349-356.
- Grimalt, J., Fernández, P., Berdie, L., 2001. Selective trapping of organochlorine compounds in mountain lakes of temperate areas. *Environmentally Science Technology*. 35, 2690-2697.
- Groebel, 1992. *Bundesgesetzblatt Vol. 1. German Law Book*, 912-934.
- Guo, L., Zhang, B., Xiao, K., 2009. Levels and distributions of polychlorinated biphenyls in sewage sludge of urban wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Sciences*. 21, 468-473.
- Gusev, A., Rozovskaya, O., Shatalov, V., 2009. Modelling of heavy metals and persistent organic pollutants: New developments. *EMEP/MS-CHEM Technical Report*.

- Hembrock-Heger, A. (1992). Persistent Organic Contaminants in Soils, Plants and Food. Citado por Langenkamp, H., 2001.
- Hernández, L.M., Fernández, M.A., Hoyas, E., 1993. Organochlorine insecticide and polychlorinated biphenyl residues in human breast milk in Madrid (Spain). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicological*. 50, 308-315.
- Hernández, M.T., García, C., Costa, F., 1992. Utilización de residuos urbanos como fertilizantes orgánicos. *Suelo y Planta*. 2, 373-384.
- Hickey, J., Anderson, D.W., 1968. Chlorinated hydrocarbons and eggshell changes in raptorial and fish-eating birds. *Science*. 168, 271-273.
- Holoubek, I., Hofman, J., Sánka, M., 2001. Spatial and Temporal trends in persistent organic pollutants soil contamination in the Czech Republic. *Organohal. Compds, The Netherlands*. 62, 460-463.
- Institute for Environment and Sustainability CE. (s.f.), 2010. <http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/data.html>
- Izquierdo, I., Caravaca, F., Alguacil, M., 2005. Use of microbiological indicators for evaluating success in soil restoration after revegetation of a mining area under subtropical conditions. *Applied soil ecology*. 30, 3-10.
- Jang, J.K., Li, A., 2001. Separation of PCBs and PAHs in sediment samples using silica gel fractionation chromatography. *Chemosphere*. 44, 1439-1445.
- Jartun, M., Ottesen, R.T., Søyen, E., 2009. Painted surfaces - Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environmental Pollution*. 157, 295-302.
- Jensen, 1972. Pcb contamination from boat bottom paint and levels of pcb in plankton outside a polluted area. *Nature* , 358-360.
- Ju, J.H., Lee, I.S., Sim, W.J, 2009. Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea. *Chemosphere*. 74, 441-447.
- Kampe, W., 1987. Organische Stoffe in Böden und Pflanzen nach langjährigen, intensiven Klärschlammanwendungen. *Korrespondenz Abwasser* , 820-827. Citado por Mclachlan, 1994.
- Katers, R. L., 2009. The History of PCBs. http://www.foxriverwatch.com/monsanto2a_pcb_pcbs.html.

- Katsoyiannis, A., Samara, C., 2004. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Research*. 38, 2685-2698.
- Koblizková, M., Ruzickova, P., Cupr, P., 2009. Soil burdens of persistent organic pollutants: their levels, fate, and Risks. Part IV. Quantification of volatilization fluxes of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from contaminated soil surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3588-3595.
- Lang, V., 1992. Polychlorinated biphenyls in the environment. *Journal of Chromatography*. 595, 1-43.
- Langenkamp, H., Part, P., Erhardt, W., Prüss, A., 2001. Organic contaminants in sewage sludge for agriculture use. European Commission, Joint Research Centre.
- Larsson, P., Okla, L., Collvin, L., 1993. Reproductive status and lipid-content as factors in PCB, DDT and HCH contamination of a population of pike (*Esox-lucius* L). *Environmental Toxicological Chemistry*. 12, 855-861.
- Lazzari, L., Sporni, L., Bertin, P., 2000. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. *Chemosphere*. 41, 427-435.
- Lazzari, L., Sporni, L., Salizzato, M., 1999. Gas Chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: Behaviour of PCB and PAH during composting. *Chemosphere*. 38, 1925-1935.
- Lead, W., Steinnes, E., Bacon, J.R., 1997. Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends. *Environmental Science Technology*. 193, 229-236.
- Leeuwen, V., Malisch R, 2002. Results of the third round of the WHO coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs, and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*. 56, 311-316.
- Legeas, M. (2000). Pros and Cons of the use of sludge in agriculture as compared to animal manure, mineral fertilisers and other wastes. Citado por Langenkamp, H., 2001.
- Leifer, A., Brink, R.H., Thon, G.C., 1983. Environmental transport and transformation of polychlorinated Biphenyls. EPA.

- Leiva, C., Ahumada, I., Sepúlveda, B., 2010. Polychlorinated biphenyl behavior in soils amended with biosolids. *Chemosphere*. 79, 273-277.
- Li, Y.F., Hamer, T., Liu, L., 2009. Polychlorinated Biphenyls in Global Air and Surface Soil: distributions, Air-Soil Exchange, and Fractionation Effect. *Environ. Sci. Technol* . 44, 2784–2790
- Ling, Y.C., Liao, J., 1996. Matrix effect on supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from sulfur-containing soils. *Journal of Chromatography A*. 754, 285-294.
- Llobet, J. M., Bocio, A., Domingo, J.L., 2003. Levels of Polychlorinated biphenyls in foods from Catalonia, Spain: Estimated Dietary Intake. *Journal of Food Protection* . 66, 479-484.
- Mackay, D., 2001. *Multimedia Environmental Models. The Fugacity Approach*, second ed. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA .
- Madrid, F., López, R., Cabrera, F., 2007. Metal accumulation in soil after application of municipal solid waste compost under intensive farming conditions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 119, 249-256.
- MAM/1711, 2009. Programa de Gestión de lodos de estaciones de depuración de aguas residuales urbanas y de compost de centros de tratamiento de residuos urbanos. Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Castilla-León.
- Mangas, E., Vaquero, M.T., Cornellas, L., 1998. Analysis and Fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils. *Chemosphere*, 36, 61-72.
- Martens, 1968. *Technology paints, varnishes and lacquers*. Reinold Book Corp , Nueva York.
- Matschenko, N., Tysklind, M., De Wit, C., 2002. Application of sewage sludge to arable land-soil concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls, and their accumulation in earthworms. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 21, 2515-2525.

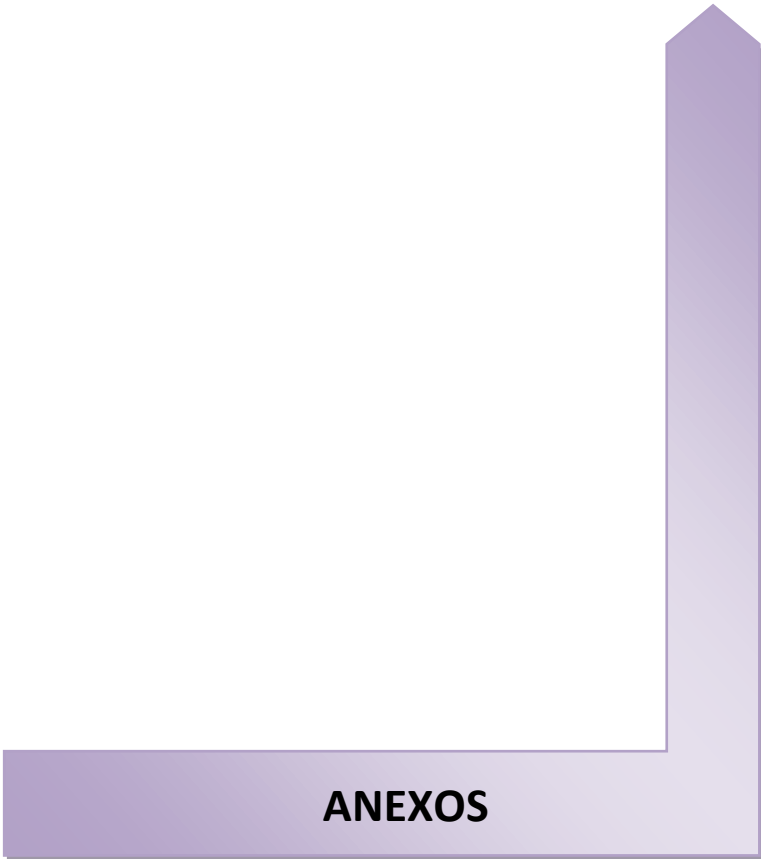
- McLachlan, M., Horstmann, M., Hinkel, M., 1996. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: Sources and fate following sludge application to land. *Sci. Total Environ.* 185, 109-123.
- McLachlan, M.S., Hinkel, M., Reissinger, M., 1994. A study of the influence of sewage sludge fertilization on the concentrations of PCDD/F and PCB in soil and milk. *Environmental Pollution.* 85, 337-343.
- Meijer., S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., 2003. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: implications for sources and environmental processes. *Environmental Science Technology.* 37, 667-672.
- Meijer, S.N., Steinnes, E., Ockenden, W.A., 2002. Influence of Environmental Variables on the Spatial Distribution of PCBs in Norwegian and U.K. Soils: Implications for Global Cycling. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2146-2153.
- Mikes, O., Cupr, P., Trapp, S., 2009. Uptake of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides from soil and air into radishes (*Raphanus sativus*). *Environmental Pollution.* 157, 488-496.
- MMA, 2006. Ministerio de Medio Ambiente: II Plan Nacional de lodos de depuradora de aguas residuales-EDAR IIPNLD (2007-2015). Plan nacional integrado de residuos (PNIR).
- MMA, 2001. Ministerio de Medio Ambiente. Plan Nacional de Descontaminación y Eliminación de PCB y PCT y aparatos que los contengan (2001-2010).
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere.* 55, 555-565.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo J.L., 2007. Level of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend. *Chemosphere.* 66, 267-276.
- Nam, J. J., Gustafsson, O., Kurt-Karakus, P., 2008. Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate. *Environmental Pollution.* 156, 1-9.
- Navarro, G., 2000. *Química Agrícola*. Mundiprensa, Madrid.

- Notarianni, V., Calliera, P., Tremolada, A., 1998. PCB distribution in soil and vegetation from different areas in northern Italy. *Chemosphere*. 37, 2839-2845.
- OMS, 2000. Air Quality Guidelines-Second Edition. Copenague.
- OMS, 1993. Polychlorinated biphenyls and terphenyls, 2nd ed. Ginebra: Environmental Health Criteria.
- Patterson, D.G., Wong, L.Y., Turner, W.E., 2009. Levels in the U.S. population of those persistent organic pollutants (2003-2004) included in the Stockholm Convention or in other Long-Range Transboundary Air Pollutin Agreements. *Environmental Science and Technology*. 43, 1211-1218.
- Pauné, F., Rivera, J., Espadaler, I., 1994. Determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludges from Catalonia (N.E. Spain) by high-resolution gas chromatography with electron-capture detection. *Journal of chromatography A*. 684, 289-296.
- Pereira, M., Kuch, B., 2005. Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*. 60, 844-853.
- PNUMA, 2004. Manual de Chile sobre el manejo de Bifenilos Policlorados. Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).
- Puerta, S., 2007. Los residuos municipales como acondicionadores de suelos. *Lasallista de investigación*. 1.
- Qiuping, Y., Puri, R., Kapila, S., 1991. Studies on uptake of PCBs by *Hordeum vulgare* (barley) and *Lycopersicon esculentum* (tomato). *Chemosphere*. 23, 1397-1406.
- Ramos, L., Hernández, L.M., González, M.J., 1997. Variation of PCB congeners levels during lactation period and relation ship to their molecular structure. *Arch. Environmental Contamination Toxicological*. 33, 97-103.
- Ren, N., Que, M., Li, Y.F., 2007. Polychlorinated biphenyls in Chinese surface soils. *Environmental Science Technology*. 41, 3871-3876.
- Rideout, K., Teschke, K., 2004. Potential for Increased Human Foodborne Exposure to PCDD/F When Recycling Sewage Sludge on Agricultural Land. *Environmental Health Perspectives*. 112, 959-969.

- Rissato, S.R., Galhiane, M.S., Ximenes, V.F., 2006. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo state, Brazil. *Chemosphere*. 65, 1949-1958.
- Rogers, H., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *The Science of the Total Environment*. 185, 3-26.
- Ruzickova, P., Klanova, J., Cupr, P., 2008. An assesment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across central and southern Europe. *Environmental Science Technology*. 42, 179-185.
- Samsøe-Petersen, L., 2003. Organic Contaminants in Sewage Sludge. Swedish Environmental Protection Agency. Report no. 5217.
- Sandroni, V., Smith, C. M., Donovan, A., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta*. 60, 715-723.
- Schaaf, H., 1992. Chlorinated Hydrocarbons and PCBs in Field Soils, Sediments and Sewage Sludges. Citado por Langenkamp, H., 2001.
- Schmid, P., Gujer, E., Zennegg, M., 2005. Correlation of PCDD/F and PCB concentrations in soil samples from the Swiss soil monitoring network (NABO) to specific parameters of the observation sites. *Chemosphere*. 58, 227-234.
- Schowanek, R.C., Carr, R., David, H., 2004. A risk-based methodology for deriving quality standards for organic contaminants in sewage sludge for use in agriculture-Conceptual Framework. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 40, 227-251.
- Schubert, P., 1998. Evaluation of desulfurization procedures for the elimination of sulfur interferences in the organotin analysis of sediments. *Journal of Chromatography A*. 810, 245-251.
- Schuhmacher, M., Nadal, M., Domingo, J.L., 2004. Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with Chemical and Petrochemical Industries. *Environ. Sci. Technology*. 38, 1960-1969.
- Smith, S.R., 2000. Are controls on organic contaminants necessary to protect the environment when sewage sludge is used in agriculture?. *Progress in Environmental Science*. 2, 129-146.

- Stevens, J., Northcott, G., Stern, G.A., 2003. PAHs, PCBs, PCNs, Orgnochlorine Pesticides , Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Environ. Sci. Technol.* 37, 462-467.
- Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2000. Declining PCB concentrations in the U.K. Atmosphere: Evidence and Possible Causes. *Environmental Science and Technology.* 34, 863-869.
- Thao, V.D., Kawano, M., Tatsukawa, R., 1993. Persistent Organochlorine Residues In Soils From Tropical And Sub-Tropical Asian Countries. *Environmental Pollution.* 81, 61-71.
- Topp, E., Scheunert, A., Attar, A., 1986. Factors affecting the uptake of C14 labelled organic chemicals by plants from soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 11, 219-229.
- UNEP, 1999. Directrices para la identificación de PCB y materiales que contengan PCB.
- USEPA, 1995. Surface Disposal of Sewage Sludges and Domestic Septage.-Process Design Manual.
- Vácha, R., Vyslouzilová, M., 2006. Recommended maximum contents of persistent organic pollutants in sewage sludge for application on agricultural soils. *Plants Soil Environmental.* 52, 362-367.
- Viana, E., Molto, J., Mañes, J., 1994. Clean-up and confirmatory procedures for gas chromatographic analysis of pesticide residues. Part II. *Journal of Chromatography A.* 678, 109-117.
- Wang, T., Wang, Y., Fu, J., 2010. Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands. *Chemosphere.* 81, 1045-1051.
- Wang, D.G., Yang, M., Jia, H.L., 2008. Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China. *Chemosphere.* 73, 38-42.
- Wania, F., Mackay, D., 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions . *Ambio.* 22, 10-18.
- Weiss, P., 1994. Investigation of heavy metal, PAH, PCB patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate Statistical methods. *Chemosphere.* 29, 2223-2236.

- WHO, 2003. Air Quality Guidelines.
- Wilcke, W., 2006. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils of the Moscow region: Concentrations and small-scale distribution along an urban-rural transect. *Environmental Pollution*. 141, 327-335.
- Wilson, S.C., Alcock, R.E., Sewart, A.P., 1997. Organic Chemicals in the Environment. *Journal of Environmental Pollution*. 26, 1467-1477.
- Zhang, J.Y., Qiu, L.M., He, J., 2007. Occurrence and congeners specific of polychlorinated biphenyls in agricultural soils from southern Jiangsu, China. *Journal of Environmental Sciences*. 19, 338-342.
- Zhang, H. B., Luo, Y.M., Wong, M.H., 2007. Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the soils of Hong Kong. *Geoderma*. 138, 244-251.
- Zheliazkov, V., Warman, P. , 2003. Application of high Cu compost to Swiss chard and basil. *The Science of the Total Environment*. 302, 13-26.
- Zhang, Z., Liu, L., Li, Y., 2008. Analysis of Polychlorinated Biphenyls in Concurrently Sampled Chinese Air and Surface Soil. *Environ. Sci. Technol*. 42, 6514-6518.



ANEXOS

A.1 MARCAS COMERCIALES Y FABRICANTES DE PCBs.

Tabla A.1.1: Marcas comerciales y fabricantes de Policlorobifenilos (PCBs).

Marca Comercial	Fabricante	Localidad	País
Aroclor	Monsanto Company	St. Louis	EEUU
Chlorextol	Allis-Chalmers	Milwaukee	EEUU
Clophen	Farbenfabriken Bayer GmbH		Alemania
Dykanol	Federal Pacific Electric Co.	Newark	EEUU
Fenclor	Caffaro S.P.A.		Italia
Inerteen	Westinghouse Electric Corp.	Pittsburgh	EEUU
Kanechlor	Kanegafuchi Chemical Industry Co.		Japón
Noflamol	Wagner Electric Corporation	Newark	EEUU
Phenoclor	Prodelec		Francia
Pyralene	Prodelec		Francia
Pyranol	General Electric Co.	Schenectady	EEUU
Santotherm	Mitsubishi-Monsanto		Japón
Therminol	Monsanto Co.	St. Louis	EEUU

A.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PCBs SEGÚN LA IUPAC.

1. Congéneres tipo CP0 / CP1 (coplanares).

Estos 68 congéneres coplanares están integrados en dos grupos. El primero de ellos incluye 20 con un cloro en ninguna posición *orto* en el esqueleto bifenilo (CP0) denominados *no orto*. El segundo grupo de 48 congéneres incluye aquellos que poseen un cloro en alguna de las posiciones *orto* denominados *mono-orto* (CP1).

2. Congéneres tipo 4CL.

Este tipo incluye 169 congéneres que tienen un total de 4 o más cloros en el esqueleto bifenilo sin importar la posición.

3. Congéneres tipo PP.

A este grupo pertenecen 54 congéneres con cloros en posición *para*.

4. Congéneres tipo M.

En este grupo existen 140 congéneres con 2 o más cloros en la posición *meta*.

Tabla A.2.1: Clasificación de los PCBs según la IUPAC.

Clasificación IUPAC	Nº (BZ) congénere	Nº CASS	Descripción	Clasificación IUPAC	Nº (BZ) congénere	Nº CASS	Descripción
Bifenilo	0	92-52-4		2,3',5-Triclorobifenil	26	38444-81-4	CP1, 2M
2-clorobifenil	1	2051-60-7	CP1	2,3',6-Triclorobifenil	27	38444-76-7	
3-clorobifenil	2	2051-61-8	CP0	2,4,4'-Triclorobifenil	28	7012-37-5	CP1, PP
4-clorobifenil	3	2051-62-9	CP0	2,4,5-Triclorobifenil	29	15862-07-4	CP1
2,2'-Diclorobifenil	4	13029-08-8		2,4,6-Triclorobifenil	30	35693-92-6	
2,3-Diclorobifenil	5	16605-91-7	CP1	2,4',5-Triclorobifenil	31	16606-02-3	CP1
2,3'-Diclorobifenil	6	25569-80-6	CP1	2,4',6-Triclorobifenil	32	38444-77-8	
2,4-Diclorobifenil	7	33284-50-3	CP1	2,3',4'-Triclorobifenil	33	38444-86-9	CP1
2,4'-Diclorobifenil	8	34883-43-7	CP1	2,3',5'-Triclorobifenil	34	37680-68-5	CP1, 2M
2,5-Diclorobifenil	9	34883-39-1	CP1	3,3',4-Triclorobifenil	35	37680-69-6	CP0, 2M
2,6-Diclorobifenil	10	33146-45-1		3,3',5-Triclorobifenil	36	38444-87-0	CP0, 2M
3,3'-Diclorobifenil	11	2050-67-1	CP0, 2M	3,4,4'-Triclorobifenil	37	38444-90-5	CP0, PP
3,4-Diclorobifenil	12	2974-92-7	CP0	3,4,5-Tricholobiphenyl	38	53555-66-1	CP0, 2M
3,4'-Diclorobifenil	13	2974-90-5	CP0	3,4',5-Triclorobifenil	39	38444-88-1	CP0, 2M
3,5-Diclorobifenil	14	34883-41-5	CP0, 2M	2,2',3,3'-Tetraclorobifenil	40	38444-93-8	4CL, 2M
4,4'-Diclorobifenil	15	2050-68-2	CP0, PP	2,2',3,4-Tetraclorobifenil	41	52663-59-9	4CL
2,2',3-Triclorobifenil	16	38444-78-9		2,2',3,4'-Tetraclorobifenil	42	36559-22-5	4CL
2,2',4-Triclorobifenil	17	37680-66-3		2,2',3,5-Tetraclorobifenil	43	70362-46-8	4CL, 2M
2,2',5-Triclorobifenil	18	37680-65-2		2,2',3,5'-Tetraclorobifenil	44	41464-39-5	4CL, 2M
2,2',6-Triclorobifenil	19	38444-73-4		2,2',3,6-Tetraclorobifenil	45	70362-45-7	4CL
2,3,3'-Triclorobifenil	20	38444-84-7	CP1, 2M	2,2',3,6'-Tetraclorobifenil	46	41464-47-5	4CL
2,3,4-Triclorobifenil	21	55702-46-0	CP1	2,2',4,4'-Tetraclorobifenil	47	2437-79-8	4CL, PP
2,3,4'-Triclorobifenil	22	38444-85-8	CP1	2,2',4,5-Tetraclorobifenil	48	70362-47-9	4CL
2,3,5-Triclorobifenil	23	55720-44-0	CP1, 2M	2,2',4,5'-Tetraclorobifenil	49	41464-40-8	4CL
2,3,6-Triclorobifenil	24	55702-45-9		2,2',4,6-Tetraclorobifenil	50	62796-65-0	4CL
2,3',4-Triclorobifenil	25	55712-37-3	CP1	2,2',4,6'-Tetraclorobifenil	51	68194-04-7	4CL
2,2',5,5'-Tetraclorobifenil	52	35693-99-3	4CL, 2M	3,3',4,5-Tetraclorobifenil	78	70362-49-1	CP0, 4CL, 2M

2,2',5,6'-Tetraclorobifenil	53	41464-41-9	4CL	3,3',4,5'-Tetraclorobifenil	79	41464-48-6	CP0, 4CL, 2M
2,2',6,6'-Tetraclorobifenil	54	15968-05-5	4CL	3,3',5,5'-Tetraclorobifenil	80	33284-52-5	CP0, 4CL, 2M
2,3,3',4'-Tetraclorobifenil	55	74338-24-2	CP1, 4CL, 2M	3,4,4',5'-Tetraclorobifenil	81	70362-50-4	CP0, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4'-Tetraclorobifenil	56	41464-43-1	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,3',4'-Pentaclorobifenil	82	52663-62-4	4CL, 2M
2,3,3',5'-Tetraclorobifenil	57	70424-67-8	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,3',5'-Pentaclorobifenil	83	60145-20-2	4CL, 2M
2,3,3',5'-Tetraclorobifenil	58	41464-49-7	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,3',6'-Pentaclorobifenil	84	52663-60-2	4CL, 2M
2,3,3',6'-Tetraclorobifenil	59	74472-33-6	4CL, 2M	2,2',3,4,4'-Pentaclorobifenil	85	65510-45-4	4CL, PP
2,3,4,4'-Tetraclorobifenil	60	33025-41-1	CP1, 4CL, PP	2,2',3,4,5'-Pentaclorobifenil	86	55312-69-1	4CL, 2M
2,3,4,5'-Tetraclorobifenil	61	33284-53-6	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,4,5'-Pentaclorobifenil	87	38380-02-8	4CL, 2M
2,3,4,6'-Tetraclorobifenil	62	54230-22-7	4CL	2,2',3,4,6'-Pentaclorobifenil	88	55215-17-3	4CL
2,3,4',5'-Tetraclorobifenil	63	74472-34-7	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,4,6'-Pentaclorobifenil	89	73575-57-2	4CL
2,3,4',6'-Tetraclorobifenil	64	52663-58-8	4CL	2,2',3,4',5'-Pentaclorobifenil	90	68194-07-0	4CL, 2M
2,3,5,6'-Tetraclorobifenil	65	33284-54-7	4CL, 2M	2,2',3,4',6'-Pentaclorobifenil	91	68194-05-8	4CL
2,3',4,4'-Tetraclorobifenil	66	32598-10-0	CP1, 4CL, PP	2,2',3,5,5'-Pentaclorobifenil	92	52663-61-3	4CL, 2M
2,3',4,5'-Tetraclorobifenil	67	73575-53-8	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,5,6'-Pentaclorobifenil	93	73575-56-1	4CL, 2M
2,3',4,5'-Tetraclorobifenil	68	73575-52-7	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,5,6'-Pentaclorobifenil	94	73575-55-0	4CL, 2M
2,3',4,6'-Tetraclorobifenil	69	60233-24-1	4CL	2,2',3,5',6'-Pentaclorobifenil	95	38379-99-6	4CL, 2M
2,3',4',5'-Tetraclorobifenil	70	32598-11-1	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,6,6'-Pentaclorobifenil	96	73575-54-9	4CL
2,3',4',6'-Tetraclorobifenil	71	41464-46-4	4CL	2,2',3,4',5'-Pentaclorobifenil	97	41464-51-1	4CL, 2M
2,3',5,5'-Tetraclorobifenil	72	41464-42-0	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,4',6'-Pentaclorobifenil	98	60233-25-2	4CL
2,3',5,6'-Tetraclorobifenil	73	74338-23-1	4CL, 2M	2,2',4,4',5'-Pentaclorobifenil	99	38380-01-7	4CL, PP
2,4,4',5'-Tetraclorobifenil	74	32690-93-0	CP1, 4CL, PP	2,2',4,4',6'-Pentaclorobifenil	100	39485-83-1	4CL, PP
2,4,4',6'-Tetraclorobifenil	75	32598-12-2	4CL, PP	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenil	101	37680-73-2	4CL, 2M

2,3',4',5'-Tetraclorobifenil	76	70362-48-0	CP1, 4CL, 2M	2,2',4,5,6'- Pentaclorobifenil	102	68194-06-9	4CL
3,3',4,4'-Tetraclorobifenil	77	32598-13-3	CP0, 4CL, PP, 2M	2,2',4,5',6- Pentaclorobifenil	103	60145-21-3	4CL
2,2',4,6,6'-Pentaclorobifenil	104	56558-16-8	4CL	2,3,3',5,5',6- Hexaclorobifenil	165	74472-46-1	4CL, 2M
2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenil	105	32598-14-4	CP1, 4CL, PP, 2M	2,3,4,4',5,6- Hexaclorobifenil	166	41411-63-6	4CL, PP, 2M
2,3,3',4,5-Pentaclorobifenil	106	70424-69-0	CP1, 4CL, 2M	2,3',4,4',5,5'- Hexaclorobifenil	167	52663-72-6	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4',5-Pentaclorobifenil	107	70424-68-9	CP1, 4CL, 2M	2,3',4,4',5',6- Hexaclorobifenil	168	59291-65-5	4CL, PP, 2M
2,3,3',4,5'-Pentaclorobifenil	108	70362-41-3	CP1, 4CL, 2M	3,3',4,4',5,5'- Hexaclorobifenil	169	32774-16-6	CP0, 4CL, PP, 2M
2,3,3',4,6-Pentaclorobifenil	109	74472-35-8	4CL, 2M	2,2',3,3',4,4',5- Heptaclorobifenil	170	35065-30-6	4CL, PP, 2M
2,3,3',4',6-Pentaclorobifenil	110	38380-03-9	4CL, 2M	2,2',3,3',4,4',6- Heptaclorobifenil	171	52663-71-5	4CL, PP, 2M
2,3,3',5,5'-Pentaclorobifenil	111	39635-32-0	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,3',4,5,5'- Heptaclorobifenil	172	52663-74-8	4CL, 2M
2,3,3',5,6-Pentaclorobifenil	112	74472-36-9	4CL, 2M	2,2',3,3',4,5,6- Heptaclorobifenil	173	68194-16-1	4CL, 2M
2,3,3',5',6-Pentaclorobifenil	113	68194-10-5	4CL, 2M	2,2',3,3',4,5,6'- Heptaclorobifenil	174	38411-25-5	4CL, 2M
2,3,4,4',5-Pentaclorobifenil	114	74472-37-0	CP1, 4CL, PP, 2M	2,3,3',4,4',5- Hexaclorobifenil	156	38380-08-4	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,4,4',6-Pentaclorobifenil	115	74472-38-1	4CL, PP	2,3,3',4,4',5'- Hexaclorobifenil	157	69782-90-7	CP1, 4CL, PP, 2M
2,3,4,5,6-Pentaclorobifenil	116	18259-05-7	4CL, 2M	2,3,3',4,4',6- Hexaclorobifenil	158	74472-42-7	4CL, PP, 2M
2,3,4',5,6-Pentaclorobifenil	117	68194-11-6	4CL, 2M	2,3,3',4,5,5'- Hexaclorobifenil	159	39635-35-3	CP1, 4CL, 2M
2,3',4,4',5-Pentaclorobifenil	118	31508-00-6	CP1, 4CL, PP, 2M	2,3,3',4,5,6- Hexaclorobifenil	160	41411-62-5	4CL, 2M
2,3',4,4',6-Pentaclorobifenil	119	56558-17-9	4CL, PP	2,3,3',4,5',6- Hexaclorobifenil	161	74472-43-8	4CL, 2M
2,3',4,5,5'-Pentaclorobifenil	120	68194-12-7	CP1, 4CL, 2M	2,3,3',4',5,5'- Hexaclorobifenil	162	39635-34-2	CP1, 4CL, 2M
2,3',4,5',6-Pentaclorobifenil	121	56558-18-0	4CL, 2M	2,3,3',4',5,6- Hexaclorobifenil	163	74472-44-9	4CL, 2M
2,3,3',4',5'-Pentaclorobifenil	122	76842-07-4	CP1, 4CL, 2M	2,3,3',4',5',6- Hexaclorobifenil	164	74472-45-0	4CL, 2M
2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenil	123	65510-44-3	CP1, 4CL, PP, 2M	2,2',3,3',4,5',6- Heptaclorobifenil	175	40186-70-7	4CL, 2M
2,3',4',5,5'-Pentaclorobifenil	124	70424-70-3	CP1, 4CL, 2M	2,2',3,3',4,6,6'- Heptaclorobifenil	176	52663-65-7	4CL, 2M

2,3',4',5',6-Pentaclorobifenil	125	74472-39-2	4CL, 2M	2,2',3,3',4,5',6'-Heptaclorobifenil	177	52663-70-4	4CL, 2M
3,3',4,4',5-Pentaclorobifenil	126	57465-28-8	CP0, 4CL, PP, 2M	2,2',3,3',5,5',6-Heptaclorobifenil	178	52663-67-9	4CL, 2M
3,3',4,5,5'-Pentaclorobifenil	127	39635-33-1	CP0, 4CL, 2M	2,2',3,3',5,6,6'-Heptaclorobifenil	179	52663-64-6	4CL, 2M
2,2',3,3',4,4'-Hexaclorobifenil	128	38380-07-3	4CL, PP, 2M	2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenil	180	35065-29-3	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,5-Hexaclorobifenil	129	55215-18-4	4CL, 2M	2,2',3,4,4',5,6-Heptaclorobifenil	181	74472-47-2	4CL, PP, 2M
				2,2',3,4,4',5,6'-Heptaclorobifenil	182	60145-23-5	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,5'-Hexaclorobifenil	130	52663-66-8	4CL, 2M	2,2',3,4,4',5',6-Heptaclorobifenil	183	52663-69-1	4CL, PP, 2M
2,2',3,3',4,6-Hexaclorobifenil	131	61798-70-7	4CL, 2M	2,2',3,4,4',6,6'-Heptaclorobifenil	184	74472-48-3	4CL, PP
2,2',3,3',4,6'-Hexaclorobifenil	132	38380-05-1	4CL, 2M	2,2',3,4,5,5',6-Heptaclorobifenil	185	52712-05-7	4CL, 2M
2,2',3,3',5,5'-Hexaclorobifenil	133	35694-04-3	4CL, 2M	2,2',3,4,5,6,6'-Heptaclorobifenil	186	74472-49-4	4CL, 2M
2,2',3,3',5,6-Hexaclorobifenil	134	52704-70-8	4CL, 2M	2,2',3,4',5,5',6-Heptaclorobifenil	187	52663-68-0	4CL, 2M
2,2',3,3',5,6'-Hexaclorobifenil	135	52744-13-5	4CL, 2M	2,2',3,4',5,6,6'-Heptaclorobifenil	188	74487-85-7	4CL, 2M
2,2',3,3',6,6'-Hexaclorobifenil	136	38411-22-2	4CL, 2M	2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenil	189	39635-31-9	CPI, 4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',5-Hexaclorobifenil	137	35694-06-5	4CL, PP, 2M	2,3,3',4,4',5,6-Heptaclorobifenil	190	41411-64-7	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenil	138	35065-28-2	4CL, PP, 2M	2,3,3',4,4',5',6-Heptaclorobifenil	191	74472-50-7	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,4',6-Hexaclorobifenil	139	56030-56-9	4CL, PP	2,3,3',4,5,5',6-Heptaclorobifenil	192	74472-51-8	4CL, 2M
2,2',3,4,4',6'-Hexaclorobifenil	140	59291-64-4	4CL, PP	2,3,3',4',5,5',6-Heptaclorobifenil	193	69782-91-8	4CL, 2M
2,2',3,4,5,5'-Hexaclorobifenil	141	52712-04-6	4CL, 2M	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaclorobifenil	194	35694-08-7	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,5,6-Hexaclorobifenil	142	41411-61-4	4CL, 2M	2,2',3,3',4,4',5,6-Octaclorobifenil	195	52663-78-2	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,5,6'-Hexaclorobifenil	143	68194-15-0	4CL, 2M	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octaclorobifenil	196	42740-50-1	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,5',6-Hexaclorobifenil	144	68194-14-9	4CL, 2M	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octaclorobifenil	197	33091-17-7	4CL, PP, 2M
2,2',3,4,6,6'-Hexaclorobifenil	145	74472-40-5	4CL	2,2',3,3',4,5,5',6-Octaclorobifenil	198	68194-17-2	4CL, 2M
2,2',3,4',5,5'-Hexaclorobifenil	146	51908-16-8	4CL, 2M	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octaclorobifenil	199	52663-75-9	4CL, 2M

2,2',3,4',5,6'-Hexaclorobifenil	147	68194-13-8	4CL, 2M	2,2',3,3',4,5,6,6'- Octaclorobifenil	200	52663-73-7	4CL, 2M
2,2',3,4',5,6'-Hexaclorobifenil	148	74472-41-6	4CL, 2M	2,2',3,3',4,5',6,6'- Octaclorobifenil	201	40186-71-8	4CL, 2M
2,2',3,4',5',6'-Hexaclorobifenil	149	38380-04-0	4CL, 2M	2,2',3,3',5,5',6,6'- Octaclorobifenil	202	2136-99-4	
2,2',3,4',6,6'-Hexaclorobifenil	150	68194-08-1	4CL	2,2',3,4,4',5,5',6'- Octaclorobifenil	203	52663-76-0	4CL, PP, 2M
2,2',3,5,5',6'-Hexaclorobifenil	151	52663-63-5	4CL, 2M	2,2',3,4,4',5,6,6'- Octaclorobifenil	204	74472-52-9	4CL, PP, 2M
2,2',3,5,6,6'-Hexaclorobifenil	152	68194-09-2	4CL, 2M	2,3,3',4,4',5,5',6'- Octaclorobifenil	205	74472-53-0	4CL, PP, 2M
2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenil	153	35065-27-1	4CL, PP, 2M	2,2',3,3',4,4',5,5',6'- Nonaclorobifenil	206	40186-72-9	4CL, PP, 2M
2,2',4,4',5,6'-Hexaclorobifenil	154	60145-22-4	4CL, PP	2,2',3,3',4,4',5,6,6'- Nonaclorobifenil	207	52663-79-3	4CL, PP, 2M
2,2',4,4',6,6'-Hexaclorobifenil	155	33979-03-2	4CL, PP	2,2',3,3',4,5,5',6,6'- Nonaclorobifenil	208	52663-77-1	4CL, 2M
				Decaclorobifenil	209	2051-24-3	4CL, PP, 2M

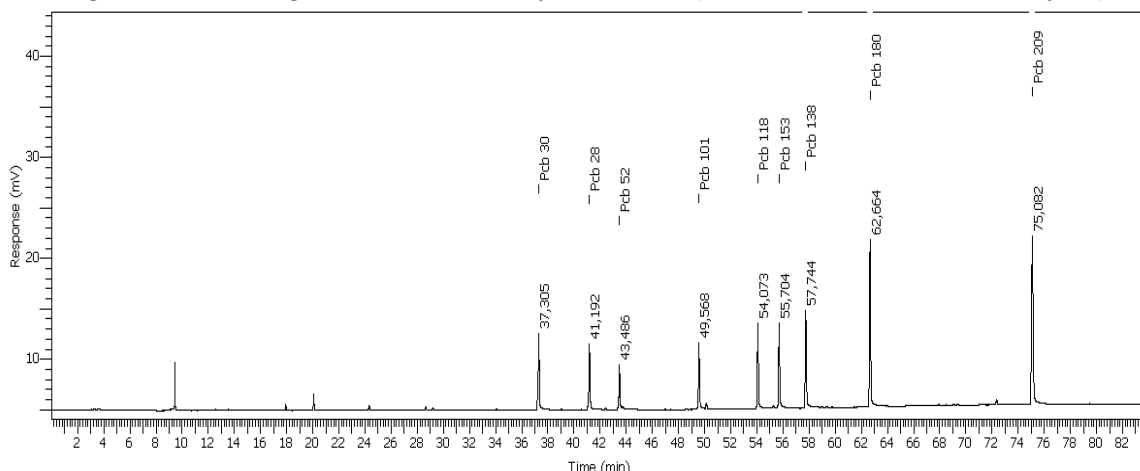
A.3 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE LOS PCBs.

La determinación de los PCBs se realizó por cromatografía de gases, con columna capilar, utilizando un detector de captura electrónica (ECD) para identificar y cuantificar. La verificación de la identificación de los compuestos analizados con el detector de ECD se realizó mediante un equipo de cromatografía de gases con detector de masas.

La problemática de la determinación de PCBs en suelos, lodos y composts, utilizados en este estudio, es debida a la baja concentración de los analitos y a la elevada concentración de los compuestos interferentes. Por este motivo, es fundamental la obtención de disoluciones con elevadas concentraciones de PCBs utilizando la menor cantidad posible de muestra optimizando los procedimientos de purificación.

La inyección de muestra, en el equipo de cromatografía, se realizó en modo splitless (sin división de flujo) con un tiempo de 1,5 min, previamente, se realizó la optimización de este parámetro. Debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran los PCBs en las muestras analizadas fue necesario este modo de inyección (splitless) para aprovechar la máxima cantidad de compuesto. La rampa de temperaturas fue optimizada para lograr una separación de picos adecuada en el menor tiempo posible. El hecho de que estos compuestos estén a nivel de trazas y la existencia de compuestos (interferentes) con elevada intensidad, hace necesario tiempos de análisis tan largos (Figura A.3.1).

Figura A.3.1: Cromatograma de una disolución patrón de PCBs (30, 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180 y 209).



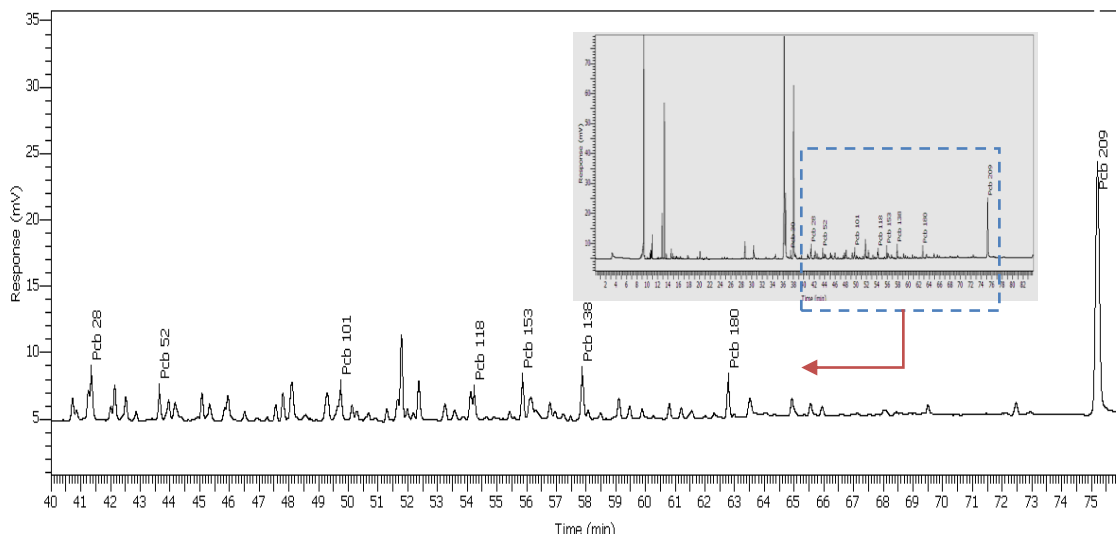
En la Tabla A.3.1 se han descrito los tiempos de retención tanto absolutos como relativos respecto al congénere 209, utilizado como patrón interno tanto para la cuantificación como para la identificación del resto de PCBs.

Tabla A.3.1: Tiempos de retención de todos los analitos respecto al patrón interno PCB 209.

ANALITO	Tiempo de retención absoluto (min)	Tiempo de retención relativo	% CV
PCB 28	41,19	0,50	0,01
PCB 52	43,48	0,45	0,02
PCB 101	49,56	0,42	0,02
PCB 118	54,07	0,34	0,03
PCB 153	55,70	0,28	0,03
PCB 138	57,74	0,26	0,04
PCB 180	62,66	0,23	0,03
PCB 209	75,08	Patrón interno	

En la Figura A.3.2 se muestra un cromatograma real de un suelo. En la figura interior se representa un cromatograma completo, observando que los picos que eluyen antes de los analitos de interés presentan una elevada intensidad que da referencia de la baja concentración en la que se encuentran los PCBs en estas matrices.

Figura A.3.2: Cromatograma de una muestra real (suelo).



En las condiciones de trabajo expuestas se realizaron las rectas de calibrado de los diferentes PCBs. Mediante los valores de “y”, altura de pico, expresada en unidades

(mV) y “x”, concentración de PCB, se realizó la recta de calibrado obteniendo sus parámetros (pendiente y eje de ordenadas), así como, el coeficiente de determinación y los límites de detección.

Debido a la diferencia de concentraciones, entre los bio-residuos y los suelos, se realizaron dos rectas de calibración. Dependiendo de la concentración se aplicó una u otra.

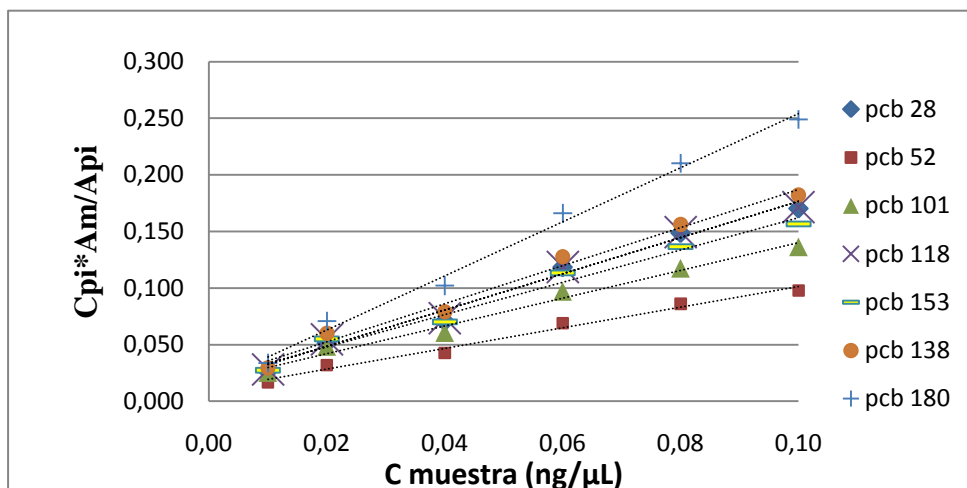
En la Tabla A.3.2 se representan los parámetros de la recta de calibrado utilizada para los bio-residuos.

Tabla A.3.2: Parámetros de las rectas de calibrado y límites de detección para los PCBs en los bio-residuos.

PCB	Patrón ng/μl	m	n	r ²	Límite de detección (ng/μl)	Límite de cuantificación (ng/μl)
28	0,01-0,1	1,624	0,0137	0,997	6E-05	2E-04
52	0,01-0,1	0,910	0,0103	0,999	1E-04	5E-04
101	0,01-0,1	1,224	0,0176	0,997	9E-05	3E-04
118	0,01-0,1	1,601	0,0165	0,999	7E-05	2E-04
153	0,01-0,1	1,426	0,0195	0,998	8E-05	3E-04
138	0,01-0,1	1,684	0,0187	0,996	7E-05	2E-04
180	0,01-0,1	2,389	0,0152	0,999	5E-05	2E-04

Las rectas de calibrado se representaron mediante cinco puntos, teniendo que estar en el rango de linealidad del detector de captura de electrones y con un coeficiente de determinación superior a 0,99, como se puede observar en la Figura A.3.3 y en la Tabla A.3.2.

Figura A.3.3: Rectas de calibrado de los PCBs para los bio-residuos.



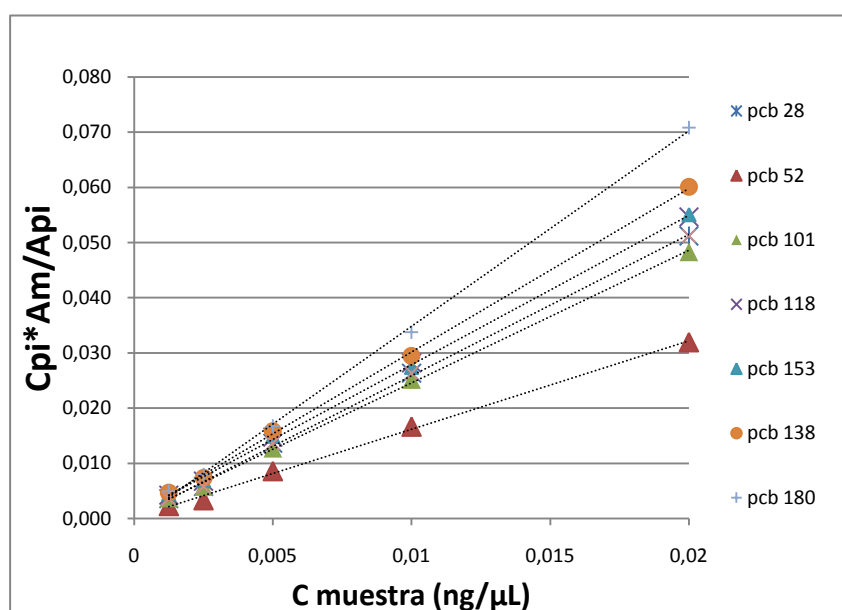
Para concentraciones menores, como es en el caso de los suelos se utilizó otra recta de calibración. Debido a las diferencias, de hasta 2 órdenes, en las concentraciones de los bio-residuos y de los suelos y a la reducida linealidad del detector de ECD fue necesario que el procedimiento de cuantificación se realizase mediante dos rectas de calibrado (tabla A.3.2-A.3.3).

Tabla A.3.3: Parámetros de las rectas de calibrado y límites de detección de los PCBs en los suelos.

PCB	Patrón ng/ μ l	m	n	r ²	Límite de detección (ng/ μ l)	Límite de cuantificación (ng/ μ l)
28	0,001-0,02	2,559	0,0003	0,999	6E-05	2E-04
52	0,001-0,02	1,604	0,0001	0,998	1E-04	5E-04
101	0,001-0,02	2,405	0,0005	0,999	9E-05	3E-04
118	0,001-0,02	2,706	0,0008	0,999	7E-05	2E-04
153	0,001-0,02	2,707	0,0008	0,999	8E-05	3E-04
138	0,001-0,02	2,965	0,0005	0,999	7E-05	2E-04
180	0,001-0,02	3,544	-0,0006	0,999	5E-05	2E-04

Las rectas de calibrado se representaron mediante cinco puntos, teniendo que estar en el rango de linealidad del detector de captura de electrones y con un coeficiente de determinación superior a 0,99, como se observa en la Figura A.3.4 y en la Tabla A.3.3.

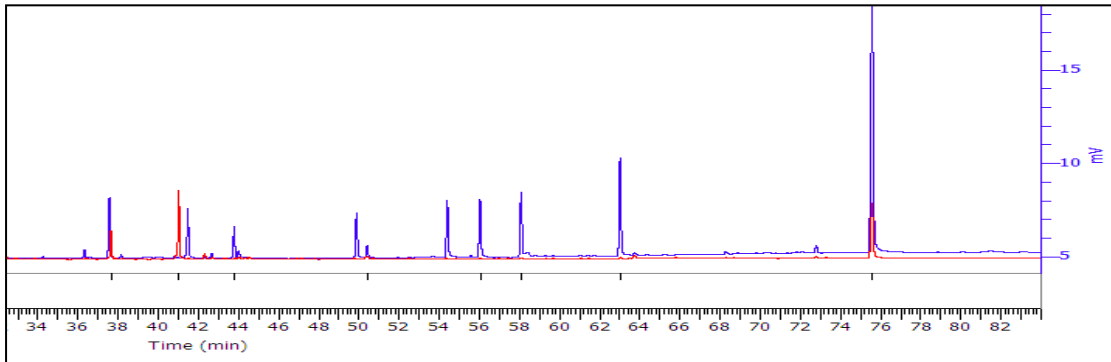
Figura A.3.4: Rectas de calibrado de los PCBs para las muestras de los suelos.



Para realizar un control de la correcta cuantificación, validando las rectas de calibrado utilizadas, se introdujo cada 6 muestras un control (muestra patrón de concentración conocida). El valor obtenido respecto al valor real no debería ser mayor del 20%. Cada 12 muestras se realizó una nueva calibración para evitar las posibles desviaciones que pudieran existir. Dada la baja concentración de estos compuestos y la suciedad de estas muestras es necesario realizar estos controles.

Cada 20 muestras se realizó una muestra de blanco. Esta matriz se prepara con todos los reactivos que se utilizan para el procedimiento de análisis habitual sin incluir la muestra (suelo o bio-residuo) (Figura A.3.5).

Figura A.3.5: Blanco comparado con un patrón de concentración 0,02 ng/μL.



Se observa que no existe ningún tipo de fondo cromatográfico (a partir del minuto 41) que interfiera con los analitos de interés. El valor obtenido del blanco es muy inferior respecto al de estos analitos, motivo por el que no fue necesario la realización de ningún tipo de corrección respecto al blanco. Este resultado indica que no existe ningún tipo de contaminación en este procedimiento, debido a la buena ejecución de los procesos de limpieza.

La validación del método de análisis se realizó mediante muestras dopadas con una concentración conocida. No se contempló la utilización de materiales de referencia debido a la diferencia de concentración de estas muestras y a los diferentes tipos de matrices a analizar Tabla A.3.4. Según el método 8082 (EPA-8082, 1996), la validación es correcta para recuperaciones entre un 80% y un 120%.

Tabla A.3.4: Parámetros de recuperación del método de análisis

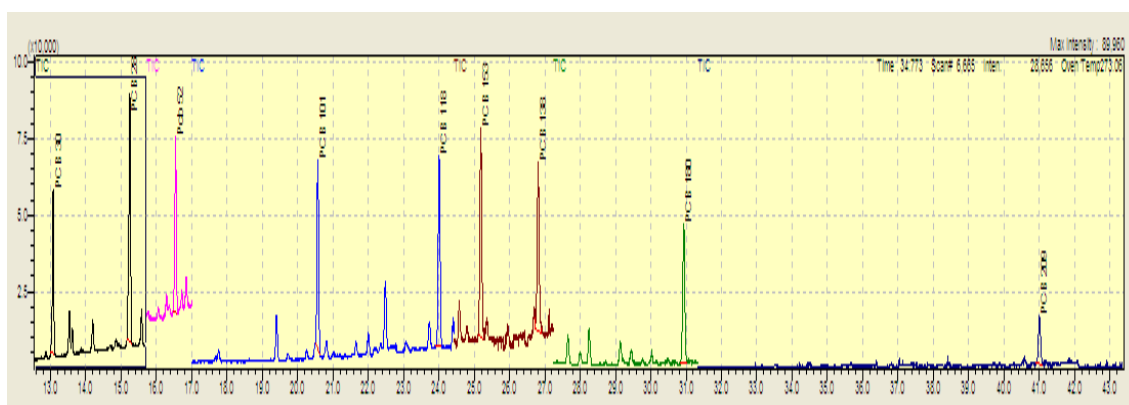
PCB	Recuperación	Desviación Std	CV
28	102 %	5 %	4
52	101 %	6 %	6
101	106 %	10 %	9
118	104 %	7 %	7
153	103 %	16 %	16
138	110 %	23 %	21
180	109 %	27 %	25

En la ejecución de los análisis para la cuantificación de PCBs en suelos y bio-residuos se ha tenido en cuenta que el coeficiente de variación, entre repeticiones, de una misma muestra no debe superar el 30%.

Identificación mediante cromatografía de gases masas.

El análisis mediante cromatografía de gases-masas se ha realizado mediante ventanas de monitorización de iones en el tiempo (Figura A.3.6).

Figura A.3.6: Ventanas de iones



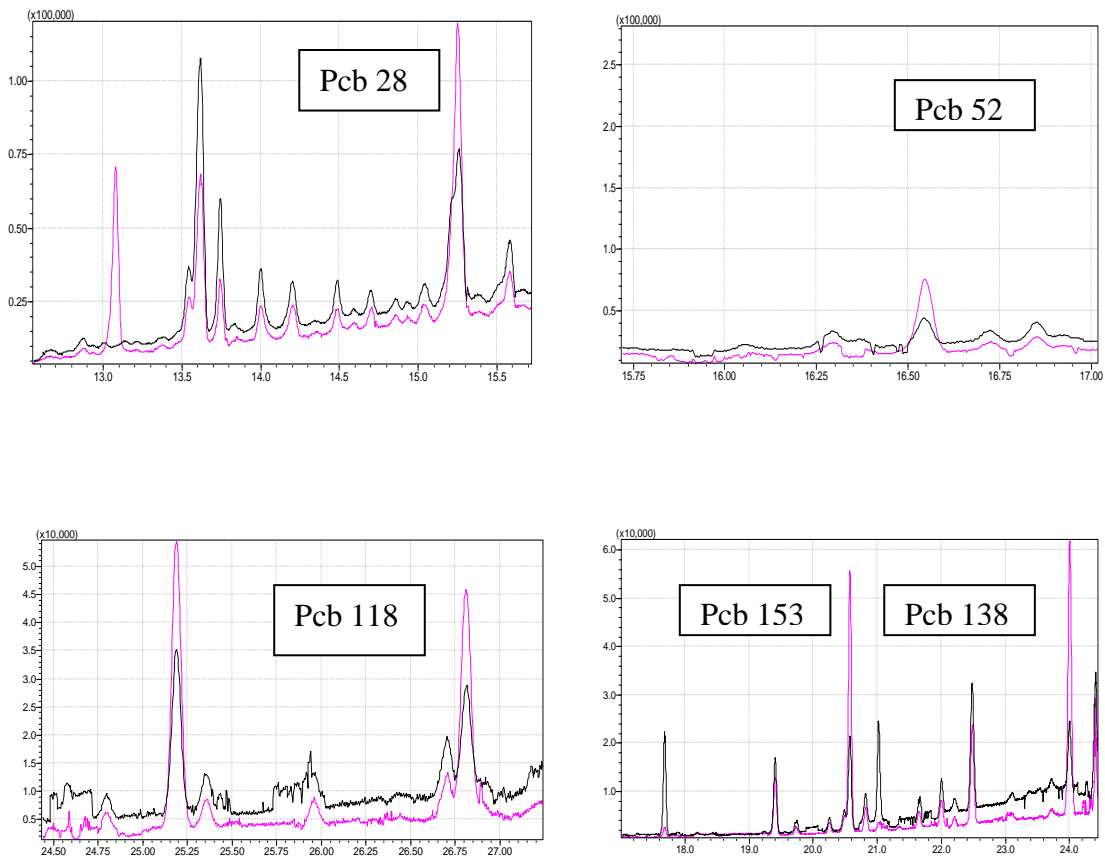
La ventaja del análisis selectivo, por la utilización de un detector de masas, es la reducción del tiempo de análisis como se puede observar en la Tabla A.3.5.

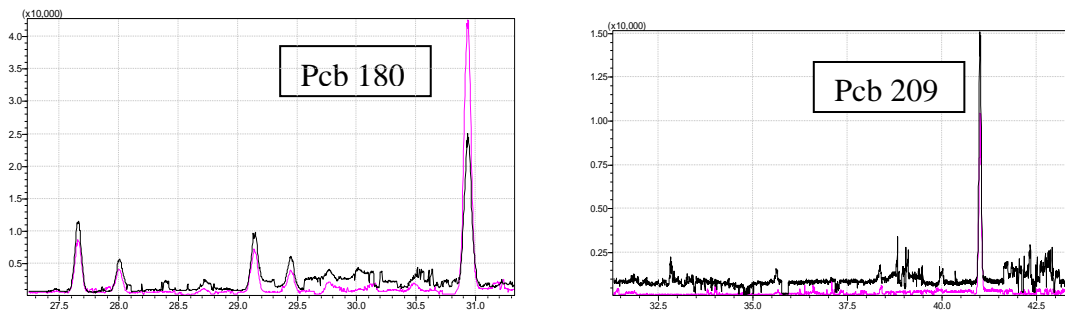
Tabla A.3.5: Tiempos de retención e iones característicos de los PCBs mediante cromatografía de gases-masas.

Analito	Tiempo de Retención	Iones Identificadores
PCB 28	15,230	256 258 260
PCB 52	16,520	290 292 294
PCB 101	20,530	324 326 328
PCB 118	23,950	324 326 328
PCB 153	25,123	360 362 364
PCB 138	26,743	360 362 364
PCB 180	30,843	392 394 396
PCB 209	40,880	496 498 500

A continuación, se muestran los resultados de un cromatograma, de una muestra dopada y de una muestra normal. Se puede observar la clara identificación de los compuestos de interés (Figura A.3.7).

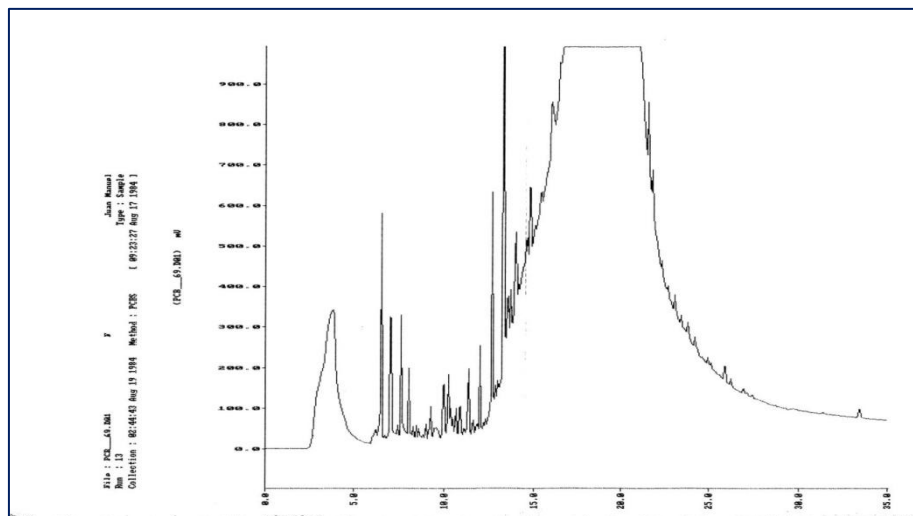
Figura A.3.7: Identificación de los PCBs de una muestra real por comparación con una muestra dopada.





El procedimiento de purificación cualitativamente es correcto. Al observar la Figura A.3.8, se representa una muestra procesada incorrectamente debido a la falta de eliminación del azufre orgánico de la muestra generando picos anchos con elevada intensidad.

Figura A.3.8: Efecto de la falta de eliminación de los compuestos sulfurados



A.4 Datos y resultados del análisis estadístico de los PCBs en los bio-residuos.

A.4.1 Concentración de PCBs y materia orgánica en bio-residuos por tipo y año.

Tabla A.4.1: Contenido de PCBs y materia orgánica en los bio-residuos (valores de PCBs como ng/g).

Muestra	Año	PCB 28			PCB 52			PCB 101		
		Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%
LC	2004	6,33	5,02	7,64	4,21	2,73	5,69	8,33	7,71	8,96
LC	2005	6,95	5,76	8,13	5,06	4,21	5,91	10,80	6,72	14,87
LC	2006	0,34	-1,14	1,83	1,65	-0,09	3,40	4,38	-2,54	11,30
LC	2007	3,34	1,20	5,48	2,69	0,73	4,65	4,07	-1,28	9,43
LD	2004	3,79	2,15	5,43	3,23	2,07	4,38	5,55	4,57	6,54
LD	2005	1,67	0,78	2,55	2,18	1,33	3,02	5,17	3,85	6,50
LD	2006	0,59	-1,95	3,13	1,99	0,67	3,31	3,29	2,02	4,57
LD	2007	2,78	2,69	2,88	2,42	2,20	2,64	3,87	3,73	4,00
BC	2004	38,13	23,33	52,93	15,78	5,86	25,69	12,45	10,41	14,50
BC	2005	23,04	18,27	27,80	11,15	6,78	15,53	10,49	6,71	14,28
BC	2006	11,74	5,55	17,94	3,83	1,72	5,93	1,36	-0,14	2,86
BC	2007	6,95	4,80	9,09	3,89	1,87	5,90	3,05	-0,01	6,10

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Se realizaron tres réplicas por medida.

Muestra	Año	PCB 118			PCB 153			PCB 138		
		Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%
LC	2004	2,49	-0,98	5,95	24,75	20,57	28,92	15,23	12,23	18,23
LC	2005	2,85	-0,46	6,17	28,26	25,17	31,34	18,08	17,34	18,82
LC	2006	0,27	-0,31	0,85	12,02	7,50	16,53	6,67	2,23	11,12
LC	2007	0,46	-0,71	1,63	11,67	10,04	13,31	6,44	3,89	8,98
LD	2004	1,86	0,92	2,79	17,30	12,55	22,05	10,51	7,87	13,15
LD	2005	1,56	1,42	1,71	17,49	15,16	19,81	10,93	8,15	13,70
LD	2006	1,21	0,39	2,02	12,34	6,72	17,96	7,37	4,10	10,64
LD	2007	1,37	1,23	1,52	12,68	12,28	13,07	7,24	6,72	7,75
BC	2004	8,87	6,91	10,82	16,74	15,37	18,11	12,37	10,76	13,98
BC	2005	6,79	4,09	9,49	14,23	10,96	17,50	11,10	7,36	14,84
BC	2006	0,76	0,08	1,43	3,08	2,54	3,63	2,59	2,03	3,16
BC	2007	1,19	-0,56	2,95	5,53	-1,20	12,26	5,06	3,68	6,44

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Se realizaron tres réplicas por medida.

Muestra	Año	PCB 180			∑PCB 7			MO (%)
		Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%	Media
LC	2004	24,91	17,89	31,93	86,25	77,62	94,88	38,39
LC	2005	33,33	31,38	35,29	105,33	96,70	113,96	29,30
LC	2006	12,57	7,98	17,16	37,91	29,28	46,54	15,01
LC	2007	13,39	10,85	15,93	42,06	33,43	50,69	13,55
LD	2004	15,91	9,60	22,22	58,15	49,53	66,78	45,94
LD	2005	17,00	12,53	21,48	55,99	47,37	64,62	41,85
LD	2006	11,64	7,68	15,60	38,43	29,80	47,06	13,82
LD	2007	11,34	11,06	11,62	41,70	33,07	50,33	14,97
BC	2004	14,59	7,78	21,41	118,93	110,31	127,56	38,07
BC	2005	21,82	9,38	34,26	95,61	86,99	104,24	29,89
BC	2006	10,72	8,06	13,38	34,08	25,45	42,71	17,50
BC	2007	17,97	5,43	30,51	43,63	35,00	52,26	12,2

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Se realizaron tres réplicas por medida (exceptuando el contenido en materia orgánica).

A.4.2 Análisis estadístico de los valores de PCBs en los bio-residuos.

Tabla A.4.2 Test global del modelo lineal utilizado en el tratamiento estadístico de las concentraciones de PCBs en los bio-residuos.

Variable											
	Multiple R	Multiple R ²	Ajustado R ²	SS Model	Df Modelo	MS Modelo	SS Residual	Df Residual	MS Residual	F	P
PCB28	0,9881	0,9764	0,9656	4096,45	11	372,40	98,69	24	4,1123*	90,556*	0,000000*
PCB52	0,9643	0,9300	0,8979	600,89	11	54,62	45,21	24	1,8841*	28,992*	0,000000*
PCB101	0,9538	0,9098	0,8685	418,68	11	38,06	41,48	24	5,0978*	6,487*	0,000067*
PCB118	0,9725	0,9458	0,9209	231,41	11	21,03	13,25	24	0,5524*	38,080*	0,000000*
PCB153	0,9838	0,9680	0,9533	1646,23	11	149,65	54,39	24	2,2666*	66,026*	0,000000*
PCB138	0,9804	0,9612	0,9434	644,18	11	58,56	25,99	24	1,0831*	54,064*	0,000000*
PCB180	0,9473	0,8974	0,8504	1479,79	11	134,52	169,09	24	7,0455*	19,093*	0,000000*
Tot PCB	0,9793	0,9590	0,9403	29768,08	11	2706,18	1270,46	24	52,4231*	51,677*	0,000000*

Los valores con color rojo indican que el modelo es significativo para $p < 0,05$.

Tabla A.4.3 Test de normalidad (Kolmogorov-Smirnov).

Variable	P valor
PCB 28	$p < 0,20$
PCB 52	No significativo
PCB 101	$p < 0,20$
PCB 118	No significativo
PCB 153	No significativo
PCB 138	No significativo
PCB 180	No significativo
PCB Totales	No significativo

Con un p-valor mayor de 0,05, se acepta que los datos siguen una distribución normal.

Tabla A.4.4: Datos del análisis de varianza (ANOVA) para cada variable (PCBs) en los bio-residuos respecto a los factores año, tipo y la interacción de ambos.

Efecto	Df	PCB28	PCB28	PCB28	PCB28	PCB52	PCB52	PCB52	PCB52
		SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
Intercept	1	2790,369	2790,369	678,5285	0,000000	843,2985	843,2985	447,5764	0,000000
AÑO	3	871,108	290,369	70,6085	0,000000	170,7570	56,9190	30,2095	0,000000
TIPO	2	2266,676	1133,338	275,5915	0,000000	268,2863	134,1431	71,1958	0,000000
AÑO*TIPO	6	958,663	159,777	38,8527	0,000000	161,8500	26,9750	14,3168	0,000001
Error	24	98,697	4,112			45,2195	1,8841		
Total	35	4195,144				646,1128			

Los valores con color rojo indican que los resultados son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

Efecto	Df	PCB101	PCB101	PCB101	PCB101	PCB118	PCB118	PCB118	PCB118
		SS	MS	F	p	ss	MS	F	P
Intercept	1	1325,773	1325,773	766,9422	0,000000	220,1180	220,1180	398,4362	0,000000
AÑO	3	270,461	90,154	52,1527	0,000000	94,0808	31,3603	56,7653	0,000000
TIPO	2	45,936	22,968	13,2866	0,000130	66,8677	33,4338	60,5187	0,000000
AÑO*TIPO	6	102,281	17,047	9,8614	0,000016	70,4646	11,7441	21,2580	0,000000
Error	24	41,488	1,729			13,2589	0,5525		
Total	35	460,165				244,6721			

Los valores con color rojo indican que los resultados son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

Efecto	Df	PCB153	PCB153	PCB153	PCB153	PCB138	PCB138	PCB138	PCB138
		SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
Intercept	1	7751,212	7751,212	3419,732	0,000000	3225,419	3225,419	2977,767	0,000000
AÑO	3	947,462	315,821	139,336	0,000000	463,053	154,351	142,500	0,000000
TIPO	2	517,907	258,953	114,247	0,000000	91,500	45,750	42,237	0,000000
AÑO*TIPO	6	180,858	30,143	13,299	0,000001	89,622	14,937	13,790	0,000001
Error	24	54,399	2,267			25,996	1,083		
Total	35	1700,626				670,171			

Los valores con color rojo indican que los resultados son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

Efecto	1	PCB180	PCB180	PCB180	PCB180	Tot PCB	Tot PCB	Tot PCB	Tot PCB
		SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
Intercept	3	10526,38	10526,38	1494,054	0,000000	143611,3	143611,3	2712,927	0,000000
AÑO	2	794,00	264,67	37,565	0,000000	20087,6	6695,9	126,490	0,000000
TIPO	6	312,76	156,38	22,195	0,000003	3990,1	1995,0	37,688	0,000000
AÑO*TIPO	24	373,04	62,17	8,824	0,000039	5690,4	948,4	17,916	0,000000
Error	35	169,09	7,05			1270,5	52,9		
Total	1	1648,88				31038,5			

Los valores con color rojo indican que los resultados son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

Tablas A.4.5: Test de comparaciones múltiples (Fisher) de los valores de cada congénere de PCB en los bio-residuos respecto al Factor de la interacción Año*Tipo.

PCB 28

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,000143		0,916045	0,000143	1,000000	0,233872	0,100880	0,049031	0,067180	1,000000	0,799260	0,600890
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,916045		0,000143	0,744856	0,973711	0,003234	0,639052	0,729209	0,744862	1,000000	0,999962
4	2005	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000143	0,000143		0,000143	0,000143	0,000158	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,000143	1,000000	0,744856	0,000143		0,117979	0,203833	0,021503	0,029992	1,000000	0,577340	0,376946
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,233872	0,973711	0,000143	0,117979		0,000257	0,999489	0,999928	0,117981	0,995901	0,999896
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	0,100880	0,003234	0,000158	0,203833	0,000257		0,000155	0,000162	0,203829	0,001726	0,000821
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,049031	0,639052	0,000143	0,021503	0,999489	0,000155		1,000000	0,021503	0,798794	0,934268
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,067180	0,729209	0,000143	0,029992	0,999928	0,000162	1,000000		0,029993	0,869024	0,967153
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	1,000000	0,744862	0,000143	1,000000	0,117981	0,203829	0,021503	0,029993		0,577347	0,376951
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,799260	1,000000	0,000143	0,577340	0,995901	0,001726	0,798794	0,869024	0,577347		1,000000
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,600890	0,999962	0,000143	0,376946	0,999896	0,000821	0,934268	0,967153	0,376951	1,000000	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

PCB 52

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,000143	0,000143	0,015746	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,000143		0,998828	0,000227	0,999678	0,795172	1,000000	0,514646	0,700091	1,000000	0,961743	0,895413
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,998828		0,000150	0,879554	0,997769	0,999990	0,951268	0,991295	0,999973	0,999997	0,999810
4	2005	Compost RSU (BC)	0,015746	0,000227	0,000150		0,000778	0,000143	0,000176	0,000143	0,000143	0,000181	0,000145	0,000144
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,999678	0,879554	0,000778		0,345248	0,991631	0,157115	0,265266	0,994506	0,618503	0,470219
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,795172	0,997769	0,000143	0,345248		0,934402	0,999998	1,000000	0,917768	0,999998	1,000000
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	1,000000	0,999990	0,000176	0,991631	0,934402		0,726732	0,877330	1,000000	0,995816	0,978115
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,514646	0,951268	0,000143	0,157115	0,999998	0,726732		1,000000	0,693356	0,998066	0,999877
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,700091	0,991295	0,000143	0,265266	1,000000	0,877330	1,000000		0,853441	0,999949	1,000000
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	1,000000	0,999973	0,000181	0,994506	0,917768	1,000000	0,693356	0,853441		0,993483	0,970134
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,961743	0,999997	0,000145	0,618503	0,999998	0,995816	0,998066	0,999949	0,993483		1,000000
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,895413	0,999810	0,000144	0,470219	1,000000	0,978115	0,999877	1,000000	0,970134	1,000000	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

PCB 101

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,029973	0,000187	0,788102	0,912119	0,000159	0,000143	0,000145	0,000143	0,000143	0,000144	0,000143
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,029973		0,337268	0,682335	0,505945	0,186754	0,000180	0,042442	0,004179	0,002442	0,022504	0,014549
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,000187	0,337268		0,005207	0,002677	1,000000	0,025976	0,992225	0,625393	0,481489	0,957209	0,904200
4	2005	Compost RSU (BC)	0,788102	0,682335	0,005207		1,000000	0,002265	0,000143	0,000466	0,000163	0,000153	0,000295	0,000234
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,912119	0,505945	0,002677	1,000000		0,001186	0,000143	0,000296	0,000152	0,000147	0,000214	0,000185
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,000159	0,186754	1,000000	0,002265	0,001186		0,056562	0,999759	0,829079	0,702199	0,995450	0,982463
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000180	0,025976	0,000143	0,000143	0,056562		0,235860	0,802692	0,903884	0,370734	0,480944
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,000145	0,042442	0,992225	0,000466	0,000296	0,999759	0,235860		0,995846	0,979176	1,000000	0,999997
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,004179	0,625393	0,000163	0,000152	0,829079	0,802692	0,995846		1,000000	0,999791	0,999990
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	0,002442	0,481489	0,000153	0,000147	0,702199	0,903884	0,979176	1,000000		0,997415	0,999655
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,000144	0,022504	0,957209	0,000295	0,000214	0,995450	0,370734	1,000000	0,999791	0,997415		1,000000
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,014549	0,904200	0,000234	0,000185	0,982463	0,480944	0,999997	0,999990	0,999655	1,000000	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

PCB 118

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,029973	0,000187	0,788102	0,912119	0,000159	0,000143	0,000145	0,000143	0,000143	0,000144	0,000143
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,029973		0,337268	0,682335	0,505945	0,186754	0,000180	0,042442	0,004179	0,002442	0,022504	0,014549
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,000187	0,337268		0,005207	0,002677	1,000000	0,025976	0,992225	0,625393	0,481489	0,957209	0,904200
4	2005	Compost RSU (BC)	0,788102	0,682335	0,005207		1,000000	0,002265	0,000143	0,000466	0,000163	0,000153	0,000295	0,000234
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,912119	0,505945	0,002677	1,000000		0,001186	0,000143	0,000296	0,000152	0,000147	0,000214	0,000185
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,000159	0,186754	1,000000	0,002265	0,001186		0,056562	0,999759	0,829079	0,702199	0,995450	0,982463
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000180	0,025976	0,000143	0,000143	0,056562		0,235860	0,802692	0,903884	0,370734	0,480944
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,000145	0,042442	0,992225	0,000466	0,000296	0,999759	0,235860		0,995846	0,979176	1,000000	0,999997
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,004179	0,625393	0,000163	0,000152	0,829079	0,802692	0,995846		1,000000	0,999791	0,999990
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	0,002442	0,481489	0,000153	0,000147	0,702199	0,903884	0,979176	1,000000		0,997415	0,999655
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,000144	0,022504	0,957209	0,000295	0,000214	0,995450	0,370734	1,000000	0,999791	0,997415		1,000000
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,014549	0,904200	0,000234	0,000185	0,982463	0,480944	0,999997	0,999990	0,999655	1,000000	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$ ($n=12$, con tres réplicas por medida)

PCB 153

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,000178	0,999998	0,662105	0,000143	0,999964	0,000143	0,029784	0,052877	0,000143	0,015813	0,093341
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,000178		0,000267	0,000143	0,217800	0,000328	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,999998	0,000267		0,384870	0,000143	1,000000	0,000143	0,010545	0,019276	0,000143	0,005495	0,035515
4	2005	Compost RSU (BC)	0,662105	0,000143	0,384870		0,000143	0,307160	0,000143	0,803899	0,915428	0,000150	0,641089	0,976529
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,217800	0,000143	0,000143		0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,999964	0,000328	1,000000	0,307160	0,000143		0,000143	0,007442	0,013661	0,000143	0,003844	0,025421
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143		0,000147	0,000145	0,694845	0,000152	0,000144
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,029784	0,000143	0,010545	0,803899	0,000143	0,007442	0,000147		1,000000	0,0001091	1,000000	0,999990
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,052877	0,000143	0,019276	0,915428	0,000143	0,013661	0,000145	1,000000		0,000629	0,999988	1,000000
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000143	0,000143	0,000150	0,000143	0,000143	0,694845	0,001091	0,000629		0,002062	0,000379
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,015813	0,000143	0,005495	0,641089	0,000143	0,003844	0,000152	1,000000	0,999988	0,002062		0,999380
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,093341	0,000143	0,035515	0,976529	0,000143	0,025421	0,000144	0,999990	1,000000	0,000379	0,999380	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05 (n = 12)$, con tres réplicas por medida

PCB 138

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,082529	0,569026	0,927212	0,000163	0,851152	0,000143	0,000163	0,000338	0,000143	0,000152	0,000272
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,082529		0,000603	0,002794	0,086033	0,001754	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,569026	0,000603		0,999861	0,000143	0,999996	0,000143	0,006421	0,041447	0,000190	0,003325	0,029465
4	2005	Compost RSU (BC)	0,927212	0,002794	0,999861		0,000143	1,000000	0,000143	0,001289	0,008571	0,000149	0,000700	0,005971
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,000163	0,086033	0,000143	0,000143		0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,851152	0,001754	0,999996	1,000000	0,000143		0,000143	0,002034	0,013703	0,000155	0,001079	0,009587
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143		0,003238	0,000533	0,201395	0,006253	0,000729
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,000163	0,000143	0,006421	0,001289	0,000143	0,002034	0,003238		0,999356	0,749038	1,000000	0,999911
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,000338	0,000143	0,041447	0,008571	0,000143	0,013703	0,000533	0,999356		0,275985	0,991880	1,000000
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000143	0,000190	0,000149	0,000143	0,000155	0,201395	0,749038	0,275985		0,885327	0,351301
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,000152	0,000143	0,003325	0,000700	0,000143	0,001079	0,006253	1,000000	0,991880	0,885327		0,997709
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,000272	0,000143	0,029465	0,005971	0,000143	0,009587	0,000729	0,999911	1,000000	0,351301	0,997709	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05 (n = 12)$, con tres réplicas por medida

PCB 180

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,003573	0,999962	0,088460	0,000143	0,990963	0,809275	0,997911	0,960253	0,908275	0,999985	0,926007
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,003573		0,014818	0,946383	0,026979	0,045745	0,000175	0,000466	0,000246	0,114903	0,001005	0,000214
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,999962	0,014818		0,272747	0,000143	0,999994	0,443752	0,913287	0,706469	0,997605	0,987143	0,620615
4	2005	Compost RSU (BC)	0,088460	0,946383	0,272747		0,001010	0,551202	0,001558	0,011341	0,004149	0,814827	0,026844	0,002994
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,026979	0,000143	0,001010		0,000145	0,000143	0,000143	0,000143	0,000150	0,000143	0,000143
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,990963	0,045745	0,999994	0,551202	0,000145		0,202312	0,661268	0,398792	0,999998	0,865591	0,324960
7	2006	Compost RSU (BC)	0,809275	0,000175	0,443752	0,001558	0,000143	0,202312		0,999048	0,999999	0,086510	0,980332	1,000000
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,997911	0,000466	0,913287	0,011341	0,000143	0,661268	0,999048		0,999999	0,390423	1,000000	0,999981
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,960253	0,000246	0,706469	0,004149	0,000143	0,398792	0,999999	0,999999		0,195557	0,999434	1,000000
10	2007	Compost RSU (BC)	0,908275	0,114903	0,997605	0,814827	0,000150	0,999998	0,865510	0,390423	0,195557		0,619683	0,151516
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,999985	0,001005	0,987143	0,026844	0,000143	0,865591	0,980332	1,000000	0,999434	0,619683		0,997637
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,926007	0,000214	0,620615	0,002994	0,000143	0,324960	1,000000	0,999981	1,000000	0,151516	0,997637	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05 (n = 12)$, con tres réplicas por medida

PCBs Totales

Nº Celda	Año	TIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2004	Compost RSU (BC)		0,000678	0,000143	0,023242	0,508322	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
2	2004	Lodo Compostado (LC)	0,000678		0,003840	0,911087	0,112881	0,001663	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000145	0,000145
3	2004	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,003840		0,000211	0,000143	1,000000	0,018591	0,076008	0,091037	0,416125	0,279876	0,253442
4	2005	Compost RSU (BC)	0,023242	0,911087	0,000211		0,867629	0,000167	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
5	2005	Lodo Compostado (LC)	0,508322	0,112881	0,000143	0,867629		0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143	0,000143
6	2005	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,001663	1,000000	0,000167	0,000143		0,041850	0,155711	0,183099	0,639296	0,474617	0,438521
7	2006	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000143	0,018591	0,000143	0,000143	0,041850		0,999934	0,999773	0,890149	0,963952	0,973810
8	2006	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,000143	0,076008	0,000143	0,000143	0,155711	0,999934		1,000000	0,997255	0,999854	0,999939
9	2006	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,000143	0,091037	0,000143	0,000143	0,183099	0,999773	1,000000		0,998822	0,999961	0,999986
10	2007	Compost RSU (BC)	0,000143	0,000148	0,416125	0,000143	0,000143	0,639296	0,890149	0,997255	0,998822		1,000000	1,000000
11	2007	Lodo Compostado (LC)	0,000143	0,000145	0,279876	0,000143	0,000143	0,474617	0,963952	0,999854	0,999961	1,000000		1,000000
12	2007	Lodo Deshidratado (LD)	0,000143	0,000145	0,253442	0,000143	0,000143	0,438521	0,973810	0,999939	0,999986	1,000000	1,000000	

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05 (n = 12)$, con tres réplicas por medida

Tabla A.4.6: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en el lodo deshidratado (LD).

Variable	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	Tot PCB
MO (materia orgánica)	0,4692 p=0,124	0,5015 p=0,097	0,9179 p=0,000	0,6938 p=0,012	0,8801 p=0,000	0,8824 p=0,000	0,8398 p=0,001	0,9183 p=0,000
Zn	0,8527 p=0,000	0,6214 p=0,031	0,7016 p=0,011	0,5789 p=0,049	0,5211 p=0,082	0,4679 p=0,125	0,4286 p=0,165	0,6341 p=0,027
Mn	0,4678 p=0,125	0,1804 p=0,575	0,0186 p=0,954	0,2928 p=0,356	-0,0837 p=0,796	-0,1830 p=0,569	-0,1317 p=0,683	-0,0145 p=0,964
Cu	0,2261 p=0,480	-0,1535 p=0,634	0,0160 p=0,961	-0,0952 p=0,769	-0,0705 p=0,828	-0,0974 p=0,763	-0,0764 p=0,814	-0,0438 p=0,893
Ni	0,1242 p=0,701	-0,0923 p=0,775	-0,3607 p=0,249	-0,1860 p=0,563	-0,4485 p=0,144	-0,5070 p=0,093	-0,4847 p=0,110	-0,4194 p=0,175
Cr	-0,1352 p=0,675	0,0678 p=0,834	0,4101 p=0,186	0,0532 p=0,870	0,3263 p=0,301	0,3098 p=0,327	0,2722 p=0,392	0,2746 p=0,388
Pb	-0,3514 p=0,263	-0,5724 p=0,052	-0,5076 p=0,092	-0,3627 p=0,247	-0,4400 p=0,152	-0,4501 p=0,142	-0,3762 p=0,228	-0,4891 p=0,107
Cd	-0,5280 p=0,078	-0,6623 p=0,019	-0,5511 p=0,063	-0,6709 p=0,017	-0,5071 p=0,092	-0,4819 p=0,113	-0,4287 p=0,164	-0,5772 p=0,049

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=4$, con tres réplicas por medida)

Tabla A.4.7: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en el Compost de Residuos sólidos urbanos (BC).

Variable	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	Tot PCB
MO (materia orgánica)	0,9277 p=0,000	0,9282 p=0,000	0,9575 p=0,000	0,9653 p=0,000	0,9546 p=0,000	0,9511 p=0,000	0,2419 p=0,449	0,9627 p=0,000
Zn	0,3868 p=0,214	0,4426 p=0,150	0,5320 p=0,075	0,5281 p=0,078	0,5056 p=0,094	0,5190 p=0,084	0,3093 p=0,328	0,4814 p=0,113
Mn	-0,1663 p=0,605	0,0365 p=0,910	0,2393 p=0,454	0,1489 p=0,644	0,2350 p=0,462	0,3135 p=0,321	0,6054 p=0,037	0,1486 p=0,645
Cu	0,3777 p=0,226	0,5413 p=0,069	0,7097 p=0,010	0,6460 p=0,023	0,7009 p=0,011	0,7663 p=0,004	0,7076 p=0,010	0,6539 p=0,021
Ni	0,6695 p=0,017	0,6933 p=0,012	0,8126 p=0,001	0,8034 p=0,002	0,8164 p=0,001	0,7846 p=0,003	0,5069 p=0,093	0,7707 p=0,003
Cr	0,1315 p=0,684	0,2910 p=0,359	0,5190 p=0,084	0,4315 p=0,161	0,5140 p=0,087	0,5680 p=0,054	0,7146 p=0,009	0,4153 p=0,179
Pb	-0,9456 p=0,000	-0,9422 p=0,000	-0,9215 p=0,000	-0,9496 p=0,000	-0,9315 p=0,000	-0,9176 p=0,000	-0,2080 p=0,516	-0,9490 p=0,000
Cd	-0,3525 p=0,261	-0,2557 p=0,423	-0,2976 p=0,347	-0,2861 p=0,367	-0,1170 p=0,717	-0,1913 p=0,551	0,3273 p=0,299	-0,2121 p=0,508

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=4$, con tres réplicas por medida)

Tabla A.4.8: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en el lodo compostado (LC).

Variable	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB153	PCB138	PCB180	Tot PCB
MO (materia orgánica)	0,8028 p=0,002	0,7442 p=0,006	0,7006 p=0,011	0,7384 p=0,006	0,8733 p=0,000	0,8544 p=0,000	0,7686 p=0,003	0,8330 p=0,001
Zn	-0,3153 p=0,318	-0,4613 p=0,131	-0,5790 p=0,049	-0,3075 p=0,331	-0,5052 p=0,094	-0,5278 p=0,078	-0,6446 p=0,024	-0,5490 p=0,065
Mn	0,1636 p=0,611	0,1907 p=0,553	0,0651 p=0,841	0,0415 p=0,898	-0,0091 p=0,978	0,0184 p=0,955	0,1627 p=0,613	0,0833 p=0,797
Cu	0,1687 p=0,600	0,1516 p=0,638	-0,0342 p=0,916	0,0466 p=0,886	-0,1175 p=0,716	-0,0887 p=0,784	0,0092 p=0,977	-0,0221 p=0,946
Ni	-0,5235 p=0,081	-0,5885 p=0,044	-0,7096 p=0,010	-0,5667 p=0,055	-0,8063 p=0,002	-0,7912 p=0,002	-0,7743 p=0,003	-0,7654 p=0,004
Cr	0,2244 p=0,483	0,4365 p=0,156	0,6322 p=0,027	0,5400 p=0,070	0,5637 p=0,056	0,5984 p=0,040	0,5792 p=0,048	0,5648 p=0,056
Pb	-0,3337 p=0,289	-0,3749 p=0,230	-0,5158 p=0,086	-0,4200 p=0,174	-0,5868 p=0,045	-0,5649 p=0,056	-0,5792 p=0,048	-0,5531 p=0,062
Cd	0,6901 p=0,013	0,5945 p=0,041	0,5702 p=0,053	0,5627 p=0,057	0,7509 p=0,005	0,7180 p=0,009	0,6141 p=0,034	0,6899 p=0,013

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=4$, con tres réplicas por medida)

A.5. Datos y resultados del análisis estadístico de los PCBs en los suelos.

A.5.1 Datos de PCBs y materia orgánica en suelos

Tabla A.5.1: Contenido de PCBs y materia orgánica en los suelos según el tratamiento, zona, tipo de cultivo y año (Valores de PCBs como ng/g).

				<i>Pcb28</i>			<i>Pcb52</i>			<i>Pcb101</i>		
				<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>
BC	Campos	Regadío	2005	0,0475	0,0400	0,0550	0,0385	0,0266	0,0503	0,0263	0,0127	0,0399
BC	Campos	Secano	2005	0,0648	0,0474	0,0822	0,0619	0,0455	0,0783	0,0524	0,0345	0,0703
BC	Cerrato	Regadío	2005	0,0642	0,0377	0,0907	0,0555	0,0335	0,0775	0,0581	0,0441	0,0721
BC	Cerrato	Secano	2005	0,0829	0,0583	0,1075	0,0526	0,0353	0,0698	0,0578	0,0508	0,0647
LD	Campos	Regadío	2005	0,0327	0,0140	0,0513	0,0303	0,0170	0,0436	0,0224	0,0141	0,0307
LD	Campos	Secano	2005	0,0311	0,0256	0,0365	0,0316	0,0257	0,0376	0,0276	0,0222	0,0329
LD	Cerrato	Regadío	2005	0,0525	0,0403	0,0646	0,0518	0,0413	0,0622	0,0538	0,0459	0,0617
LD	Cerrato	Secano	2005	0,1046	0,0607	0,1485	0,0752	0,0600	0,0904	0,0719	0,0567	0,0871
LC	Campos	Regadío	2005	0,0354	0,0228	0,0479	0,0332	0,0231	0,0434	0,0232	0,0185	0,0279
LC	Campos	Secano	2005	0,0398	0,0221	0,0575	0,0396	0,0182	0,0611	0,0455	0,0178	0,0731
LC	Cerrato	Regadío	2005	0,0449	0,0289	0,0610	0,0447	0,0206	0,0688	0,0535	0,0289	0,0781
LC	Cerrato	Secano	2005	0,0668	0,0360	0,0976	0,0442	0,0301	0,0583	0,0532	0,0391	0,0672
Origen	Campos	Regadío	2005	0,0293	0,0207	0,0380	0,0222	0,0095	0,0349	0,0133	0,0077	0,0188
Origen	Campos	Secano	2005	0,0634	0,0360	0,0908	0,0533	0,0250	0,0816	0,0342	0,0160	0,0524
Origen	Cerrato	Regadío	2005	0,0454	0,0296	0,0611	0,0377	0,0133	0,0621	0,0228	0,0132	0,0323
Origen	Cerrato	Secano	2005	0,1051	0,0776	0,1327	0,0648	0,0365	0,0930	0,0438	0,0301	0,0575
BC	Campos	Regadío	2006	0,0231	0,0145	0,0317	0,0341	-0,0027	0,0708	0,0182	0,0079	0,0285
BC	Campos	Secano	2006	0,0603	0,0423	0,0784	0,0788	0,0635	0,0941	0,0791	0,0624	0,0958
BC	Cerrato	Regadío	2006	0,0683	0,0298	0,1068	0,0652	0,0195	0,1110	0,0770	0,0236	0,1305
BC	Cerrato	Secano	2006	0,0236	0,0160	0,0313	0,0148	0,0052	0,0244	0,0109	0,0036	0,0181
LD	Campos	Regadío	2006	0,0378	0,0251	0,0505	0,0530	0,0337	0,0724	0,0889	0,0507	0,1271
LD	Campos	Secano	2006	0,0450	0,0050	0,0849	0,0396	0,0001	0,0790	0,0429	0,0062	0,0795
LD	Cerrato	Regadío	2006	0,0446	0,0323	0,0569	0,0331	0,0290	0,0373	0,0329	0,0245	0,0412
LD	Cerrato	Secano	2006	0,0241	0,0164	0,0318	0,0202	0,0105	0,0298	0,0239	0,0068	0,0409
LC	Campos	Regadío	2006	0,0223	0,0123	0,0322	0,0171	0,0085	0,0257	0,0133	0,0052	0,0214
LC	Campos	Secano	2006	0,0228	0,0157	0,0298	0,0183	0,0129	0,0237	0,0244	0,0182	0,0305
LC	Cerrato	Regadío	2006	0,0361	0,0191	0,0532	0,0310	0,0156	0,0464	0,0404	0,0168	0,0640
LC	Cerrato	Secano	2006	0,0656	0,0491	0,0822	0,0251	0,0216	0,0286	0,0261	0,0237	0,0285
Origen	Campos	Regadío	2006	0,0495	0,0422	0,0568	0,0210	0,0098	0,0321	0,0173	0,0084	0,0261
Origen	Campos	Secano	2006	0,1552	0,1009	0,2095	0,0702	0,0469	0,0934	0,0704	0,0545	0,0863
Origen	Cerrato	Regadío	2006	0,0620	0,0479	0,0762	0,0208	0,0156	0,0261	0,0221	0,0162	0,0280
Origen	Cerrato	Secano	2006	0,0300	0,0186	0,0414	0,0288	0,0158	0,0419	0,0489	0,0262	0,0716
BC	Campos	Secano	2007	0,0595	0,0472	0,0717	0,0642	0,0483	0,0800	0,0784	0,0546	0,1022
BC	Cerrato	Regadío	2007	0,0935	0,0657	0,1212	0,0950	0,0629	0,1271	0,1335	0,0943	0,1728
BC	Cerrato	Secano	2007	0,0690	0,0474	0,0906	0,0850	0,0509	0,1191	0,0883	0,0639	0,1127
LD	Campos	Secano	2007	0,0331	0,0244	0,0418	0,0230	0,0193	0,0268	0,0240	0,0204	0,0277
LD	Cerrato	Regadío	2007	0,0399	0,0248	0,0550	0,0368	0,0206	0,0530	0,0493	0,0238	0,0748

				Pcb28			Pcb52			Pcb101		
				<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>
LD	Cerrato	Secano	2007	0,0476	0,0418	0,0534	0,0444	0,0405	0,0483	0,0572	0,0463	0,0681
LC	Campos	Secano	2007	0,0857	0,0684	0,1031	0,0964	0,0605	0,1324	0,1540	0,0904	0,2176
LC	Cerrato	Regadío	2007	0,0542	0,0402	0,0682	0,0606	0,0469	0,0744	0,1048	0,0750	0,1346
LC	Cerrato	Secano	2007	0,0518	0,0374	0,0662	0,0541	0,0394	0,0688	0,0744	0,0530	0,0959
Origen	Campos	Secano	2007	0,0224	0,0157	0,0290	0,0168	0,0122	0,0214	0,0094	0,0058	0,0131
Origen	Cerrato	Regadío	2007	0,0195	0,0124	0,0265	0,0149	0,0081	0,0217	0,0173	0,0146	0,0201
Origen	Cerrato	Secano	2007	0,0476	0,0418	0,0534	0,0444	0,0405	0,0483	0,0572	0,0463	0,0681
BC	Campos	Secano	2008	0,0853	0,0585	0,1122	0,1087	0,0871	0,1303	0,1281	0,1115	0,1447
BC	Cerrato	Regadío	2008	0,0978	0,0473	0,1484	0,0885	0,0433	0,1337	0,1161	0,0524	0,1798
BC	Cerrato	Secano	2008	0,1100	0,0881	0,1319	0,1382	0,1191	0,1572	0,1796	0,1002	0,2591
LD	Campos	Secano	2008	0,0443	-0,0045	0,0932	0,0505	-0,0137	0,1147	0,0349	0,0192	0,0506
LD	Cerrato	Regadío	2008	0,0488	0,0282	0,0694	0,0427	0,0314	0,0540	0,0527	0,0317	0,0738
LD	Cerrato	Secano	2008	0,0310	0,0234	0,0385	0,0441	0,0281	0,0601	0,0535	0,0395	0,0675
LC	Campos	Secano	2008	0,0325	0,0195	0,0455	0,0612	0,0268	0,0956	0,0955	0,0521	0,1389
LC	Cerrato	Regadío	2008	0,0718	0,0326	0,1110	0,1010	0,0268	0,1752	0,1646	0,0807	0,2484
LC	Cerrato	Secano	2008	0,0507	0,0373	0,0641	0,0816	0,0512	0,1119	0,1398	0,0902	0,1894
Origen	Campos	Secano	2008	0,0110	0,0059	0,0161	0,0103	0,0076	0,0131	0,0056	0,0044	0,0069
Origen	Cerrato	Regadío	2008	0,0146	0,0095	0,0197	0,0148	0,0106	0,0190	0,0179	0,0147	0,0211
Origen	Cerrato	Secano	2008	0,0227	0,0162	0,0293	0,0261	0,0192	0,0330	0,0309	0,0265	0,0354

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Cada valor corresponde a la medida de 2 muestras (n=2.) Se realizaron tres réplicas por muestra.

				Pcb118			Pcb153			Pcb138		
				<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>95,00%</i>
BC	Campos	Regadío	2005	0,0151	-0,0004	0,0306	0,0421	0,0272	0,0571	0,0426	0,0246	0,0606
BC	Campos	Secano	2005	0,0403	0,0204	0,0603	0,0844	0,0513	0,1174	0,0859	0,0476	0,1241
BC	Cerrato	Regadío	2005	0,0481	0,0410	0,0553	0,0937	0,0724	0,1151	0,0972	0,0733	0,1211
BC	Cerrato	Secano	2005	0,0442	0,0357	0,0528	0,1046	0,0928	0,1163	0,1072	0,0972	0,1172
LD	Campos	Regadío	2005	0,0085	0,0037	0,0132	0,0470	0,0272	0,0668	0,0449	0,0296	0,0602
LD	Campos	Secano	2005	0,0241	0,0113	0,0370	0,0528	0,0477	0,0580	0,0496	0,0469	0,0523
LD	Cerrato	Regadío	2005	0,0360	0,0328	0,0391	0,0907	0,0742	0,1072	0,0897	0,0758	0,1035
LD	Cerrato	Secano	2005	0,0539	0,0409	0,0669	0,1240	0,0978	0,1502	0,1208	0,0977	0,1438
LC	Campos	Regadío	2005	0,0070	0,0049	0,0092	0,0443	0,0345	0,0541	0,0421	0,0332	0,0509
LC	Campos	Secano	2005	0,0421	-0,0036	0,0878	0,0989	0,0531	0,1446	0,0919	0,0433	0,1406
LC	Cerrato	Regadío	2005	0,0386	0,0114	0,0658	0,1173	0,0575	0,1772	0,1116	0,0510	0,1723
LC	Cerrato	Secano	2005	0,0514	0,0035	0,0992	0,1275	0,0684	0,1867	0,1254	0,0625	0,1883
Origen	Campos	Regadío	2005	0,0060	-0,0013	0,0132	0,0248	0,0166	0,0330	0,0258	0,0180	0,0337
Origen	Campos	Secano	2005	0,0126	0,0005	0,0248	0,0310	0,0189	0,0430	0,0329	0,0163	0,0495
Origen	Cerrato	Regadío	2005	0,0131	0,0052	0,0210	0,0384	0,0311	0,0456	0,0366	0,0305	0,0428
Origen	Cerrato	Secano	2005	0,0303	0,0248	0,0357	0,0756	0,0605	0,0906	0,0739	0,0572	0,0905
BC	Campos	Regadío	2006	0,0081	0,0022	0,0140	0,0495	0,0277	0,0713	0,0520	0,0280	0,0759
BC	Campos	Secano	2006	0,0544	0,0389	0,0698	0,1615	0,1326	0,1904	0,1739	0,1401	0,2077

				Pcb118			Pcb153			Pcb138		
				<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>95,00%</i>
BC	Cerrato	Regadío	2006	0,0502	0,0155	0,0849	0,1854	0,0421	0,3286	0,1836	0,0435	0,3238
BC	Cerrato	Secano	2006	0,0193	0,0002	0,0383	0,0528	0,0400	0,0656	0,0560	0,0423	0,0697
LD	Campos	Regadío	2006	0,0382	0,0168	0,0596	0,2976	0,1471	0,4482	0,2882	0,1351	0,4412
LD	Campos	Secano	2006	0,0306	-0,0098	0,0710	0,0716	0,0483	0,0950	0,0685	0,0445	0,0925
LD	Cerrato	Regadío	2006	0,0242	0,0167	0,0317	0,0667	0,0603	0,0731	0,0726	0,0660	0,0791
LD	Cerrato	Secano	2006	0,0201	0,0035	0,0366	0,0575	0,0447	0,0702	0,0624	0,0443	0,0804
LC	Campos	Regadío	2006	0,0105	0,0085	0,0124	0,0436	0,0357	0,0514	0,0450	0,0372	0,0528
LC	Campos	Secano	2006	0,0050	0,0017	0,0082	0,0861	0,0710	0,1013	0,0767	0,0631	0,0903
LC	Cerrato	Regadío	2006	0,0175	0,0033	0,0317	0,0824	0,0306	0,1342	0,0822	0,0301	0,1343
LC	Cerrato	Secano	2006	0,0239	0,0199	0,0278	0,0441	0,0408	0,0474	0,0293	0,0253	0,0332
O	Campos	Regadío	2006	0,0142	0,0087	0,0198	0,0315	0,0231	0,0399	0,0166	0,0109	0,0224
Origen	Campos	Secano	2006	0,0353	0,0294	0,0412	0,0696	0,0579	0,0814	0,0434	0,0289	0,0580
Origen	Cerrato	Regadío	2006	0,0196	0,0148	0,0244	0,0326	0,0273	0,0380	0,0185	0,0133	0,0236
Origen	Cerrato	Secano	2006	0,0246	0,0090	0,0401	0,1295	0,0547	0,2042	0,1284	0,0595	0,1974
BC	Campos	Secano	2007	0,0508	0,0346	0,0670	0,1743	0,1140	0,2346	0,1883	0,1343	0,2423
BC	Cerrato	Regadío	2007	0,1074	0,0701	0,1448	0,2798	0,1636	0,3959	0,2768	0,1812	0,3724
BC	Cerrato	Secano	2007	0,0659	0,0516	0,0802	0,1443	0,0973	0,1913	0,1929	0,1493	0,2365
LD	Campos	Secano	2007	0,0226	0,0064	0,0388	0,0716	0,0646	0,0786	0,0745	0,0675	0,0815
LD	Cerrato	Regadío	2007	0,0388	0,0163	0,0612	0,1052	0,0549	0,1555	0,1053	0,0530	0,1576
LD	Cerrato	Secano	2007	0,0567	0,0275	0,0858	0,1327	0,1209	0,1445	0,1389	0,1268	0,1509
LC	Campos	Secano	2007	0,0648	0,0405	0,0891	0,4336	0,2834	0,5837	0,4109	0,2602	0,5617
LC	Cerrato	Regadío	2007	0,0706	0,0531	0,0880	0,3098	0,2345	0,3850	0,2882	0,2201	0,3563
LC	Cerrato	Secano	2007	0,0367	0,0274	0,0459	0,1974	0,1182	0,2766	0,1924	0,1149	0,2699
Origen	Campos	Secano	2007	0,0041	0,0027	0,0056	0,0109	0,0083	0,0134	0,0115	0,0083	0,0146
Origen	Cerrato	Regadío	2007	0,0124	0,0115	0,0133	0,0278	0,0261	0,0295	0,0290	0,0267	0,0314
Origen	Cerrato	Secano	2007	0,0567	0,0275	0,0858	0,1327	0,1209	0,1445	0,1389	0,1268	0,1509
BC	Campos	Secano	2008	0,0911	0,0718	0,1105	0,2466	0,1905	0,3027	0,2826	0,2099	0,3553
BC	Cerrato	Regadío	2008	0,0937	0,0419	0,1455	0,2038	0,1015	0,3060	0,2203	0,1028	0,3377
BC	Cerrato	Secano	2008	0,1454	0,0774	0,2133	0,3168	0,1686	0,4651	0,3658	0,1595	0,5720
LD	Campos	Secano	2008	0,0247	0,0073	0,0422	0,1022	0,0846	0,1199	0,1046	0,0841	0,1251
LD	Cerrato	Regadío	2008	0,0406	0,0278	0,0535	0,1321	0,0759	0,1884	0,1351	0,0790	0,1912
LD	Cerrato	Secano	2008	0,0308	0,0258	0,0357	0,1286	0,0955	0,1616	0,1298	0,0939	0,1656
LC	Campos	Secano	2008	0,0215	0,0204	0,0226	0,3303	0,1813	0,4793	0,3012	0,1676	0,4349
LC	Cerrato	Regadío	2008	0,1245	0,1029	0,1461	0,5228	0,3585	0,6870	0,4918	0,3562	0,6274
LC	Cerrato	Secano	2008	0,0908	0,0646	0,1170	0,4595	0,2891	0,6299	0,4110	0,2652	0,5567
Origen	Campos	Secano	2008	0,0028	0,0020	0,0036	0,0117	0,0099	0,0136	0,0122	0,0102	0,0142
Origen	Cerrato	Regadío	2008	0,0120	0,0094	0,0146	0,0259	0,0205	0,0312	0,0258	0,0196	0,0320
Origen	Cerrato	Secano	2008	0,0203	0,0179	0,0226	0,0420	0,0382	0,0458	0,0453	0,0407	0,0498

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Cada valor corresponde a la medida de 2 muestras (n=2.) Se realizaron tres réplicas por muestra.

				Pcb180			PCBs TOT			MO		
				<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>	<i>Media</i>	<i>-95,00%</i>	<i>+95,00%</i>
BC	Campos	Regadío	2005	0,0327	0,0186	0,0469	0,2448	0,1617	0,3279	1,0550	0,8423	1,2677
BC	Campos	Secano	2005	0,0699	0,0374	0,1025	0,4596	0,2953	0,6239	0,7700	0,6206	0,9194
BC	Cerrato	Regadío	2005	0,0699	0,0519	0,0879	0,4867	0,3567	0,6167	1,4200	1,3280	1,5120
BC	Cerrato	Secano	2005	0,0874	0,0735	0,1014	0,5367	0,4965	0,5769	2,0700	2,0470	2,0930
LD	Campos	Regadío	2005	0,0414	0,0197	0,0630	0,2272	0,1515	0,3028	1,2900	1,1980	1,3820
LD	Campos	Secano	2005	0,0468	0,0418	0,0519	0,2637	0,2528	0,2745	0,8150	0,8093	0,8207
LD	Cerrato	Regadío	2005	0,0737	0,0563	0,0911	0,4480	0,3736	0,5224	1,3650	1,3248	1,4052
LD	Cerrato	Secano	2005	0,0919	0,0714	0,1124	0,6423	0,5206	0,7640	2,1500	2,0925	2,2075
LC	Campos	Regadío	2005	0,0362	0,0259	0,0465	0,2215	0,1807	0,2623	1,3000	1,2770	1,3230
LC	Campos	Secano	2005	0,0970	0,0525	0,1415	0,4548	0,2155	0,6942	0,8650	0,4339	1,2961
LC	Cerrato	Regadío	2005	0,1063	0,0393	0,1732	0,5169	0,2534	0,7804	1,4600	1,3795	1,5405
LC	Cerrato	Secano	2005	0,1138	0,0379	0,1897	0,5823	0,3190	0,8455	2,3000	2,2655	2,3345
Origen	Campos	Regadío	2005	0,0147	0,0033	0,0260	0,1361	0,0955	0,1766	1,1550	1,0113	1,2987
Origen	Campos	Secano	2005	0,0087	0,0036	0,0139	0,2361	0,1181	0,3541	0,6450	0,6163	0,6737
Origen	Cerrato	Regadío	2005	0,0169	0,0121	0,0217	0,2109	0,1456	0,2762	1,5250	1,3928	1,6572
Origen	Cerrato	Secano	2005	0,0377	0,0302	0,0452	0,4311	0,3387	0,5234	2,2150	2,0253	2,4047
BC	Campos	Regadío	2006	0,0449	0,0209	0,0690	0,2299	0,1537	0,3061	1,6400	1,5595	1,7205
BC	Campos	Secano	2006	0,1679	0,1361	0,1996	0,7758	0,6347	0,9168	0,9350	0,8488	1,0212
BC	Cerrato	Regadío	2006	0,2044	0,0235	0,3853	0,8342	0,1992	1,4691	1,5450	1,3898	1,7002
BC	Cerrato	Secano	2006	0,0467	0,0352	0,0581	0,2241	0,1592	0,2889	1,9800	1,9455	2,0145
LD	Campos	Regadío	2006	0,3700	0,1654	0,5745	1,1737	0,5826	1,7649	1,9000	1,7620	2,0380
LD	Campos	Secano	2006	0,0717	0,0499	0,0936	0,3699	0,1527	0,5872	0,9250	0,8273	1,0227
LD	Cerrato	Regadío	2006	0,0633	0,0574	0,0693	0,3374	0,2940	0,3809	1,3200	1,2855	1,3545
LD	Cerrato	Secano	2006	0,0474	0,0432	0,0515	0,2554	0,1806	0,3302	2,0200	1,8820	2,1580
LC	Campos	Regadío	2006	0,0357	0,0296	0,0418	0,1874	0,1414	0,2334	1,8700	0,0000	0,0000
LC	Campos	Secano	2006	0,1073	0,0682	0,1463	0,3404	0,2685	0,4123	0,9367	0,7941	1,0793
LC	Cerrato	Regadío	2006	0,0822	0,0263	0,1381	0,3719	0,1451	0,5986	1,5700	1,4206	1,7194
LC	Cerrato	Secano	2006	0,0212	0,0181	0,0242	0,2352	0,2112	0,2592	2,1150	1,9713	2,2587
O	Campos	Regadío	2006	0,0131	0,0098	0,0163	0,1631	0,1199	0,2063	1,3200	1,0211	1,6189
Origen	Campos	Secano	2006	0,0305	0,0246	0,0365	0,4717	0,3628	0,5806	0,6700	0,5780	0,7620
Origen	Cerrato	Regadío	2006	0,0152	0,0137	0,0166	0,1909	0,1607	0,2210	1,3050	1,2533	1,3567
Origen	Cerrato	Secano	2006	0,1428	0,0487	0,2369	0,5330	0,2575	0,8086	2,1350	1,9223	2,3477
BC	Campos	Secano	2007	0,1777	0,1032	0,2521	0,7931	0,5631	1,0230	1,1800	0,8351	1,5249
BC	Cerrato	Regadío	2007	0,3146	0,1192	0,5100	1,3006	0,8621	1,7391	1,5750	1,4773	1,6727
BC	Cerrato	Secano	2007	0,1769	0,0625	0,2912	0,8223	0,6684	0,9761	2,0850	2,0793	2,0907
LD	Campos	Secano	2007	0,0679	0,0553	0,0804	0,3167	0,2848	0,3487	1,2700	1,1435	1,3965
LD	Cerrato	Regadío	2007	0,0859	0,0379	0,1340	0,4613	0,2506	0,6720	1,4350	1,3948	1,4752
LD	Cerrato	Secano	2007	0,1204	0,1034	0,1374	0,5978	0,5525	0,6431	2,1800	2,0880	2,2720
LC	Campos	Secano	2007	0,4497	0,3003	0,5991	1,6952	1,1117	2,2787	1,0400	0,9250	1,1550
LC	Cerrato	Regadío	2007	0,2944	0,2386	0,3502	1,1825	0,9332	1,4319	1,5600	1,5025	1,6175
LC	Cerrato	Secano	2007	0,1959	0,0994	0,2925	0,8028	0,5043	1,1013	2,6050	2,5993	2,6107
Origen	Campos	Secano	2007	0,0058	0,0039	0,0077	0,0809	0,0587	0,1030	0,5750	0,5118	0,6382

				Pcb180			PCBs TOT			MO		
				Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%	Media	-95,00%	+95,00%
Origen	Cerrato	Regadío	2007	0,0157	0,0149	0,0165	0,1366	0,1155	0,1577	1,3450	1,1783	1,5117
Origen	Cerrato	Secano	2007	0,1204	0,1034	0,1374	0,5978	0,5525	0,6431	2,1800	2,0880	2,2720
BC	Campos	Secano	2008	0,2340	0,1846	0,2834	1,1764	0,9216	1,4312	1,0898	1,0679	1,1117
BC	Cerrato	Regadío	2008	0,1766	0,0779	0,2752	0,9967	0,4732	1,5202	1,7203	1,5655	1,8750
BC	Cerrato	Secano	2008	0,2511	0,1990	0,3032	1,5069	0,9300	2,0838	2,4469	2,3240	2,5698
LD	Campos	Secano	2008	0,1006	0,0818	0,1195	0,4619	0,3279	0,5960	0,9382	0,9371	0,9392
LD	Cerrato	Regadío	2008	0,1254	0,0568	0,1939	0,5774	0,3532	0,8017	1,6566	1,4112	1,9020
LD	Cerrato	Secano	2008	0,1034	0,0641	0,1427	0,5211	0,3787	0,6636	1,9882	1,8661	2,1104
LC	Campos	Secano	2008	0,3506	0,2091	0,4922	1,1929	0,6793	1,7064	1,0888	0,7888	1,3888
LC	Cerrato	Regadío	2008	0,5177	0,4354	0,6000	1,9942	1,4123	2,5760	1,8844	1,8631	1,9058
LC	Cerrato	Secano	2008	0,4368	0,2728	0,6007	1,6701	1,1055	2,2347	2,6387	2,6301	2,6473
Origen	Campos	Secano	2008	0,0069	0,0054	0,0084	0,0606	0,0524	0,0688	0,7250	0,6388	0,8112
Origen	Cerrato	Regadío	2008	0,0143	0,0101	0,0185	0,1304	0,1094	0,1514	1,2800	0,0000	0,0000
Origen	Cerrato	Secano	2008	0,0248	0,0221	0,0275	0,2314	0,1750	0,2878	2,0350	1,9603	2,1097

Todas las concentraciones de PCBs son expresadas en ng/g \pm intervalo de confianza (95%).

Cada valor corresponde a la medida de 2 muestras (n=2.) Se realizaron tres réplicas por muestra.

A.5.2 Análisis estadístico de los valores de los suelos tratados y sin tratar (suelo origen).

Tabla A.5.2: Análisis de varianza (ANOVA) de los valores de PCBs y materia orgánica, de los suelos tratados y sin tratar con fertilizantes orgánicos, respecto a los factores año, tratamiento, tipo y zona.

			PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	PCB TOT	MO
Efecto	Num DF	Den DF	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr
Año	3	56	0,1065	0,0147	<,0001	0,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001
Tratamiento	3	56	0,0011	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001
Año*Tratamiento	9	56	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	0,0004
Zona	1	56	0,0274	0,1795	0,0392	0,0001	0,4320	0,3077	0,9481	0,2250	<,0001
Año*Zona	3	56	0,0079	0,0175	0,0075	0,0116	0,0171	0,0388	0,1220	0,0206	<,0001
Tratamiento*Zona	3	56	0,4465	0,4854	0,0240	0,1845	0,1519	0,1083	0,1889	0,1054	0,2594
Año*Tratamiento*Zona	9	56	0,0204	0,1397	0,1014	0,0003	0,3493	0,3164	0,2287	0,3007	0,2401
Tipo	1	56	0,0103	0,0533	0,2123	0,1512	0,9364	0,9609	0,4964	0,7198	0,0004
Año*Tipo	3	56	0,1815	0,5460	0,3552	0,2176	0,1237	0,2385	0,2806	0,1636	0,0016
Tratamiento*Tipo	3	56	0,0025	0,0542	0,0292	0,1332	0,4252	0,3303	0,4800	0,1407	0,2336
Año*Tratamiento*Tipo	9	56	0,7309	0,6966	0,5694	0,3134	0,2950	0,5258	0,3749	0,3706	0,2928
Zona*Tipo	1	56	0,1490	0,0248	0,0201	0,0845	0,7493	0,7962	0,8383	0,4038	<,0001
Año*Zona*Tipo	1	56	0,0003	0,0671	0,1604	0,5573	0,8761	0,8911	0,9623	0,4762	0,0008
Tratamiento*Zona*Tipo	3	56	0,1071	0,0635	0,0316	0,0735	0,1009	0,0711	0,0340	0,1060	0,5552
Año*Tratam*Zona*Tipo	3	56	0,1104	0,0748	0,0325	0,3110	0,1012	0,1022	0,0875	0,0875	0,2951

Los valores con color rojo indican que el factor es significativo para $p < 0,05$ (n=84, tres réplicas por muestra)

Tablas A.5.3: Análisis de comparación de medias según Tukey de los valores de cada congénere de PCB y materia orgánica respecto al Factor Tratamiento.

PCB28

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	0.0003	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.0026	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	0.0137	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.7723	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	0.5881	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	0.9772	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCB52

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.1285	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.0900	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	0.1152	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	0.0011	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCB101

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	1.0000	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCB118

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.1503	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.0076	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCB 153

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	0.0002	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.0193	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCB138

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.1939	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCB180

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	0.0003	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.0101	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

PCBs TOTALES

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.3554	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

MO

Diferencias de medias de mínimos cuadrados											
Efecto	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Tratamiento	Zona	Tipo	Año	Ajuste	Adj P	Alfa
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo Desh.				Tukey-Kramer	0.7915	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.9395	0.05
Tratamiento	Basura Comp.				Origen				Tukey-Kramer	0.0003	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Lodo compostado				Tukey-Kramer	0.2218	0.05
Tratamiento	Lodo Desh.				Origen				Tukey-Kramer	0.0009	0.05
Tratamiento	Lodo compostado				Origen				Tukey-Kramer	<.0001	0.05

Los valores son significativamente diferentes para Adj P<0,05.

Tablas A.5.4: Análisis de comparación de medias según Tukey de los valores de cada congénere de PCB y de la materia orgánica respecto al Factor de la interacción Año*Tratamiento.

PCB 28

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,3894														
LC 2005	0,0535	0,4217													
Origen 2005	0,6803	0,6091	0,1214												
BC 2006	0,0529	0,3381	0,774	0,1091											
LD 2006	0,0005	0,0339	0,0946	0,0017	0,2872										
LC 2006	0,0001	0,0155	0,0372	0,0004	0,1734	0,6995									
Origen 2006	0,1634	0,0491	0,0048	0,0866	0,0051	0,0001	0,0001								
BC 2007	0,413	0,1287	0,0117	0,2327	0,0129	0,0001	0,0001	0,5143							
LD 2007	0,0017	0,101	0,3174	0,0057	0,6642	0,2388	0,0672	0,00003	0,00004						
LC 2007	0,9145	0,3811	0,0285	0,7088	0,0355	0,0001	0,0001	0,1123	0,3118	0,00001					
Origen 2007	0,00001	0,0003	0,00001	0,00001	0,0078	0,0125	0,0168	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001			
BC 2008	0,4421	0,0131	0,0016	0,0222	0,0016	0,0001	0,00001	0,4158	0,158	0,0002	0,0279	0,0001			
LD 2008	0,0173	0,2062	0,5465	0,0423	0,8102	0,3576	0,2045	0,0017	0,0038	0,8683	0,0074	0,0044	0,0007		
Origen 2008	0,2687	0,7847	0,6586	0,4344	0,5292	0,0975	0,0547	0,0334	0,0867	0,2461	0,254	0,0026	0,0091	0,3732	
LC 2008	0,00001	0,00001	0,00001	0,0001	0,0012	0,0005	0,00004	0,00001	0,00001	0,0001	0,0001	0,052	0,0001	0,0004	0,0005

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para p<0,05

PCB 52

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,3904														
LC 2005	0,1567	0,3296													
Origen 2005	0,4141	0,7394	0,6906												
BC 2006	0,739	0,5282	0,5308	0,777											
LD 2006	0,0007	0,00006	0,1088	0,0676	0,0777										
LC 2006	0,006	0,0077	0,3327	0,2002	0,1835	0,4229									
Origen 2006	0,0025	0,00008	0,3723	0,2178	0,2025	0,2141	0,7796								
BC 2007	0,0343	0,0099	0,0052	0,0153	0,0472	0,0002	0,00006	0,00005							
LD 2007	0,003	0,001	0,4095	0,2392	0,218	0,1801	0,7065	0,8906	0,0006						
LC 2007	0,0882	0,0193	0,0102	0,0368	0,1191	0,00001	0,0006	0,0004	0,483	0,0005					
Origen 2007	0,00001	0,00001	0,0008	0,0011	0,005	0,0431	0,0021	0,0001	0,00001	0,00001	0,00001				
BC 2008	0,00001	0,00001	0,0001	0,00001	0,0005	0,00001	0,00001	0,0001	0,1044	0,00001	0,0143	0,00001			
LD 2008	0,6252	0,9051	0,6949	0,9282	0,8785	0,1587	0,312	0,3478	0,0438	0,3681	0,108	0,0203	0,00005		
LC 2008	0,1819	0,113	0,068	0,1059	0,1645	0,0154	0,0278	0,0302	0,9958	0,0318	0,6372	0,0035	0,2263	0,1467	
Origen 2008	0,00001	0,00001	0,0008	0,0011	0,0049	0,0407	0,0018	0,0001	0,00001	0,00001	0,00001	0,9994	0,0001	0,02	0,0035

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para p<0,05

PCB 101

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,3179														
LC 2005	0,5836	0,9944													
Origen 2005	0,0006	0,0005	0,0735												
BC 2006	0,8516	0,841	0,8612	0,1524											
LD 2006	0,0008	0,0007	0,0725	0,9582	0,1489										
LC 2006	0,8526	0,5066	0,5875	0,04	0,7777	0,0393									
Origen 2006	0,0021	0,0003	0,2089	0,173	0,3019	0,1779	0,1017								
BC 2007	0,0004	0,00001	0,0005	0,00001	0,0033	0,0001	0,0038	0,0001							
LD 2007	0,5017	0,9542	0,9738	0,0427	0,8352	0,0428	0,5452	0,1463	0,0003						
LC 2007	0,0003	0,0001	0,0003	0,00001	0,0016	0,00001	0,0018	0,00001	0,591	0,0002					
Origen 2007	0,00001	0,00001	0,0008	0,0028	0,0147	0,006	0,0012	0,0001	0,00001	0,00001	0,00001				
BC 2008	0,0002	0,00001	0,0002	0,0001	0,0006	0,00001	0,0007	0,00001	0,1279	0,0002	0,2854	0,00001			
LD 2008	0,8155	0,5784	0,7296	0,0052	0,9532	0,0057	0,7496	0,021	0,0004	0,6676	0,0003	0,00001	0,0002		
LC 2008	0,0024	0,0013	0,0019	0,0002	0,0038	0,0002	0,0048	0,0004	0,2634	0,0016	0,4712	0,00001	0,8207	0,0022	
Origen 2008	0,00001	0,00001	0,0014	0,0069	0,0199	0,0137	0,0018	0,0001	0,0001	0,0002	0,00001	0,2827	0,0001	0,00001	0,0001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para p<0,05

PCB 118

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,2768														
LC 2005	0,8334	0,7158													
Origen 2005	0,00001	0,0006	0,0865												
BC 2006	0,6703	0,787	0,8954	0,0405											
LD 2006	0,0206	0,1206	0,2597	0,2643	0,2162										
LC 2006	0,0355	0,1684	0,2748	0,3415	0,2396	0,9965									
Origen 2006	0,0057	0,00571	0,2953	0,004	0,2375	0,6972	0,7393								
BC 2007	0,0032	0,0005	0,0138	0,00001	0,0041	0,00001	0,00001	0,0001							
LD 2007	0,7886	0,3015	0,731	0,0038	0,5684	0,0485	0,0618	0,0415	0,0123						
LC 2007	0,0039	0,00001	0,0635	0,00001	0,0128	0,00001	0,00001	0,00001	0,1677	0,0525					
Origen 2007	0,0001	0,00001	0,0263	0,02	0,0062	0,0202	0,0518	0,00001	0,00001	0,0003	0,0001				
BC 2008	0,0006	0,0002	0,0014	0,0001	0,0006	0,0001	0,00001	0,00001	0,1235	0,0014	0,0115	0,00001			
LD 2008	0,4172	0,786	0,8133	0,0005	0,9158	0,085	0,1234	0,0375	0,0008	0,3962	0,0002	0,0001	0,0002		
LC 2008	0,0001	0,00001	0,0003	0,00001	0,0001	0,00001	0,00001	0,00001	0,7274	0,0001	0,0015	0,00001	0,1249	0,00001	
Origen 2008	0,00001	0,00001	0,0372	0,0897	0,0105	0,0442	0,0934	0,00001	0,0001	0,00006	0,00001	0,0143	0,00001	0,00001	0,00001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para p<0,05

PCB 153

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,794														
LC 2005	0,433	0,3362													
Origen 2005	0,0001	0,0001	0,0044												
BC 2006	0,3462	0,2988	0,678	0,032											
LD 2006	0,0171	0,0016	0,0488	0,0001	0,1046										
LC 2006	0,071	0,0573	0,2025	0,0045	0,4472	0,0163									
Origen 2006	0,0001	0,0001	0,0059	0,5008	0,037	0,0001	0,0052								
BC 2007	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0203	0,0001	0,2134	0,0001							
LD 2007	0,176	0,0993	0,78888	0,00001	0,7929	0,0031	0,2387	0,0001	0,0001						
LC 2007	0,00001	0,001	0,0001	0,0001	0,0007	0,0001	0,0069	0,0001	0,0259	0,0001	0,0001				
Origen 2007	0,0001	0,0001	0,0002	0,00001	0,0075	0,0001	0,001	0,0001	0,0001	0,000001	0,00001	0,00001			
BC 2008	0,0002	0,0002	0,0013	0,0001	0,0098	0,0001	0,0624	0,0001	0,2354	0,0014	0,356	0,0001			
LD 2008	0,0473	0,0258	0,3516	0,00001	0,8118	0,0013	0,4882	0,0001	0,0031	0,4319	0,0003	0,0001	0,0056		
LC 2008	0,0001	0,00001	0,00001	0,0001	0,0002	0,00001	0,0009	0,0001	0,0029	0,0001	0,1628	0,00001	0,0389	0,0001	
Origen 2008	0,00001	0,00001	0,0003	0,00001	0,009	0,00001	0,0012	0,0001	0,0001	0,0001	0,0142	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$

PCB 138

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,4998														
LC 2005	0,6582	0,4042													
Origen 2005	0,00001	0,00001	0,0121												
BC 2006	0,3168	0,2105	0,5242	0,0225											
LD 2006	0,0396	0,0088	0,1219	0,0001	0,0914										
LC 2006	0,1029	0,0624	0,2092	0,0059	0,5631	0,025									
Origen 2006	0,00001	0,0001	0,0012	0,001	0,0062	0,0001	0,0017								
BC 2007	0,00001	0,0001	0,00001	0,001	0,0069	0,0001	0,0651	0,0001							
LD 2007	0,1798	0,0448	0,5738	0,001	0,7696	0,0034	0,3266	0,0001	0,001						
LC 2007	0,00001	0,0001	0,0001	0,001	0,0019	0,0001	0,0103	0,00001	0,1213	0,0002					
Origen 2007	0,00001	0,00001	0,0008	0,001	0,005	0,00001	0,0013	0,1604	0,0001	0,00001	0,000001	0,000001			
BC 2008	0,0003	0,0002	0,0008	0,001	0,0063	0,00001	0,0247	0,0001	0,2122	0,0013	0,9128	0,001			
LD 2008	0,0621	0,0174	0,2622	0,001	0,8533	0,0022	0,6066	0,00001	0,0007	0,4726	0,0009	0,001	0,0041		
LC 2008	0,0001	0,0001	0,0001	0,001	0,00002	0,0001	0,0008	0,0001	0,0083	0,000001	0,1895	0,001	0,1805	0,00001	
Origen 2008	0,00001	0,00001	0,0013	0,001	0,0066	0,00001	0,0018	0,5811	0,00001	0,000001	0,001	0,0065	0,0001	0,0001	0,00001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$

PCB 180

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,8784														
LC 2005	0,3251	0,2794													
Origen 2005	0,00001	0,0001	0,0029												
BC 2006	0,2181	0,2001	0,5476	0,0196											
LD 2006	0,2197	0,1557	0,1312	0,00001	0,1313										
LC 2006	0,0233	0,0206	0,0963	0,0015	0,3367	0,01222									
Origen 2006	0,0001	0,0001	0,003	0,8507	0,02	0,0001	0,0015								
BC 2007	0,0001	0,0001	0,0003	0,0001	0,0319	0,0001	0,3849	0,0001							
LD 2007	0,1065	0,0683	0,9061	0,0001	0,5644	0,0105	0,0892	0,0001	0,0001						
LC 2007	0,00011	0,0001	0,0001	0,0001	0,0033	0,001	0,0495	0,0001	0,1213	0,0001					
Origen 2007	0,00001	0,0001	0,0013	0,0203	0,0134	0,0001	0,001	0,0001	0,0001	0,00001	0,00001				
BC 2008	0,00001	0,0001	0,0015	0,0001	0,0489	0,0001	0,4347	0,0001	0,9541	0,0007	0,1289	0,00001			
LD 2008	0,0607	0,0457	0,4915	0,0001	0,8931	0,0147	0,2073	0,0001	0,0022	0,4799	0,0005	0,00001	0,0071		
LC 2008	0,001	0,00001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0019	0,0001	0,0038	0,00001	0,1427	0,00001	0,0045	0,0001	
Origen 2008	0,0001	0,0001	0,0016	0,0982	0,0149	0,00001	0,0011	0,0001	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001	0,0057	0,0001	0,0001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$

PCB s TOTALES

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,4232														
LC 2005	0,8988	0,5735													
Origen 2005	0,0005	0,00001	0,03333												
BC 2006	0,5667	0,3959	0,66	0,0697											
LD 2006	0,0028	0,0003	0,0751	0,2904	0,1116										
LC 2006	0,2374	0,14	0,3249	0,0156	0,6538	0,0275									
Origen 2006	0,0003	0,00001	0,0399	0,6798	0,0798	0,371	0,0181								
BC 2007	0,00001	0,00001	0,00001	0,0001	0,0049	0,00001	0,021	0,00001							
LD 2007	0,7049	0,2928	0,8846	0,0016	0,7052	0,0062	0,3333	0,0016	0,0001						
LC 2007	0,0001	0,0001	0,0002	0,00001	0,0025	0,0001	0,0074	0,00001	0,1816	0,0001					
Origen 2007	0,0001	0,00001	0,0004	0,00001	0,0075	0,000001	0,0011	0,0001	0,00001	0,00001	0,00001				
BC 2008	0,0002	0,0001	0,0005	0,00001	0,0043	0,00001	0,0115	0,00001	0,2198	0,0003	0,9994	0,0001			
LD 2008	0,3117	0,1159	0,5024	0,0015	0,979	0,0045	0,5947	0,0017	0,00001	0,518	0,0005	0,0001	0,0013		
LC 2008	0,00001	0,00001	0,0001	0,00001	0,0004	0,0001	0,0009	0,0001	0,0173	0,0001	0,21	0,00001	0,225	0,00001	
Origen 2008	0,0001	0,0001	0,0007	0,00001	0,0097	0,0001	0,0015	0,0001	0,00001	0,0001	0,00001	0,2348	0,00001	0,00001	0,00001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$

Materia Orgánica

Muestra	BC 2005	LD 2005	LC 2005	Origen 2005	BC 2006	LD 2006	LC 2006	Origen 2006	BC 2007	LD 2007	LC 2007	Origen 2007	BC 2008	LD 2008	LC 2008
BC 2005															
LD 2005	0,0035														
LC 2005	0,8118	1													
Origen 2005	0,9995	0,9422	0,9603												
BC 2006	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0566											
LD 2006	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0245	0,9977										
LC 2006	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0655	1	0,9959									
Origen 2006	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0236	0,9966	1	0,9943								
BC 2007	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,2983	0,9995	0,9487	0,9998	0,9189							
LD 2007	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,7805	0,7646	0,4002	0,8189	0,4224	0,9997						
LC 2007	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,5001	0,001	<0,0001	0,0059	0,0188	0,9966	1					
Origen 2007	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0095	0,7725	0,9649	0,7486	1	0,6248	0,1593	<0,0001				
BC 2008	0,0003	0,0038	0,0081	0,0129	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001		
LD 2008	0,001	0,1389	0,4554	0,3841	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,3255	
LC 2008	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0102	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,9995	0,0774
Origen 2008	1	0,2451	0,7434	1	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0007	<0,0001	<0,0001	0,0002	0,004	<0,0001

Los valores con color rojo indican que las diferencias son significativas para $p < 0,05$

Tabla A.5.5: Test de normalidad (Kolmogorov)

Variable	P valor
PCB 28	$p > 0,15$
PCB 52	$p > 0,15$
PCB 101	$p > 0,15$
PCB 118	$p > 0,15$
PCB 153	$p > 0,15$
PCB 138	$p > 0,15$
PCB 180	$p > 0,15$
PCB Totales	$p > 0,15$
Materia orgánica	$p > 0,15$

Con un p-valor mayor de 0,05, se acepta que los datos siguen una distribución normal, ($n=84$, tres réplicas por muestra).

Tabla A.5.6: Test del ratio de verosimilitud del modelo nulo

Variable	P valor
PCB 28	0,0285
PCB 52	<0,0001
PCB 101	<0,0001
PCB 118	<0,0001
PCB 153	<0,0001
PCB 138	<0,0001
PCB 180	<0,0001
PCB Totales	<0,0001
Materia orgánica	<0,0001

Cuando $p < 0,05$ está justificada la necesidad de aplicar un modelo lineal mixto

Tabla A.5.7: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos tratados con compost de residuos sólidos urbanos (BC).

Variable									
	MO	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
PCB28	0,2410	0,1616	0,3999	-0,2719	0,5538	-0,3173	0,1712	0,2685	0,0579
	p=0,027	p=0,142	p=0,000	p=0,012	p=0,000	p=0,003	p=0,119	p=0,014	p=0,601
PCB52	0,1929	0,0878	0,3830	-0,4085	0,5204	-0,3287	0,0649	0,2984	0,1012
	p=0,079	p=0,427	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,002	p=0,557	p=0,006	p=0,360
PCB101	0,2482	0,1250	0,4918	-0,2691	0,6165	-0,3692	0,1549	0,3493	0,1971
	p=0,023	p=0,257	p=0,000	p=0,013	p=0,000	p=0,001	p=0,159	p=0,001	p=0,072
PCB118	0,3126	0,0913	0,4660	-0,1875	0,6163	-0,4004	0,1128	0,4053	0,2517
	p=0,004	p=0,409	p=0,000	p=0,088	p=0,000	p=0,000	p=0,307	p=0,000	p=0,021
PCB153	0,2087	0,1379	0,5566	-0,1862	0,6636	-0,3721	0,2390	0,3408	0,2236
	p=0,057	p=0,211	p=0,000	p=0,090	p=0,000	p=0,000	p=0,029	p=0,002	p=0,041
PCB138	0,2473	0,0704	0,4993	-0,2387	0,6154	-0,4038	0,1736	0,3546	0,2503
	p=0,023	p=0,524	p=0,000	p=0,029	p=0,000	p=0,000	p=0,114	p=0,001	p=0,022
PCB180	0,1503	0,1293	0,5192	-0,1697	0,5730	-0,3392	0,2575	0,2840	0,2939
	p=0,172	p=0,241	p=0,000	p=0,123	p=0,000	p=0,002	p=0,018	p=0,009	p=0,007
PCBs TOT	0,2342	0,1203	0,5316	-0,2420	0,6474	-0,3933	0,2035	0,3532	0,2411
	p=0,032	p=0,276	p=0,000	p=0,027	p=0,000	p=0,000	p=0,063	p=0,001	p=0,027

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=21$, tres réplicas por muestra)

Tabla A.5.8: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos tratados con lodo deshidratado (LD).

Variable									
	MO	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
PCB28	0,1578	-0,0693	-0,0006	0,2064	0,2291	-0,2755	0,3638	0,0315	-0,1403
	p=0,152	p=0,531	p=0,995	p=0,060	p=0,036	p=0,011	p=0,001	p=0,776	p=0,203
PCB52	0,0980	-0,0654	-0,0206	-0,0289	0,1598	-0,2227	0,2085	0,0433	-0,1287
	p=0,375	p=0,554	p=0,853	p=0,794	p=0,147	p=0,042	p=0,057	p=0,696	p=0,243
PCB101	0,2959	-0,1239	0,0984	0,0097	0,2672	-0,3433	0,2351	0,2279	0,0868
	p=0,006	p=0,261	p=0,373	p=0,930	p=0,014	p=0,001	p=0,031	p=0,037	p=0,432
PCB118	0,2988	-0,1245	0,1260	0,0095	0,1879	-0,3224	0,1685	0,2905	0,2563
	p=0,006	p=0,259	p=0,253	p=0,931	p=0,087	p=0,003	p=0,125	p=0,007	p=0,019
PCB153	0,4188	-0,1773	0,2066	-0,1045	0,1666	-0,5279	0,2037	0,4054	0,3673
	p=0,000	p=0,107	p=0,059	p=0,344	p=0,130	p=0,000	p=0,063	p=0,000	p=0,001
PCB138	0,4428	-0,1855	0,2315	-0,1061	0,1761	-0,5435	0,2000	0,4424	0,3981
	p=0,000	p=0,091	p=0,034	p=0,337	p=0,109	p=0,000	p=0,068	p=0,000	p=0,000
PCB180	0,2961	-0,0950	0,3191	-0,1743	0,1167	-0,4495	0,1721	0,3274	0,4146
	p=0,006	p=0,390	p=0,003	p=0,113	p=0,291	p=0,000	p=0,118	p=0,002	p=0,000
PCBs TOT	0,3609	-0,1493	0,1870	-0,0521	0,2121	-0,4831	0,2587	0,3279	0,2562
	p=0,001	p=0,175	p=0,089	p=0,638	p=0,053	p=0,000	p=0,018	p=0,002	p=0,019

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=21$, tres réplicas por muestra)

Tabla A.5.9: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos tratados con lodo compostado (LC).

Variable									
	MO	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
PCB28	0,1725	-0,0050	0,2262	-0,1791	0,2311	-0,2260	0,2986	-0,0203	-0,0060
	p=0,117	p=0,964	p=0,039	p=0,103	p=0,034	p=0,039	p=0,006	p=0,855	p=0,957
PCB52	0,1707	0,0469	0,4796	-0,2945	0,3279	-0,2592	0,4716	0,1183	0,1143
	p=0,121	p=0,672	p=0,000	p=0,007	p=0,002	p=0,017	p=0,000	p=0,284	p=0,300
PCB101	0,2135	0,0349	0,5867	-0,2466	0,3792	-0,3531	0,5717	0,1929	0,2618
	p=0,051	p=0,752	p=0,000	p=0,024	p=0,000	p=0,001	p=0,000	p=0,079	p=0,016
PCB118	0,3435	0,0314	0,4921	-0,0621	0,4271	-0,3049	0,5188	0,1964	0,2496
	p=0,001	p=0,777	p=0,000	p=0,575	p=0,000	p=0,005	p=0,000	p=0,073	p=0,022
PCB153	0,2286	0,0169	0,6534	-0,2406	0,3962	-0,3852	0,6370	0,2341	0,3296
	p=0,036	p=0,879	p=0,000	p=0,027	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,032	p=0,002
PCB138	0,2344	0,0191	0,6562	-0,2163	0,3931	-0,3827	0,6484	0,2308	0,3529
	p=0,032	p=0,863	p=0,000	p=0,048	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,035	p=0,001
PCB180	0,2041	0,0227	0,6601	-0,2099	0,3513	-0,3625	0,6791	0,2194	0,4053
	p=0,063	p=0,838	p=0,000	p=0,055	p=0,001	p=0,001	p=0,000	p=0,045	p=0,000
PCBs TOT	0,2337	0,0231	0,6447	-0,2271	0,3911	-0,3752	0,6460	0,2183	0,3369
	p=0,032	p=0,835	p=0,000	p=0,038	p=0,000	p=0,000	p=0,000	p=0,046	p=0,002

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=21$, tres réplicas por muestra)

Tabla A.5.10: Datos del análisis de correlación entre los valores de PCBs respecto al contenido de metales pesados y materia orgánica en los suelos sin tratar (suelo origen).

Variable									
	MO	Fe	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd
PCB28	-0,0542	-0,2037	-0,0423	0,2185	0,0345	0,0483	0,0507	-0,2703	-0,2477
	p=0,624	p=0,063	p=0,703	p=0,046	p=0,756	p=0,662	p=0,647	p=0,013	p=0,023
PCB52	-0,0203	-0,1201	-0,1408	0,0389	0,0334	0,1140	-0,0509	-0,2313	-0,2913
	p=0,855	p=0,276	p=0,202	p=0,726	p=0,763	p=0,302	p=0,646	p=0,034	p=0,007
PCB101	0,0654	-0,2311	-0,0041	0,0179	0,0522	-0,0320	-0,0440	-0,1506	-0,0868
	p=0,554	p=0,034	p=0,970	p=0,872	p=0,637	p=0,772	p=0,691	p=0,171	p=0,432
PCB118	0,3465	-0,3738	0,0570	0,2275	0,2646	-0,2304	0,1638	0,0623	0,0366
	p=0,001	p=0,000	p=0,606	p=0,037	p=0,015	p=0,035	p=0,137	p=0,574	p=0,741
PCB153	0,4173	-0,3792	-0,0244	0,2630	0,3248	-0,1459	0,2063	0,1062	-0,0334
	p=0,000	p=0,000	p=0,825	p=0,016	p=0,003	p=0,185	p=0,060	p=0,336	p=0,763
PCB138	0,4878	-0,2701	-0,0494	0,1588	0,3531	-0,1292	0,1762	0,2769	-0,0315
	p=0,000	p=0,013	p=0,655	p=0,149	p=0,001	p=0,242	p=0,109	p=0,011	p=0,776
PCB180	0,5383	-0,4051	0,0509	0,2598	0,3888	-0,2314	0,2981	0,3063	0,0611
	p=0,000	p=0,000	p=0,646	p=0,017	p=0,000	p=0,034	p=0,006	p=0,005	p=0,581
PCBs TOT	0,2045	-0,2872	-0,0406	0,1712	0,1781	-0,0564	0,0933	-0,0441	-0,1508
	p=0,062	p=0,008	p=0,714	p=0,120	p=0,105	p=0,611	p=0,398	p=0,690	p=0,171

Los valores con color rojo indican que las correlaciones son significativas para $p < 0,05$ ($n=21$, tres réplicas por muestra)