

PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS

MEMORIAS

MEDELLÍN, 26 AL 28 DE JULIO DEL 2000
Doctora ANA MARÍA GONZÁLEZ

Organizan:

CENTRO NACIONAL DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA Y
TECNOLOGÍAS AMBIENTALES
ESCUELA DE INGENIERÍA DE ANTIOQUIA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Apoyan:

ICETEX

TEMA 1.

DEGRADACIÓN Y CONTAMINACIÓN DEL SUELO.

El suelo es un cuerpo natural, de profundidad variable, compuesto de materiales orgánicos y minerales que, a su vez, se diferencian entre sí por sus propiedades físicas químicas y mineralógicas. Este cuerpo natural es diferente de la roca madre, de quien procede, debido a la acción conjunta de una serie de factores: material originario, clima, vegetación, topografía y tiempo.

Una vez constituido el suelo, este no permanece en equilibrio estático, sino que está en permanente equilibrio dinámico. El suelo es en realidad un sistema abierto de flujos de materia y energía.

El suelo es además un recurso natural, escaso y no renovable a corto plazo. El suelo cumple una serie de funciones como son: formar parte de los ciclos biogeoquímicos; servir de sustrato para la producción de biomasa; ser un filtro para la retención de sustancias; actuar como tampón, minimizando alteraciones producidas en los ciclos naturales del agua y los nutrientes; transformar productos; ser fuente de materias primas y reserva de agua y ser el medio que sirve como soporte de infraestructura, industria y vivienda. La mala utilización del suelo por el hombre altera considerablemente sus funciones y es causante de una pérdida de calidad del mismo. Esta disminución en su calidad para producir bienes o servicios es lo que se conoce como DEGRADACIÓN del suelo.

La degradación del suelo puede tener un origen natural o antrópico. La principal diferencia entre los dos procesos estriba en la velocidad a la que se producen, siendo, por lo general, mucho más rápida la debida a la acción humana. La alteración de las propiedades del suelo por intervención antrópica es igualmente de mayor envergadura, produciéndose tasas de alteración en espacios tan cortos de tiempo que el suelo es incapaz de minimizar; cuando se da esta circunstancia, el suelo ve modificadas sus propiedades, es decir, su calidad.

La degradación del suelo puede ser de tres tipos.: Física, química y biológica, según afecte a las propiedades físicas, químicas o biológicas respectivamente. Esta clasificación por separado, en cuanto a origen de la degradación, no implica una pérdida única de calidad del suelo. En general, un determinado tipo de degradación, suele alterar tanto las propiedades físicas, químicas como biológicas del mismo.

La degradación química del suelo se conoce como CONTAMINACIÓN. Un suelo está contaminado cuando contiene sustancias en cantidad suficiente para causar daño directo o indirecto al hombre, a los ecosistemas o a las infraestructuras. Esta acumulación de agentes químicos, orgánicos e inorgánicos, en el suelo producen efectos desfavorables para su uso.

De aquí deriva la circunstancia de que dependiendo para que se utilice el suelo, se admiten unos u otros niveles de contaminantes.

Las consecuencias de la contaminación son de dos tipos: Disminución de la fertilidad y desequilibrio elemental. La primera hace referencia a una pérdida significativa de nutrientes; la segunda implica un contenido en elementos lo suficientemente alto como para provocar alteraciones en la alimentación de la planta, bien porque en esas proporciones resulte tóxico, bien porque la alta concentración de ese elemento impida la toma de otros igualmente esenciales para el desarrollo óptimo de la misma. Las plantas constituyen un primer eslabón dentro de la cadena trófica.

Entre los focos de contaminación de suelos más comunes cabe citar las actividades urbanas, industriales y agrícolas. Estas últimas, aparte de ser contaminantes, pueden ejercer efectos desfavorables para las propiedades físicas y biológicas.

Los efectos de la contaminación por las actividades agrícolas son: Acidificación; pérdida de nutrientes; desequilibrio elemental y toxicidad, y salinización y alcalinización. Efectos, todos ellos, originados por prácticas de laboreo con uso abusivo de fertilizantes y productos fitosanitarios de índole diversa. La contaminación de un suelo agrícola, aparte de pérdida o presencia desproporcionada de nutrientes, abarca la presencia de elementos no deseables por su carácter tóxico o porque siendo esenciales en bajas concentraciones, están en el suelo en proporciones muy altas que generalmente se incorporan al mismo como subproductos de los agentes de fertilización, así como la incorporación al medio de un número importante de moléculas orgánicas de naturaleza muy diversa que constituyen las diferentes formulaciones de productos biocidas con que se tratan las cosechas.

En la actualidad, la necesidad de minimizar residuos de diferente procedencia obliga a su utilización como fertilizante, por la gran riqueza en materia orgánica que tienen.

Estos residuos, en muchas ocasiones, son fuente contaminante para los suelos, pues aparte de contener metales pesados, contienen igualmente, una gran variedad de productos orgánicos halogenados, con profusión de anillos bencénicos (en casos anillos policondensados) que, aparte de ser muy tóxicos, son también productos muy persistentes en el ecosistema. Un ejemplo, lo constituye la utilización de lodos procedentes de la depuración de aguas residuales urbanas.

TEMA 2.

REACTIVIDAD DEL SUELO.

El suelo es el medio receptor, por excelencia, de la contaminación. El suelo interacciona con la atmósfera, con la litosfera, con la hidrosfera y, además, recibe el impacto de los seres vivos. Todo ello hace que el equilibrio químico establecido en él pueda romperse en un momento dado.

Hasta que este desequilibrio pueda producirse, existe un periodo de reacción, durante el cual, el suelo tiene capacidad de respuesta frente a los impactos que le lleguen. Esta reacción puede ser de diferente tipo, dependerá del agente contaminante y de las propias características del suelo.

Los tipos de reacción que pueden producirse son: Neutralización; degradación biótica y abiótica; adsorción y cambio iónico; complejación y precipitación.

Una vez que el contaminante se ha instalado en el suelo, el aspecto negativo que éste pueda realizar va a depender de su biodisponibilidad, de la movilidad que presente, o de la persistencia. El contaminante tiene diferentes vías para abandonar el suelo, volatilización, extracción por crecimiento vegetal, pérdida por drenaje y por procesos de erosión,

Ahora bien, la evolución de un contaminante depende de: La naturaleza de los constituyentes activos, distribución y volumen de poros, composición química de las fases fluidas y de las partículas coloidales, actividad de los microorganismos, del pH, potencial redox, fuerza iónica, temperatura, etc.

Según lo indicado anteriormente, es difícil prever el comportamiento de un determinado contaminante en el suelo, puesto que éste puede cambiar, por ejemplo, su estado de oxidación, o formar nuevas y complejas sustancias, y de esta manera interaccionar de forma distinta con los componentes del suelo. Esto permite que un contaminante se haga más o menos tóxico dentro del ecosistema, según sea su evolución.

Esa capacidad de respuesta del medio, promoviendo reacciones de neutralización, precipitación, adsorción etc, se conoce como capacidad amortiguadora o capacidad tampón y es en sí la minimización natural del problema. Cuando esa capacidad tampón se supera es cuando comienzan los problemas de contaminación.

Entre las propiedades del suelo destaca la capacidad para neutralizar ácidos, mediante disolución de diferentes sales presentes en él, destacando el carbonato cálcico; otra posible respuesta está en la capacidad de intercambio catiónico del sistema, de esta manera el suelo retiene ese exceso de carga protónica, quedando los hidrogeniones retenidos y pasando los cationes desplazados a la solución del suelo. Otra posible neutralización se debe a la disolución de minerales primarios fácilmente alterables. Incluso a pHs más bajos el suelo reacciona disolviendo los óxidos presentes.

La concentración de un contaminante (orgánico o inorgánico) en disolución, disponible para la planta, puede ser controlada por la formación de precipitados sólidos, de menor solubilidad al pH actual. Igualmente, por los mismos procedimientos, un contaminante sólido, precipitado, podría sufrir un proceso de disolución cuando en el medio no se alcanzan las condiciones de saturación para dicho compuesto. Estas condiciones dependen de parámetros físico-químicos y del producto de solubilidad del sólido.

En muchas ocasiones, especialmente en ambientes contaminados, distintas fases sólidas pueden controlar la concentración de un elemento en la disolución.

En otros casos, la cantidad de elemento en la solución no corresponde con lo previsto por el producto de solubilidad de las especies presentes, por lo que debe buscarse otro tipo de procesos capaces de controlar la concentración en solución. Estos procesos son reacciones de adsorción y de complejación.

Los metales polivalentes son fuertemente complejados por las sustancias húmicas del suelo. El contenido y calidad de la materia orgánica está correlacionada con la capacidad

de asociación de metales. Cuando se forma este complejo, el catión metálico se une a ligandos orgánicos a través de más de un enlace; de esta manera se consigue que el metal se mantenga en solución a un valor de pH que sin la formación del complejo, estaría precipitado. Una vez en la solución puede moverse libremente o bien quedar retenido en superficies activas de óxidos y arcillas como complejo de adsorción.

Los procesos de adsorción se producen gracias a que en el suelo hay coloides cargados negativa y positivamente, con carga permanente o carga variable, es decir dependiente del pH, que atraen electrostáticamente elementos o especies iónicas con carga de signo contraria a la de la superficie adsorbente. Los metales o cualquier otro contaminante del suelo tienen un futuro diferente según el contenido la naturaleza de los coloides. Estos coloides con carga eléctrica superficial son óxidos materia orgánica humificada y minerales de la arcilla.

Los compuestos orgánicos que no tienen polaridad pueden quedar adsorbidos por enlaces hidrófobos sobre materiales húmicos.

Otra posible respuesta a la adición de un contaminante es la volatilización. Este es el caso del amonio, de algunos metales metilados o clorados y compuestos orgánicos de bajo peso molecular. En este caso la respuesta del suelo está mermada por la del propio contaminante.

Otro proceso-respuesta del suelo, frente a la acción de los contaminantes, radica en las reacciones de degradación promovidas por los microorganismos presentes en él.

De todo lo expuesto hasta ahora se deducen dos consecuencias inmediatas: Frente a una posible agresión de un agente contaminante, el suelo tiene una capacidad amortiguadora; y cuanto mayor sea esa capacidad menos vulnerable será a la contaminación. La Vulnerabilidad del suelo es realmente una falta de reacción frente a un impacto ambiental. La otra consecuencia es que tiene poco sentido hablar de contenidos totales de un contaminante en el suelo. Sería más adecuado evaluar el grado de contaminación por fracciones biodisponibles.

Los parámetros más relevantes de cara a establecer la vulnerabilidad de un suelo serían: La textura, contenido en materia orgánica, presencia de óxidos de Fe y Al, pH y condiciones redox, tasa de lavado del complejo de cambio, presencia de carbonatos y presencia de silicatos fácilmente alterables.

TEMA 3. CONTAMINACIÓN DEL SUELO POR ACTIVIDADES AGRÍCOLAS.

I CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

Bajo la denominación de metales pesados se incluyen una serie de elementos, generalmente de transición, cuya característica común es tener una densidad superior a 6gcm^{-3} .

Algunos de estos metales son esenciales para la vida de las plantas y/o animales pues actúan como catalizadores de sistemas enzimáticos. Estos elementos reciben el nombre de micronutrientes. Habitualmente están presentes en concentraciones muy bajas en la solución del suelo por lo que también se les denomina oligoelementos. Cuando se sobrepasan ciertos límites de concentración, a pesar de su esencialidad, pueden constituir un problema para el buen funcionamiento de los ecosistemas. Dentro de este grupo se incluyen Cu, Zn, Cr y Ni.

Hay otros elementos que no son necesarios para la vida de las plantas o animales, pero que por su configuración electrónica pueden reemplazar a los esenciales dentro de los sistemas enzimáticos, caso del Pb, Cd y Hg, produciendo considerables perturbaciones en ellos, motivo por el que se les considera potencialmente tóxicos.

Los metales pesados están presentes en todos los suelos naturales como resultado de la alteración de los minerales primarios. Igualmente estos metales pueden aparecer coprecipitados con otros minerales secundarios y con la materia orgánica. En la actualidad los contenidos de metales pesados en suelos, debido a acciones antrópicas, ha incrementado notablemente.

Teniendo en cuenta que la fracción disponible de metal es la que se encuentra en la solución del suelo, es importante saber que tipo de reacciones contribuyen a esa disponibilidad. La fracción presente en solución es un compendio de equilibrios químicos: Reacciones ácido-base, precipitación-disolución, complejación, oxido-reducción, y adsorción y cambio iónico. Parece ser que la cantidad de elemento en la solución del suelo no puede atribuirse a fenómenos de precipitación-disolución exclusivamente, sin embargo esa fracción guarda estrecha relación con los procesos de adsorción e intercambio iónico. En el suelo, estos procesos de adsorción tienen lugar entre grupos activos de superficie de partículas de tamaño coloidal y los metales pesados, en su mayoría bajo forma catiónica. Partículas de tamaño coloidal con grupos de superficie son: los minerales de la arcilla, los oxihidróxidos y la materia orgánica humificada.

Los minerales de la arcilla pueden presentar sustituciones isomórficas lo que da lugar a una densidad de carga superficial localizada en la superficie o cavidad siloxano; igualmente presenta, en los bordes, una densidad de carga cuyo valor depende del pH, debido a la protonación o desprotonación de los grupos de superficie llamados aluminol y silanol.

Los óxidos, entre ellos los más abundantes, los de hierro, presentan actividad superficial dependiente del pH, igualmente por pérdida o ganancia de un protón sobre el grupo hidroxilo. Uno de los oxihidróxidos más estudiados es la goetita que presenta cuatro tipos diferentes de grupo superficial. Los tres primeros se deben a la presencia del átomo de oxígeno del grupo de superficie. La reactividad del oxígeno es distinta según esté coordinado a 1, 2 ó 3 iones de Fe dentro de la estructura. El otro grupo activo se localiza en un Fe terminal que actúa como ácido de Lewis, adsorbiendo una molécula de agua

quedando pues constituido el otro grupo de superficie, cuya actividad también se debe a la presencia de oxígeno del hidroxilo.

La materia orgánica del suelo, por su constitución presenta una amplia variedad de grupos superficiales. Estos distintos grupos funcionales (fenólicos, carboxílicos, etc.) igualmente tienen capacidad para desprotonarse según el pH del medio, presentando, pues, carga variable. Además la materia orgánica presenta otros grupos en cuya constitución entran átomos de N(amino) y S(sulfónico) con pares eléctricos no compartidos y que actúan como ácidos Lewis.

Frente a estos grupos activos, cargados, se sitúan los cationes metálicos para compensar la carga exhibida. En principio se trata de una atracción meramente electrostática, por cargas de signo contrario. Cuando este tipo de unión se produce el metal puede ser cambiado por otro de similares características. Este tipo de formación superficial se realiza a través del catión hidratado, y el complejo formado se llama de esfera externa. Cuando la unión del catión y la superficie se produce sin moléculas de agua intermedias, se produce un enlace químico y el catión queda fuertemente adsorbido, con adsorción específica, y por tanto, no es fácilmente cambiabile. Se forma un complejo de esfera interna.

De todo lo indicado anteriormente es fácil deducir que el tipo de enlace, la fuerza de enlace entre metal y superficie dependerá del tipo de superficie, del metal enlazado y de las características del medio.

El contenido total de metal en el suelo da idea del nivel de contaminación, pero es la fracción de metal asimilable por la planta, la que indica el grado de toxicidad potencial del elemento para los seres vivos. La fracción de metal considerada asimilable se define como la suma de la fracción soluble en la fase líquida y la retenida en la fase sólida que puede ser transferida a la solución para ser absorbida por las raíces de las plantas. Por ello, es fundamental considerar las formas químicas de asociación de los metales en los suelos.

Los factores que controlan la cantidad de metal absorbido por la planta son aquéllos que, igualmente, controlan la concentración y especiación de metal en la solución del suelo, el movimiento del metal hasta la superficie de la raíz, el transporte de metal desde la superficie de la raíz hasta su interior, y los que influyen en su traslocación dentro de la planta. Estos procesos conllevan un sistema de reacciones muy complejo, dependientes de factores físico-químicos del suelo, y de la actividad biológica de la planta.

Dadas las dificultades que supone conocer el estado real de disponibilidad de un elemento en el suelo, numerosos autores han ensayado soluciones extractoras con propiedades solubilizantes y complejantes, que intentan reproducir la capacidad absorbente de la planta. Estos métodos empíricos no siempre conducen a resultados satisfactorios.

Obviamente, la disponibilidad de metales pesados en suelos está relacionada con las características edáficas y formas de asociación con los componentes del suelo.

Siguiendo el proceso de especiación ideado por TESSIER et al. (1975), se diferencian cinco fracciones de metales pesados asociados a diferentes componentes del suelo.

- I.- Fracción soluble y / o de cambio.
- II.- Fracción asociada a carbonatos y / o extraíble a pH 5.
- III.- Fracción asociada a oxihidróxidos.
- IV.- Fracción asociada a materia orgánica y sulfuros.
- V.- Fracción residual.

La fracción I incluye las formas en solución como ion libre, en equilibrio con las formas cambiables sobre las superficies adsorbentes. En estas condiciones, el metal está unido a la superficie como complejo de esfera externa. La fracción II implica un enlace más fuerte entre el elemento y la superficie adsorbente, siendo necesario para su extracción forzar las condiciones. Esto se consigue mediante un proceso de extracción a pH ácido. En este

caso, el metal está unido a la superficie mediante enlace químico, lo que se conoce como complejo de esfera interna.

Las fracciones III y IV necesitan reactivos específicos que faciliten su disolución y liberen los elementos asociados a ellos. En estas condiciones, la asociación del metal frente a los componentes del suelo, supone una unión más fuerte que la indicada anteriormente en la formación de complejos de esfera interna. En estas circunstancias, los metales pueden participar en las estructuras internas de los componentes orgánicos e inorgánicos. Este hecho es frecuente cuando un material, inicialmente amorfo, comienza a cristalizar, y los elementos retenidos en superficie difunden al interior del precipitado. O bien, como en el caso de la materia orgánica, porque están incluidos en el interior de células vivientes o complejados por la propia materia orgánica.

La fracción V, o residual, incluye fundamentalmente la parte de metal que actúa como sustitución isomórfica en los minerales de la arcilla, así como otras formas precipitadas y difícilmente solubilizables en la solución del suelo.

Es un hecho probado que las características físico-químicas de los suelos condicionan los contenidos de metales pesados, así como las tendencias de asociación de estos a fases sólidas del suelo.

Los suelos que presentan relativamente altos contenidos de metales en las primeras fracciones de la especiación, presentan, igualmente, mayor disponibilidad para la planta. Por el contrario, los suelos que presentan los mayores contenidos de metales asociados a fracciones residuales y, por tanto, no disponibles, pueden estar contaminados, pero no necesariamente las plantas que se desarrollan en ellos.

II CONTAMINACIÓN POR BIOCIDAS.

La lucha química contra las plagas de los cultivos agrícolas ha prestado magníficos servicios al agricultor y a la sociedad. Los resultados obtenidos en el mantenimiento y aumento de las cosechas gracias al descubrimiento y aplicación de los plaguicidas orgánicos de síntesis, ha hecho que su empleo en la actualidad sea de gran magnitud.

No obstante el empleo de biocidas no está exento de problemas, ya que estos productos químicos se preparan deliberadamente para ser tóxicos frente a determinados organismos, pudiendo existir cierta homogeneidad entre otras formas de vida, resultando igualmente tóxicos para mamíferos superiores y por tanto para el hombre.

Cuando el fitofármaco llega al suelo, tiene lugar su distribución en las tres fases del mismo, es decir, parte del plaguicida queda adsorbido a los coloides del suelo, parte pasa a la solución del suelo y parte queda en fase gaseosa.

La adsorción de los pesticidas por los componentes del suelo tiene lugar principalmente por las arcillas y la materia orgánica.

Los procesos de adsorción tienen lugar en la superficie cargada de los coloides, con el fin de saturar su carga con otras, las procedentes del biocida. Como en el caso de los metales, las fuerzas con que los pesticidas son atraídos depende de la superficie adsorbente, del grupo activo del pesticida que interacciona y de las condiciones del medio.

En cuanto a las superficies, la materia orgánica humificada presenta una gran afinidad por los componentes orgánicos siendo capaz de exhibir un amplio abanico de posibles uniones; entre ellas, cambio catiónico, puentes de hidrógeno, realmente atracción dipolo-dipolo, transferencia de carga con formación de radicales libres, enlace químico, cambio de ligando, así como aquellas que derivan del carácter hidrofóbico que presentan los grupos de superficie de la materia orgánica. Cuando la molécula de biocida es voluminosa, otro tipo de enlace que se sugiere es el debido a la interacción dipolo-dipolo inducido o de Van der Waals.

Los minerales de la arcilla, aunque muy activos en algunos casos, especialmente cuando tienen una alta densidad de carga, presentan una actividad menor que la materia orgánica y tipos de enlaces menos variados. Los mecanismos de adsorción se clasifican como catiónicos, aniónicos, catión dipolo y enlaces de coordinación, puentes de hidrógeno y fuerzas de atracción de Van der Waals.

En cuanto a los biocidas, estos presentan una amplia variedad de grupos funcionales en su constitución. La naturaleza de estos grupos, así como la presencia de grupos sustituyentes en los funcionales y la posición que ocupan, definen su actividad frente a las superficies activas del suelo. Entre los diferentes tipos de pesticidas, se presentan derivados halogenados, derivados fosforados, derivados del ácido carbámico y tiocarbámico, derivados de la urea y tiourea y compuestos heterocíclicos. Según el grupo activo que ostenten en su constitución, los pesticidas presentan características como.: reacción básica o ácida, polaridad o polarizabilidad, o presencia de cargas permanentes. Según la naturaleza del pesticida y del grupo activo de superficie, será la fuerza de enlace.

Los biocidas que son adsorbidos fuertemente en el suelo, suelen ser los más persistentes, pues están protegidos frente a la evaporación y a la degradación.

Como anteriormente se ha dicho, también influyen en la fuerza de enlace las condiciones del medio. De esta manera, el agua puede ser un fuerte competidor por los lugares de adsorción en la arcilla, frente a un pesticida no iónico y de bajo carácter polar. Igualmente, el pH influye en los procesos de ionización de los grupos activos y en el grado de solubilización del pesticida en el suelo. La temperatura, igualmente, influye en la adsorción.: los compuestos más volátiles presentan menor retención en el suelo cuando este está sometido a temperaturas relativamente altas.

III

CONTAMINACIÓN POR APLICACIÓN DE RESIDUOS DE ESTABULACIÓN.

El suelo puede verse afectado por la adición de fertilizantes orgánicos procedentes de camas y residuos del ganado. Una fuente muy rica en nutrientes lo constituyen los residuos de animales. Este residuo es barato y puede ser utilizado como fuente de materia orgánica en los suelos de cultivo.

Dentro de este tipo de residuos, se conocen.: estiércoles y purines.

El estiércol es el producto de la fermentación de un material orgánico usado como cama o yacija, con los excrementos del animal. La composición final del estiércol depende de la naturaleza del material empleado como cama, del animal que excreta y del tiempo y tipo de fermentación.

Los purines son el producto de la fermentación de las deyecciones del ganado y del agua del lavado de los establos. Igualmente, la composición final depende del tipo de animal que excreta, de la dilución de heces y orines y del tiempo y tipo de fermentación en las fosas destinadas al efecto.

El empleo de estos productos en la agricultura es tan antiguo como aquélla. El uso de estos fertilizantes no sólo aporta elementos nutritivos, sino que mejora las propiedades físicas del suelo, debido a que, por su alto contenido en materia orgánica favorece la formación de complejos arcilla – humus, aumenta la estabilidad estructural (en muchos casos muy desfavorable por el arado continuo), a largo plazo aumenta la infiltración de agua, reduce el arrastre superficial por la lluvia y protege al suelo contra la erosión.

El contenido en nutrientes de estos residuos es diferente según el animal, su alimentación y la cantidad de agua consumida. En algunos casos las dietas alimenticias pueden llevar algún aditivo que no es asimilable por el animal y este lo elimina. En esos casos, el estiércol puede resultar tóxico para los cultivos. Un caso, por ejemplo, lo constituye la adición de sales de cobre a los piensos, por lo que este elemento se encuentra en elevadas concentraciones en los purines de cerdo. También, en ocasiones, y para evitar infecciones en los establos, a los animales se les trata con antibióticos, que son eliminados en heces y purines. Una vez adicionados en el suelo, estos antibióticos pueden influir negativamente sobre la microbiología del mismo.

La cantidad de estiércol que se produce es elevada y, como consecuencia, también lo es la cantidad de nutrientes que se aplican al suelo. Las plantas necesitan 16 elementos esenciales para su desarrollo. La mayoría de los suelos no tienen cantidades suficientes de Nitrógeno, Fósforo y Potasio necesarios para una buena cosecha. Sin embargo, el empleo de estos residuos puede suponer una contaminación potencial mayor que la que pueden producir los abonos minerales de síntesis. Esto es debido a que, habitualmente, se aplica en superficie y que, además, contiene grandes cantidades de compuestos solubles, responsables, en muchos casos, de problemas de salinidad en suelos de cultivo y de la eutrofización de las aguas subterráneas.

El empleo de abonos de síntesis, como son el superfosfato y los abonos nitrogenados bajo especie amónica, conlleva un proceso de acidificación en suelos de cultivo. El empleo del superfosfato implica la formación de ácido fosfórico cuando este reacciona con el agua de riego. El empleo de abonos nitrogenados produce, igualmente, una acidificación en el sistema por el paso a formas nitrito y nitrato. Esta última muy fácilmente asimilable por la planta.

El proceso de acidificación en suelos de cultivo supone una pérdida de nutrientes por lavado y, en casos más severos, una disminución de la asimilabilidad de elementos esenciales como el Fósforo.

IV CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR APLICACIÓN DE LODOS DE DEPURADORA.

Los lodos de depuradora, por su alto contenido en materia orgánica, y con el fin de minimizar residuos, se han empleado en los suelos como abono. Sin embargo, su uso no está exento de peligro, pues en su constitución, aparte de contenidos en metales pesados, puede presentarse una serie de contaminantes orgánicos persistentes y tóxicos que están siendo objeto de previsible limitación dentro de la normativa europea para reducir el aporte de contaminantes a los suelos.

Aunque estos contaminantes orgánicos están presentes como trazas, su carácter acumulativo, dentro de la cadena trófica, aconseja el establecimiento de valores límite que impidan problemas de toxicidad tanto para plantas, animales y consumo humano.

Estas sustancias presentan un carácter marcadamente hidrofóbico y, por tanto, elevada liposolubilidad. Por lo general, se encuentran asociadas a partículas en suspensión en aguas residuales, concentrándose posteriormente después del tratamiento de las mismas. Su persistencia en el suelo, tras la aplicación del lodo es variable, y depende de factores como.: solubilidad, volatilidad, carácter lipófilo o hidrófilo y su biodegradabilidad.

Es en la década de los 80' cuando comienzan a aparecer los primeros trabajos bibliográficos de estos compuestos en los lodos.

Desde el punto de vista del contenido en sustancias orgánicas, el lodo que se obtiene como subproducto del tratamiento del agua residual es una matriz extraordinariamente compleja. El contenido en materia orgánica varía entre el 40% y el 80% del peso seco, dependiendo del tratamiento que haya sufrido, en particular de la reducción de materias volátiles. La mayor parte de la carga orgánica consiste en una mezcla de productos como.: proteínas, grasas, hidratos de carbono, aminoácidos, ácidos grasos, celulosa, lignina, etc., y una pequeña parte de sustancias orgánicas tóxicas, que llamamos "microcontaminantes orgánicos" que son objeto de estudio, pues pueden causar problemas en su valorización agrícola.

Dentro de estos microcontaminantes orgánicos se encuentran una serie de compuestos que tienen en común su posible limitación en futuras Directivas emitidas por la Unión Europea, cuando estos lodos pretendan emplearse con fines agrícolas.

Estas sustancias son.:

- AOX
- PAH
- PCB
- LAS
- DEHP
- NPE
- PCDD / PCDF

Las siglas AOX quieren decir HALOGENOS ADSORBIDOS Y ENLAZADOS ORGÁNICAMENTE. No se refieren a ningún grupo de sustancias de estructura química determinada. Se trata de un parámetro que representa la cantidad de Cloro y Bromo presentes.

Las siglas PAH corresponden a HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS. Son compuestos solamente de carbono e hidrógeno, constituidos por varios anillos aromáticos asociados en forma condensada. El 2º borrador de la Directiva U.E. en proyecto opta porque el contenido en PAHs totales se calcule a partir de las sumas de compuestos

como.: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pyreno, benzo (b), benzo (j), o benzo (k) fluoranteno, benzo (a) pyreno, benzo (ghi) perileno, indeno (1,2,3 – c, d) pyreno.

Las siglas PCB corresponden a un grupo de compuestos denominados BIFENILOS POLICLORADOS, que son contaminantes prioritarios por su carácter persistente. El número de átomos de Cloro enlazados a los anillos aromáticos varían de 1 a 10. Esto, junto con las diferentes posiciones relativas de átomos de Cloro en la molécula, hace que esta familia esté constituida por 209 congéneres. Cuanto más clorados, más liposolubles y difíciles de degradar. El borrador de la prevista Directiva contempla la evaluación de PCBs en función de la suma individualizada de 7 compuestos y corresponden a las nominaciones.: 28, 52, 101, 118, 135, 153, y 180.

Las siglas LAS corresponden a ALQUILBENCENO SULFONATOS LINEALES. Estos compuestos son ampliamente utilizados como detergentes. Se trata de sustancias de carácter anfótero, parcialmente hidrófilas. Aunque en los lodos su concentración suele ser muy elevada, su degradación en el suelo es, sin embargo, muy rápida.

Las siglas DEHP corresponden al ETIL EXIL FTALATO. Son diésteres derivados del ácido 1, 2 bencendicarboxílico. El borrador de la Directiva únicamente limita el contenido del éster bis 2 etil exil ftalato.

Las siglas NPE corresponden al NONILFENOL ETOXILATO. Este compuesto y su producto de degradación llamado NONILFENOL, se consideran disruptores endocrinos con actividad estrogénica. El NPE es el principal detergente dentro del grupo de los detergentes no iónicos y su uso está muy extendido tanto en productos domésticos como en industriales. Su concentración en los lodos es muy elevada, llegando a alcanzar valores hasta de gr / kg en suelo.

Las siglas PCDD / PCDF corresponde a los nombres POLICLORODIBENZODIOXINA y POLICLORODIBENZOFURANOS. Estos productos no se producen intencionadamente; no tienen utilidad alguna. Sin embargo, su presencia en el ambiente se produce durante procesos de combustión o reacción de compuestos orgánicos clorados. El número de átomos de Cloro enlazados a los anillos aromáticos varía de 1 a 8. Esto hace que haya un total de 210 sustancias, 75 congéneres de las dioxinas y 135 de los furanos. Tienen carácter fuertemente lipófilo; son muy persistentes, y muy tóxicos. Sin embargo, el grado de toxicidad varía de unos a otros congéneres. El compuesto más tóxico y que presenta el máximo factor de toxicidad equivalente, cuyo valor es 1, es la dioxina 2, 3, 7 y 8 tetraclorodibenzo p-dioxina. Los demás componentes tienen valores de toxicidad equivalente muy variable. Sólo se tienen en cuenta de cara a limitaciones en la legislación aquéllas sustancias cuya toxicidad equivalente esté comprendida entre 0.001 y 1.00 TE.

Debido a que estos compuestos están presentes a nivel de trazas y que la metodología de análisis e identificación es muy laboriosa y, por tanto, costosa de sufragar, hay pocos datos sobre los contenidos en lodos de depuradora. Sabiendo que proceden de efluentes industriales, urbanos, domésticos, etc., se prevé que los contenidos en los lodos sean muy variados, cambiando incluso dentro de la misma depuradora según la época del año en la que se hagan los controles.

Otro motivo por el cual todavía no han sido legislados es por que necesitan de personal altamente cualificado para realizar los procesos de extracción y purificación, así como de cuantificación que obliga al empleo de aparatos de tecnología sumamente sofisticada y, por tanto, excesivamente costosa.

(NOTA).- Aunque existen muy pocos datos bibliográficos sobre el comportamiento de estos compuestos en el suelo, dado su carácter hidrófobo, es de esperar que contacten uniones preferiblemente con la materia orgánica del suelo, estando sujetos a enlaces de carácter lipófilo en la misma. Hay algún trabajo en el que se detecta la presencia de dioxinas en material vegetal, pero aún queda por identificar si el origen de las mismas tiene carácter aéreo o ha pasado al vegetal vía raíz, puesto que ambas formas podrían ser posibles.

VALORES LÍMITE PARA CONCENTRACIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y DIOXINAS EN LODOS PARA SU USO EN SUELOS.	
COMPUESTOS ORGÁNICOS	VALORES LÍMITE (mg / kg mat. seca)
AOX	500
LAS	2.600
DEHP	100
NPE	50
PAH	6
PCB	0.8

DIOXINAS	VALORES LÍMITE (mg / kg mat. seca)
PCDD / PCDF	100

TEMA 4.

DESCONTAMINACIÓN Y RECUPERACIÓN DE SUELOS.

El suelo es un bien escaso. El ritmo al que el suelo es destruido o inutilizado en su función de soporte de cultivos, o en sentido más amplio, de vida vegetal y animal, es superior al de creación de nuevo suelo útil. De ello se desprende la necesidad de evitar o minimizar los procesos de pérdida de suelo por contaminación, y en caso de estar contaminados, recuperarlos para su posterior aprovechamiento.

Aunque la mejor solución para el problema de la contaminación del suelo es, indiscutiblemente, la aplicación de medidas para evitarla, subsiste todavía la necesidad de proceder a la recuperación de suelos contaminados. En este sentido, aunque no pueden considerarse como los métodos más adecuados, las prácticas más extendidas en la actualidad son.: el aislamiento de terrenos contaminados o la excavación de los mismos y su almacenamiento posterior en vertederos controlados.

Dejando al margen los métodos clásicos de excavación y aislamiento, se han desarrollado un cierto número de tecnologías dirigidas a conseguir una descontaminación real d suelos, aunque debe hacerse notar que muchas de ellas se encuentran aún en fase de experimentación. Los esfuerzos más notables en el campo de la descontaminación han sido llevados a cabo por los Estados Unidos, enmarcados fundamentalmente dentro del Programa del Superfondo.

Estas técnicas más nuevas de recuperación comprenden tratamientos térmicos del suelo, o bien tratamientos físico – químicos, o bien técnicas de biorecuperación.

El modo de realizarlo hace que las técnicas se denominen “*in situ*” cuando el tratamiento del suelo se hace sobre el propio terreno sin previa excavación. Cuando el suelo es excavado y, por lo tanto, extraído de su medio natural, al proceso, sea cual sea, se le conoce como técnica “*ex situ*”. Se conocen dos modalidades de esta última técnica.: si el suelo excavado es tratado en instalaciones próximas al terreno, sin necesidad de transporte, la metodología empleada se conoce como “*on site*”. Cuando el proceso requiere el transporte del suelo y su tratamiento lejos de su lugar de excavación, la técnica es conocida por “*off site*”.

Tanto la técnica elegida como la forma de aplicación dependerán del tipo de contaminante y de su concentración, así como del tipo de suelo o tipo de horizonte, del tiempo que se estime pueda durar el tratamiento y, sobre todo, del coste económico que ello supondría.

Igualmente, hay que ser realista y no pretender descontaminar a nivel 0 de contaminación. Por el contrario, se debe estimar para qué se quiere utilizar ese suelo y en función del uso que vaya a tener, hacer descender los niveles de contaminantes. Para poder saber el uso al que se va a destinar un suelo, hay que evaluar previamente el riesgo potencial que su utilización tendría para las personas en el nivel de descontaminación al que se quiera llegar. En este sentido, Holanda ha sido pionera en marcar niveles sin riesgos, dependientes de la utilización que se vaya a dar al suelo. En España, el País Vasco ha establecido una normativa semejante, recuperando suelos para distintos usos, según las concentraciones de los suelos.

Los tratamientos térmicos se utilizan “*ex situ*” con previa excavación y traslado del suelo a instalaciones móviles “*on site*” o fijas (“*off site*”) para el tratamiento por incineración. Este proceso realmente es una combustión que alcanza entre 1.000º y 1.200º, por lo que los contaminantes son destruidos. Otra metodología consiste en la desorción térmica. En ella se emplean temperaturas más bajas y se consigue una transferencia de los contaminantes a la fase gaseosa, donde posteriormente pueden ser recuperados. Igualmente, es posible una incineración reductora, que supone una combustión en corriente de Hidrógeno, por lo que las moléculas son fraccionadas en otras de menor tamaño.

Estos procesos térmicos suelen dar buenos resultados en suelos contaminados por hidrocarburos poliaromáticos, gasolinas, aceites minerales; para metales pesados no muestra utilidad, salvo para aquéllos que por efectos de la temperatura pueden volatilizarse, como es el caso del Mercurio.

Los tratamientos físico – químicos se consideran de dos tipos.: la extracción mediante lavado (agua) o por arrastre (aire). Y la electroremediación mediante aplicación de campos eléctricos y desplazamiento de iones.

El primer proceso, el de extracción, consiste básicamente en la separación de los contaminantes mediante un efluente líquido o gas y posterior depuración de dicho efluente para extraer los contaminantes. Esta técnica puede ser aplicada tanto “*in situ*” como “*ex situ*”. Entre los procesos de lavado con más éxito, aparte del agua a la que se le pueden añadir tensioactivos, sustancias quelantes, o extractantes orgánicos, está el empleo de fluidos supercríticos. Esta técnica es útil tanto para la extracción de metales pesados y cianuros, como para disolventes halogenados y PCBs. El proceso de arrastre en fase de vapor se conoce con el nombre de “*stripping*”, resultando muy eficaz en compuestos orgánicos volátiles. Estas técnicas de extracción y arrastre son tanto más eficaces cuanto mejor es la estructura y porosidad del suelo.

La electroremediación supone la instalación de campos eléctricos en suelos contaminados. Es una metodología que debe realizarse “*in situ*”. La instalación del campo eléctrico promueve el transporte de contaminantes a campos eléctricos. Este transporte puede realizarse por migración, electroósmosis o electroforesis, dependiendo de la naturaleza del contaminante. El movimiento de las sustancias depende fundamentalmente de la intensidad de los campos eléctricos aplicados. Tiene la gran ventaja de ejercer un control absoluto sobre la dirección del flujo, y resulta de mucha utilidad para la descontaminación de especies metálicas, cationes que son movilizadas hasta el cátodo, donde quedan reducidos a especie metálica. Como desventajas, tiene la producción de reacciones secundarias cerca del ánodo, donde se produce una acidificación que puede producir cambios en la solubilidad de los compuestos contaminantes y en los procesos de adsorción de los mismos. No obstante, esta técnica tiene muy buenos resultados en cuanto a porcentaje de descontaminación.

Otra técnica incluida dentro de este apartado es la descontaminación química mediante la cual, y por adición “*in situ*” de ciertos productos se consigue la degradación de contaminantes orgánicos a través de reacciones de oxidación y de deshalogenación.

Otro proceso de depuración de suelos con gran futuro es el de biorecuperación. Consiste en la utilización de microorganismos para recuperar suelos contaminados a través de reacciones de biodegradación. Aunque es un proceso lento, resulta muy válido para contaminantes orgánicos, los más fácilmente biodegradables. Tiene como ventajas adicionales su bajo coste, es beneficioso para el suelo, no produce residuos, no altera la estructura original del suelo cuando se realiza “*in situ*” y requiere una sencilla ingeniería. Entre las sustancias más fáciles de biodegradar se encuentran los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos alicíclicos, alcanos, compuestos inorgánicos como cianuros, cianatos, etc. No es válido para la descontaminación de metales pesados, puesto que estos no son biodegradables.

Las técnicas de biorecuperación pueden realizarse tanto “*in situ*” como “*on site*”. La elección del procedimiento dependerá tanto del terreno contaminado como de la toxicidad y concentración del contaminante. Las técnicas más empleadas consisten en la excavación del suelo, su extensión en superficies preparadas para ello y en el arado posterior del mismo. Otro es el tratamiento del suelo como un biolecho. En él, el suelo se excava y en reactores se realiza un compostaje al que se le añaden compuestos orgánicos e inorgánicos para crear unas condiciones óptimas de degradación.

Otro procedimiento “*in situ*” consiste en dejar que el suelo actúe como un bioreactor, para lo cual se le inyecta agua, oxígeno y nutrientes para crear las condiciones más adecuadas de vida para los microorganismos.

En algunas ocasiones se ha probado la adición directa o inoculación de determinadas cepas microbianas específicas de la biodegradación del compuesto contaminante.

En otras ocasiones se consigue un efecto dilución con el simple paso del arado que redistribuye las partes más contaminadas del suelo a profundidades mayores. Como puede observarse, no se produce descontaminación, pero se consigue una reducción importante de los contaminantes.

Por último, un procedimiento que despierta grandes expectativas hoy día, consiste en lo que llamamos la "*fitorecuperación*". Se trata de plantar especies arbóreas, arbustivas o herbáceas, no destinadas al consumo animal y / o humano, y que sean capaces de atrapar sustancias químicas orgánicas e inorgánicas (metales pesados) sin que se vea alterada su fisiología. Estas plantas que presentan capacidad para retener contaminantes en muy alta proporción se denominan "*bioacumuladoras*".

Se conocen dos mecanismos de fitorecuperación, denominados "*fitoextracción*" y "*rizofiltración*". La diferencia fundamental consiste en la parte vegetal donde se acumula el contaminante, así como en la facilidad que muestran unas y otras en los procesos de recolección.

Ambos tipos de fitorecuperación han dado muy buenos resultados, tanto para metales pesados como para sustancias orgánicas de diferentes características, por ejemplo tolueno, fenol, atracina, petróleo, entre otros. Este tipo de recuperación se ha utilizado tras el accidente nuclear de Chernobyl y, en la actualidad, se está experimentando con muy buenos resultados en las marismas del río Guadalquivir (Andalucía, España), próximas al Parque Nacional del Coto de Doñana (Huelva), donde se produjo el vertido ácido, rico en metales pesados y arsénico procedente de una balsa de vertidos ácidos de mina de la empresa Bölingen.

TEMA 5. CALIDAD DEL SUELO Y NIVELES DE REFERENCIA.

El concepto “*Calidad del Suelo*” bien podría asimilarse al estado de salud del mismo. Este estado de salud supone que su utilización como componente de la biosfera, no entraña riesgos para la salud humana, ni para los ecosistemas u otros compartimentos ambientales.

El problema está en cómo evaluar ese estado de salud. Al referirnos a un suelo, que puede contener determinados componentes potencialmente peligrosos, se tienen que establecer valores numéricos de dichos compuestos.

Las legislaciones vigentes en USA, Comunidad Europea, y dentro de España en la Comunidad Autónoma Vasca, proponen diferentes índices numéricos denominados “*standares de calidad*”: dichos “*standares*” o niveles de evaluación se clasifican en A, B, o C, según los riesgos potenciales que pueden sufrir los objetos protegidos.

Cuando el nivel de los posibles contaminantes del suelo no entraña ningún peligro potencial de uso, es decir, cuando el nivel de contaminación es 0, se tiene un primer valor indicativo de evaluación que es, precisamente, el nivel de referencia para ese determinado contaminante.

Si el suelo contiene concentraciones de contaminantes igual o por debajo del nivel de referencia, no hay limitación de uso de ese suelo.

La forma de establecer los niveles de referencia para metales pesados, supone un muestreo intenso de suelos naturales desarrollados sobre diferentes litologías, a diferente profundidad y teniendo en cuenta criterios fisiográficos y de vegetación.

La determinación de contenidos totales de metales pesados en los suelos muestreados, así como valores de pH, contenidos en materia orgánica y arcilla, serán la base para el desarrollo de las rectas de regresión. Estas rectas de regresión darán los valores de elemento en función de valores de pH, textura y materia orgánica. El valor del elemento así determinado servirá como nivel de contaminación 0 y será el primer “*standard*” de calidad del suelo.

Cuando un suelo contiene valores más altos que el nivel de referencia, la utilización del mismo conlleva un riesgo. El paso siguiente consiste en identificar los efectos perjudiciales que el uso de ese suelo tiene sobre los objetos protegidos, así como estimar el alcance de los efectos y la probabilidad de que ocurran. Tomando como base estas premisas, se determinan otros dos niveles o “*standares de calidad*” que se consideran los niveles de intervención y suponen los límites inferior y superior de aceptabilidad de riesgo.

El establecimiento de los valores B y C supone una derivación de la información toxicológica que se tenga del contaminante en cuestión y se darán en función del uso del suelo. Así, el nivel C indica un absoluto grado de certeza sobre la información toxicológica, el comportamiento del elemento estudiado en el medio y el cálculo de exposición de los individuos protegidos a ese elemento. Cuando la certeza de la información toxicológica no es suficiente, y hay una incertidumbre, el valor que se establece se denomina B.

Los valores determinados como nivel A o de estado de contaminación 0, han sido evaluados en España, en la Comunidad Autónoma Vasca, para metales y microelementos (arsénico). No se han establecido todavía niveles de referencia para contaminantes orgánicos.

Cuando se tiene la sospecha de que una zona esté posiblemente contaminada, debe realizarse una investigación encaminada a identificar el grado de contaminación de la misma. Esta investigación debe realizarse en diferentes etapas.

La primera sería una fase preliminar. En ella se hará un estudio histórico de utilización del suelo, análisis del medio físico y visitas al campo.

Cuando se confirma por esta fase anterior la posibilidad de contaminación, se pasa a la fase siguiente o fase exploratoria, que tiene como objeto obtener datos acerca de la concentración de contaminantes. Cuando esta zona presenta unos valores de contaminantes iguales o por debajo de los niveles de referencia, se declara no contaminada. Cuando supera el nivel A, pero no llega al valor B (límite inferior de aceptabilidad del riesgo), se considera necesario adoptar medidas de control, como prevención. Si la contaminación es superior a ese valor B, se procede a la fase de investigación detallada.

La finalidad de esta última etapa es recabar información relativa a la caracterización espacial y temporal de la contaminación para evaluar riesgos actuales y futuros en caso de utilización de ese suelo. Si en esta fase, los valores encontrados son superiores al límite máximo de aceptabilidad de riesgo, es decir, la existencia de riesgos inaceptables para la salud humana o del medio, se debe proceder a tomar medidas de recuperación para ese suelo. Teniendo en cuenta el grado de contaminación (la concentración), el tipo de contaminante y EL USO QUE PRETENDA DARSE AL SUELO, se elegirá el método de descontaminación más adecuado, tal y como se indicó en el Tema anterior.

TEMA 6.

**LEGISLACIÓN DE LA UNIÓN EUROPEA Y DE ESPAÑA SOBRE
CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR LODOS DE DEPURADORA PARA SU
USO AGRÍCOLA.**

I.

**LEGISLACIÓN DE LA UNIÓN EUROPEA
SOBRE CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR LODOS.**

II.

**DOCUMENTO DE TRABAJO COMISIÓN U.E.
2º BORRADOR SOBRE LODOS (Bruselas 12 / 01 / 2.000).**

III

**LEGISLACIÓN ESPAÑOLA
SOBRE CONTAMINACIÓN DE SUELOS POR LODOS.**

IV

**EL CÓDIGO PENAL ESPAÑOL
ANTE LOS DELITOS CONTRA EL MEDIO AMBIENTE.
(LEY ORGÁNICA 10 / 1995 DE 23 DE NOVIEMBRE)**