

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**DETERMINACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS EN EL TRATAMIENTO DE
LODOS DE EDARs**

TESIS DOCTORAL

M^a DEL PILAR VILLAR NAVARRO

SEVILLA, MAYO 2004

**DETERMINACIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS
AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN EL TRATAMIENTO DE
LODOS DE EDARs**

El Director

El Director

Fdo.: D. Manuel Callejón Mochón
Profesor Titular del Departamento de
Química Analítica de la Universidad de
Sevilla

Fdo.: D. Juan Carlos Jiménez Sánchez
Profesor Titular del Departamento de
Química Analítica de la Universidad de
Sevilla

El Director

Fdo.: D. Esteban Alonso Álvarez
Profesor Titular del Departamento de
Química Analítica de la Universidad de
Sevilla

Trabajo presentado para aspirar al grado
de Doctor en Ciencias Químicas

Fdo.: M^a del Pilar Villar Navarro
Licenciada en C. Químicas

DON ALFONSO GUIRAUM PÉREZ, CATEDRÁTICO-DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA

CERTIFICA: Que el presente trabajo de investigación titulado **Determinación y distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos en el tratamiento de lodos de EDARs** que constituye la Memoria presentada por la Lcda.. M^a del Pilar Villar Navarro para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado íntegramente en los laboratorios de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla, bajo la dirección de los Drs. Manuel Callejón Mochón, Juan Carlos Jiménez Sánchez y Esteban Alonso Álvarez, Profesores Titulares del mismo Departamento, reuniendo a mi juicio las condiciones necesarias exigidas para este tipo de trabajos.

Y para que conste, expido y firmo el presente Certificado en Sevilla a de mayo de 2004.

Fdo.: Alfonso Guiraum Pérez

AGRADECIMIENTOS

A mis Directores D. Manuel Callejón Mochón, D. Juan Carlos Jiménez Sánchez y D. Esteban Alonso Álvarez, por sus continuas atenciones y paciencia.

AL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA

A su Director D. Alfonso Guiraum Pérez, por su ayuda y amabilidad.

Al resto del profesorado por sus enseñanzas.

A mis compañeros, especialmente a Pilar, por tantos momentos de complicidad y apoyo cuando las cosas iban bien y sobre todo cuando no lo iban tanto.

A Sofía, Joaquín y Gustavo, por su disposición en todo momento.

A LA FUNDACIÓN CÁMARA-URZÁIZ, UNIVERSIDAD DE SEVILLA

A AJEMSA

A D. José Antonio Andrade por permitir la toma de las muestras que han servido para el desarrollo de esta investigación.

A MIS AMIGOS

A Javi Salguero y a Juanito, por su inestimable ayuda con la informática.

A los físicos, por todos esos desayunos compartidos y tantos buenos momentos vividos.

A los snorties y a las niñas, porque sé que siempre puedo contar con ellos.

A todos mis amigos, a ti también, porque nunca me he sentido sola.

A MI FAMILIA, SOBRE TODO A MI FAMILIA

A mi madre, por animarme en todo momento y quererme tanto y estar tan orgullosa de mi como yo de ella.

A mi padre, por hacerme ver las cosas tan sencillas cuando yo las veía tan negras. Te quiero mucho.

A mis hermanos, Javi y Chiqui, por hacerme reír, por consolarme, por apoyarme...por ser tan buenos conmigo.

A mi abuela, por hacerme tomar las cosas con calma, por su ánimo y por su ilusión en la finalización de este proyecto. Por quererme tanto, preocuparse por mi y darle la verdadera dimensión a los problemas.

A tita Amparo, por la ilusión que le hace todo lo que le cuento de la Facultad.

Y GRACIAS A DIOS

A MI ABUELA

ÍNDICE

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	17
1. INTRODUCCIÓN	19
2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	19
2.1. Aguas residuales: definición y caracterización	20
2.2. Clasificación de aguas residuales y contaminadas en función de su procedencia ..	22
2.2.1. Aguas de escorrentía	22
2.2.2. Aguas negras o urbanas	23
2.2.3. Aguas industriales	23
2.2.4. Aguas de origen agropecuario	24
2.3. Efectos de los contaminantes	25
2.4. Necesidad de la depuración. Sistemas centralizados y descentralizados	25
3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS	29
3.1. Tipos de lodos	31
3.2. El proceso de lodos activados y sus productos	33
3.2.1. Metales	34
3.2.2. Nutrientes importantes para las plantas	34
3.2.3. Contaminantes orgánicos	35
3.2.4. Agentes patógenos	36
3.3. Vías de eliminación	36
3.3.1. Transporte a vertederos	36
3.3.2. Aplicación en tierras de cultivo	37
3.3.3. Incineración	42
3.3.4. Vertidos al mar	43
3.3.5. Aplicación a la tierra	45
3.3.6. Recuperación de energía	45
3.3.7. Recuperación de productos minerales	46
3.3.8. Compostado	46
3.3.9. Producción de menos cantidad de lodo con procesos alternativos de tratamiento de aguas residuales	47

4. ASPECTOS LEGISLATIVOS	47
4.1. Legislación aplicable a aguas residuales	49
4.2. Legislación aplicable a lodos de EDARs	50
5. CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs)	56
5.1. Definición e identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos	56
5.2. Clasificación	57
5.3. Propiedades carcinógenas y mutágenas de los PAHs	60
5.4. Fuentes de PAHs en el medio ambiente	67
5.4.1. Origen pirolítico	69
5.4.2. Origen petrogénico	69
5.4.3. Origen diagenético	70
5.4.4. Biosíntesis por microorganismos y plantas	70
5.5. Transformación y degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire, agua y suelo	71
5.5.1. Metabolismo de los PAHs en la atmósfera	72
5.5.2. Degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en sistemas acuáticos	74
5.5.3. Degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los suelos ..	76
5.6. Propiedades físicas de los PAHs	76
5.7. Propiedades espectroscópicas de los PAHs	85
5.7.1. Absorción	85
5.7.2. Fluorescencia	85
5.7.3. Fosforescencia	86
6. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES (EDARs)	87
7. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE PAHs	89
7.1. Extracción	90
7.1.1. Métodos tradicionales : extracción soxhlet y extracción mediante ultrasonidos	90
7.1.2. Extracción con fluido supercrítico	92
7.1.3. Extracción líquida presurizada	92

7.1.4. Extracción mediante radiación microondas	93
7.1.5. Extracción con agua subcrítica	96
7.1.6. Extracción por agitación a temperatura ambiente	96
7.1.7. Microextracción en fase sólida	97
7.2. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos	97
7.2.1. Métodos no cromatográficos	98
7.2.2. Métodos cromatográficos	99
7.3. Limpieza de la muestra (<i>clean-up</i>)	107
7.3.1. <i>Clean-up</i> con gel de sílice	110
7.3.2. <i>Clean-up</i> con aminopropilsilano	110
7.3.3. <i>Clean-up</i> con alúmina	111
7.3.4. Cromatografía en gel	111
7.3.5. Cromatografía en capa fina	111
7.3.6. Eliminación de sulfuros	112
8. OBJETIVOS	112
9. PLAN DE TRABAJO	113
9.1. Estudio bibliográfico	113
9.2. Programa de toma de muestras	113
9.3. Análisis de caracterización físico-química de las muestras de lodos	113
9.4. Estudio y selección de la metodología analítica empleada para la determinación de PAHs	114
9.5. Interpretación de los resultados obtenidos mediante el empleo de herramientas gráficas y estadísticas	114
10. BIBLIOGRAFÍA	115
CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES	135
1. INTRODUCCIÓN	137
2. TOMA DE MUESTRAS	138
2.1. Procedimiento de toma de muestras	143
2.2. Tratamiento previo de las muestras	146
3. PROCEDIMIENTO GLOBAL SEGUIDO	146
3.1. Extracción	147

3.2. Limpieza de las muestras	148
3.3. Determinación de PAHs mediante HPLC con detectores UV-DAD o de FL programable	149
4. MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS	150
4.1. Reactivos	150
4.2. Material y equipos	151
4.3. Disoluciones estándar y material de referencia	152
5. OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA	153
5.1. Condiciones cromatográficas	154
5.2. Limpieza de la muestra	175
5.3. Extracción	176
6. METODOLOGÍA ANALÍTICA PROPUESTA	182
7. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA	186
7.1. Precisión de las determinaciones cromatográficas y del método propuesto	187
7.1.1. Repetitividad y reproducibilidad de la determinación cromatográfica	190
7.1.2. Repetitividad de la metodología analítica propuesta	192
7.2. Sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico	194
7.2.1. Aplicación a la metodología propuesta	196
7.3. Exactitud. Análisis del Material de Referencia Certificado CRM 088 BCR	199
7.3.1. Análisis del CRM 088 BCR según la metodología propuesta	199
7.4. Resultados obtenidos sobre la validación de la metodología analítica propuesta para la determinación de PAHs en lodos de depuradoras	207
8. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL LODO	209
8.1. Humedad a 105 °C	209
8.2. Sólidos fijos y sólidos volátiles	210
8.3. Metales	212
8.3.1. Análisis de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopía de emisión atómica mediante fuente de plasma acoplado inductivamente	212
9. MÉTODOS MATEMÁTICOS EMPLEADOS EN LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	219
9.1. Análisis estadístico elemental	219

9.1.1. Estadística descriptiva	219
9.1.2. Análisis de correlación	220
9.2. Análisis estadístico multivariante	221
9.2.1. Análisis factorial o de componentes principales	221
9.2.2. Análisis clúster	222
10. BIBLIOGRAFÍA	224
CAPÍTULO 3. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	229
1. INTRODUCCIÓN	231
2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	232
2.1. Evolución temporal de los PAHs	241
2.2. Evolución de los PAHs a lo largo del proceso de depuración	273
2.3. Consideraciones generales	307
2.4. Análisis comparativo de las legislaciones	310
3. PARÁMETROS NO ESPECÍFICOS	314
3.1. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos	314
3.2. Metales	320
3.2.1. Consideraciones legales	322
4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE	342
4.1. Análisis de correlación	343
4.2. Análisis factorial	347
4.3. Análisis clúster	351
5. BIBLIOGRAFÍA	379
CONCLUSIONES	381

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En este primer capítulo se analiza el problema de la generación masiva de lodos de depuradoras de aguas residuales. Estos lodos suponen una carga para el medio ambiente. También se estudian las posibles vías de eliminación de éstos haciéndose especial hincapié en la aplicación de los lodos a terrenos agrícolas, estudiándose sus ventajas e inconvenientes debido a los contaminantes que retienen. Entre estos contaminantes se considera con especial atención los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), objeto de estudio en el presente trabajo.

2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

El agua, como expresa el apartado I de la Carta Europea del Agua¹, “es un bien precioso, indispensable para todas las actividades humanas, sin el cual no es posible la vida”, de ahí que deba hacerse un uso racional de ella tanto para su utilización actual como para garantizarla para generaciones futuras.

El agua es un recurso escaso. La sociedad interfiere en el ciclo hídrico captando agua en un punto para su uso, y devolviéndola en un punto distinto y con una calidad alterada². El término “aguas residuales” surge como consecuencia de la utilización del agua por parte del hombre no sólo para su consumo, sino también para su actividad y comodidad, convirtiendo las aguas usadas en vehículos de desechos³. La contaminación de las aguas es un aspecto importante que rompe el equilibrio existente entre el hombre y su medio, por lo que la prevención y lucha contra ella constituye hoy en día una necesidad de gran importancia.

Las aguas residuales urbanas plantean un gran problema al que ha de hacer frente la humanidad, ya que producen una serie de alteraciones en los cursos de agua debido a los diversos productos que contienen. En los países con escasa disponibilidad de agua dulce, o en aquellas en que está mal distribuida, como es el caso de nuestro país, la depuración se hace imprescindible. La capacidad de autodepuración de una masa de agua es siempre limitada, por lo que se hace necesario someter a las aguas residuales a un proceso de depuración previo antes de ser vertidas a los cursos de agua o al mar.

Aunque la captación y drenaje de aguas pluviales datan de tiempos antiguos, la recogida de aguas residuales no aparece hasta principio del siglo XIX, mientras que el tratamiento sistemático de las aguas residuales data de finales del siglo XIX y principios del XX⁴. El desarrollo de la teoría del germen a cargo de Koch y Pasteur en la segunda mitad del siglo XIX marcó el inicio de una nueva era en el campo del saneamiento. Hasta ese momento se había profundizado poco en la relación entre contaminación y enfermedades, y no se había aplicado al tratamiento de aguas residuales la bacteriología, disciplina entonces en sus inicios.

Pero la depuración de aguas residuales, además de ser una necesidad, es una obligación. Así lo consideran la Unión Europea y la legislación española.

2.1 Aguas residuales: definición y caracterización

El agua que se utiliza en los hogares y en las industrias y se vierte después en los sistemas de alcantarillado recibe la denominación de agua residual.

Según la Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE), las aguas residuales pueden clasificarse en “aguas residuales urbanas”, “aguas residuales domésticas” y “aguas residuales industriales”.

Las aguas residuales pueden tener diferentes composiciones según la calidad del agua de abasto de la cual se parte y según su uso posterior. Se estima que en las aguas residuales urbanas hay más de mil compuestos químicos: disolventes, grasas, detergentes, pesticidas, azúcares, alcoholes, amoníaco, nitratos, fosfatos, silicatos, metales... todo esto junto con bolsas de plástico, trapos, objetos de metal, madera y plástico, papeles, cartones, arena, grava, vertidos clandestinos de todo tipo, etc. Respecto a las sales disueltas, las concentraciones pueden ser muy altas cuando el agua de abasto es de mala calidad (por ejemplo, cuando se obtiene de acuíferos salinizados) y cuando, a pesar de que el agua de abasto sea de buena calidad, las redes de saneamiento sufren vertidos e intrusiones de agua de mar por el mal estado en que se encuentran.

La contaminación tanto de aguas superficiales como subterráneas (ríos, lagos, embalses, acuíferos, mar) puede ser generada por los siguientes factores:

- Precipitación atmosférica (lluvia, nieve, granizo, etc.)

- Escorrentía agrícola y de zonas verdes

- Escorrentía superficial de zonas urbanizadas

- Vertidos de aguas procedentes de uso doméstico

- Descarga de vertidos industriales

2.2 Clasificación de aguas residuales y contaminadas en función de su procedencia

2.2.1 Aguas de escorrentía

Según el Decreto 310/2003, de 4 de noviembre, se entiende por “aguas de escorrentía pluvial” las aguas recogidas por las redes de alcantarillado municipal provenientes de lluvias y tormentas. Son las aguas procedentes de la escorrentía superficial provocada por las precipitaciones atmosféricas, aguas de limpieza de calles y drenajes. Se caracterizan por grandes aportaciones intermitentes de caudal, y por una contaminación importante durante los primeros 15-30 minutos en caso de precipitaciones. Las cargas contaminantes se incorporan al agua al atravesar la atmósfera y por el lavado de superficies y terrenos.

El proceso de tratamiento de las aguas de lluvia ocasiona algunas dificultades en las depuradoras, sobre todo, en las de pequeñas dimensiones, como consecuencia de las enormes diferencias entre los caudales medios de tiempo seco y los de aguacero. Los principales problemas que pueden encontrarse son los excesivos caudales, que la planta no tiene capacidad de absorber, así como un elevado aporte de arenas y de productos voluminosos que pueden llegar a obstruir rejillas y tamices.

La contaminación provocada por las aguas de escorrentía viene, por tanto, originada por:

- Elementos de la contaminación atmosférica: lluvias ácidas.
- Restos de la actividad humana y asociada (papeles, colillas, excrementos de animales...), restos de la recogida y evacuación de basuras, etc.
- Residuos del tráfico (aceite, grasas, hidrocarburos, compuestos fenólicos y de plomo, etc.).
- Arenas, residuos vegetales y biocidas (insecticidas, herbicidas, abonos, etc.).

- Contaminación aportada por las aguas de drenaje (aguas salobres, fugas de alcantarillado, etc.).

2.2.2 Aguas negras o urbanas

Según el Decreto 310/2003, de 4 de noviembre, se entiende por “aguas residuales urbanas” las aguas residuales domésticas o la mezcla de éstas con aguas residuales industriales o con aguas de escorrentía pluvial. Las “aguas residuales domésticas” se definen como las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios, generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.

Engloba las aguas procedentes de los vertidos de la actividad humana doméstica, actividades comerciales, industriales y agrarias, incluyendo las aguas de drenaje y escorrentía.

Entre los compuestos químicos presentes en este tipo de agua podemos encontrar urea, albúmina, proteínas, ácido acético, bases jabonosas, almidones, aceites de origen animal, vegetal y mineral, hidrocarburos, gases (sulfhídrico, metano, etc.), sales (bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, nitritos, nitratos, etc.) así como microorganismos y restos vegetales y animales.

2.2.3 Aguas industriales

Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial se definen como “aguas industriales” según el Decreto 310/2003, de 4 de noviembre.

Son las aguas procedentes de actividades relacionadas con la industria (preparación de materias primas, elaboración y acabado de productos, así como la transmisión de calor y frío).

Además de los componentes característicos de las aguas urbanas, pueden aparecer en los vertidos de aguas industriales las sustancias propias de cada actividad industrial (iones metálicos, productos químicos, detergentes, hidrocarburos, productos radiactivos, etc.). La gran variedad y cantidad de productos vertidos por este tipo de actividad obliga a una investigación propia para cada tipo de industria, pues no existe similitud alguna entre los vertidos procedentes de industrias de alimentación, química, agrícola, metalúrgica, etc.

2.2.4 Aguas de origen agropecuario

Aunque no son aguas definidas como residuales en el Decreto 310/2003, se hace mención a ellas debido a su posible aporte a las depuradoras de aguas residuales urbanas.

Son aguas procedentes de actividades agrícolas y ganaderas. La contaminación de este tipo de aguas es muy importante dada la alta contaminación que pueden llegar a tener.

Además de contener sustancias similares a los vertidos de origen doméstico, pueden contener productos característicos de la actividad agropecuaria tales como fertilizantes, biocidas, estiércol, etc. En cuanto a los fertilizantes es importante resaltar que antes eran de origen orgánico y hoy han sido casi sustituidos por abonos de origen inorgánico, tales como sulfato, nitratos, fosfatos, etc., de especial incidencia en la contaminación de aguas. Excepto en el caso de vertidos procedentes de granjas de ganadería intensiva, la contaminación de origen agropecuario suele ser difusa en el territorio. Esta característica la convierte en una contaminación de muy difícil tratamiento, siendo preferible la prevención. Los residuos de origen agropecuario requieren estudios específicos para su tratamiento.

2.3 Efectos de los contaminantes

Los contaminantes que contienen los vertidos inciden en las aguas produciendo efectos perjudiciales para la vida, entre los que se citan:

- Incremento de temperatura

- Incremento de turbidez, color y espumas

- Incremento de sales inertes

- Disminución del oxígeno disuelto

- Incremento de nutrientes (eutrofización)

- Incremento de gérmenes patógenos

- Toxicidad

- Biodegradación y bioacumulación

- Efectos cancerígenos y mutagénicos

2.4 Necesidad de la depuración. Sistemas centralizados y descentralizados

Debido a los efectos que pueden producir los contaminantes, es necesario la depuración del agua previamente a su evacuación al medio receptor.

Toda actividad humana en el mundo industrializado genera residuos tanto sólidos como líquidos. El agua, como disolvente universal, funciona en nuestra sociedad como vehículo transportador de gran parte de los residuos que generamos. Una vez ha sido contaminada en los diferentes usos, la comunidad se desprende de las aguas residuales.

Si se permite la acumulación y estancamiento de agua residual, la descomposición de la materia orgánica que contiene puede generar grandes cantidades de gases malolientes. A este hecho cabe añadir la frecuente presencia en el agua residual de numerosos microorganismos patógenos y causantes de enfermedades. Todo ello añadido al impacto ambiental que se produce en el lugar del vertido. Dada la composición del agua residual que puede contener nutrientes y compuestos tóxicos, un vertido incontrolado puede acarrear consecuencias graves para el medio receptor. Éste puede ser el mar, contaminando los fondos y el litoral, barrancos, lagunas o ríos, y el subsuelo, llegando a contaminar los acuíferos. Para evitar esto existe una legislación al efecto, a través de la cual es de obligado cumplimiento evacuar y tratar adecuadamente las aguas residuales antes de su vertido. Es por todo ello por lo que la evacuación inmediata y sin molestias del agua residual de sus fuentes de generación, seguida de su tratamiento y evacuación al medio con mínimo impacto o su reutilización, es no sólo deseable sino también necesaria en toda sociedad industrializada.

Así, los sistemas de gestión municipal del ciclo integral del agua, desarrollados a lo largo de años en los países industrializados, se caracterizan por:

- Adquisición o producción de agua potable a partir de los recursos naturales (aguas subterráneas, superficiales) o a partir del agua de mar mediante procesos de desalación. Todo ello con los correspondientes costes económicos, ambientales y energéticos.
- Potabilización y distribución en las condiciones de calidad y cantidad suficientes.
- Recolección de las aguas residuales y de lluvia por medio de la red de alcantarillado.
- Transporte del agua recogida fuera del área urbana.
- Tratamiento del agua residual y conjuntamente en menor medida del agua de lluvia.

- Vertido controlado del agua depurada o, en su caso, almacenamiento para el bombeo a un sistema de reutilización.
- Tratamiento, distribución y utilización de los fangos residuales extraídos o simplemente transporte a un lugar de vertido controlado.

Este proceso es el que denominamos sistema centralizado de gestión del ciclo integral del agua, ya que el agua es recolectada desde diferentes fuentes de producción hasta puntos concretos para su posterior distribución y una vez usada se vuelve a concentrar para su tratamiento, volviendo a ser distribuida en caso de existir una red de reutilización. Este sistema tiene, aparentemente, numerosas ventajas. En particular, las grandes plantas de tratamiento pueden ser gestionadas y controladas eficientemente, además de que se admite como algo general que son menos costosas en cuanto al coste de inversión y operación, si las comparamos con multitud de pequeñas instalaciones sirviendo a la misma área urbana. Por otro lado, los beneficios de los sistemas centralizados empiezan a disminuir cuando se incorporan los costes de construcción y mantenimiento de toda la red de distribución y recolección de aguas. A su vez estas redes, con el paso del tiempo, suelen tener pérdidas que, en el caso de la red de alcantarillado, se convierten en fuentes difusas de contaminación del suelo y las aguas subterráneas, por lo que los costes de rehabilitación de estas redes pueden ser muy importantes.

Dadas las enormes inversiones que requieren los sistemas centralizados y sus costes asociados, es ingenuo pensar que sea la única solución posible a la gestión del agua, máxime cuando pensamos en zonas sin conexión al alcantarillado tales como áreas rurales con población dispersa o países en vías de desarrollo.

En este sentido, surgen nuevos conceptos como la creación de sistemas descentralizados o la combinación de ambos métodos como alternativas viables y sostenibles a la gestión del agua.

La idea básica es aprovechar las aguas captadas localmente y tratar el agua residual *in situ* por medio de pequeños sistemas, reutilizando directamente los subproductos obtenidos. Estos sistemas de gestión se han de caracterizar por:

- Una integración de la gestión del agua en cada punto (agua potable, agua de lluvia, aguas residuales)
- Recogida separada y tratamiento de los distintos tipos de aguas residuales generadas en el área de captación
- Recuperación y reutilización local de las sustancias valorizables (agua, compost, biogás, nutrientes...)

A todo ello hay que añadir las ventajas que tienen los sistemas descentralizados, entre los que están la posibilidad de incluir procesos de nulo o bajo coste energético, el empleo de tecnologías sencillas y efectivas que pueden ser creadas y mantenidas con personal local debidamente formado, la utilización de materiales del entorno, integración ecológica de los sistemas, mayor autonomía de funcionamiento, la posibilidad de reutilización local de subproductos y un largo etcétera de posibilidades.

Por todo ello es necesario a la hora de diseñar nuevos sistemas de gestión de aguas, el analizar el entorno y decidir qué métodos, tecnologías y formas de trabajo son los más idóneos a cada situación, generando en cada caso el modelo más adecuado y sostenible.

3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PROCESO DE LODOS ACTIVADOS

La tecnología más común para el tratamiento de aguas residuales, es el proceso de lodos activados, proceso que genera elevadas cantidades de residuos orgánicos (aproximadamente 100 g de materia seca por persona y día), denominados lodos, fangos o biosólidos.

El lodo es un material pastoso, muy heterogéneo, cuya composición y características dependen no sólo del origen del agua residual, sino también de la tecnología de depuración empleada y de la época del año⁵. Dicho lodo constituye una nueva carga para el medio ambiente.

Hasta ahora, las principales vías de eliminación han sido transportar los lodos a vertederos, esparcirlos en la tierra con fines agrícolas o forestales, verterlos al mar (sobre todo en el Reino Unido) e incinerarlos⁶. Sin embargo, están apareciendo restricciones sobre todas las vías de eliminación de los lodos.

En 1999 se prohibió el vertido al mar de los lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales. Las restricciones que se están proponiendo sobre el transporte a vertederos pretenden excluir todo residuo orgánico de esta vía de eliminación. Potencialmente, la opción más atractiva sería esparcir los lodos en terrenos agrícolas, porque podrían reciclar nutrientes y ser útiles desde el punto de vista agronómico. Sin embargo, debido a los procesos físico-químicos que intervienen en el método de los lodos activados para el tratamiento de aguas residuales, el lodo tiende a concentrar trazas de metales pesados y compuestos orgánicos poco biodegradables (por ejemplo, plaguicidas, productos químicos domésticos o hidrocarburos aromáticos policíclicos). Ello suscita problemas tanto para el medio ambiente como para la salud pública. Otro problema sería la existencia de suficiente terreno agrícola en las proximidades de los centros de producción de lodos, para evitar grandes gastos de transporte.

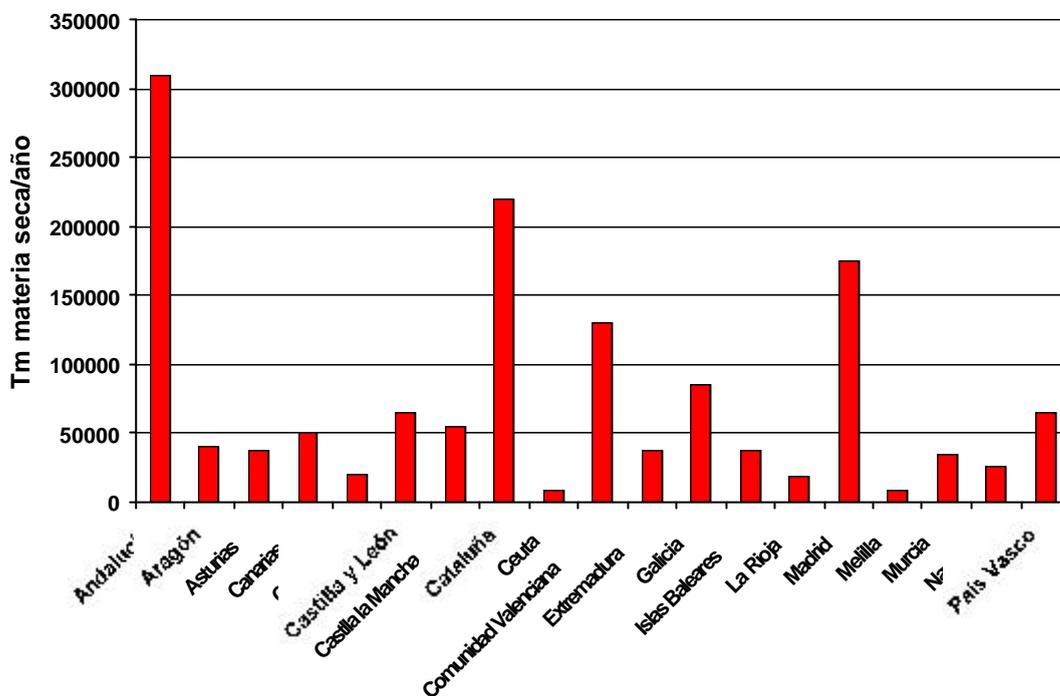
Una legislación sobre eliminación de residuos más restrictiva, junto con la preocupación por los posibles riesgos medioambientales y sanitarios que conlleva esparcir los lodos en tierras de cultivo, están haciendo más agudo el problema de la evacuación de los lodos en general y de su reutilización en particular. Simultáneamente, continúan construyéndose plantas de tratamiento de aguas residuales basadas en lodos activos, en cumplimiento de la *Directiva del Consejo de la Unión Europea sobre tratamiento de aguas residuales urbanas (91/271/CEE)* que exige que, lo más tarde a finales del año 2005, cada núcleo urbano de más de 2000 habitantes que realice vertidos a aguas superficiales y estuarios, y cada núcleo urbano de más de 10000 habitantes que lo haga a aguas costeras, aplique, al menos, un tratamiento secundario a sus aguas residuales antes del vertido. Así, estas plantas continuarán funcionando como “fábricas de lodos” con una producción imparable.

El Plan Nacional de lodos de depuradoras de aguas residuales (2000-2006) registra la previsión de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs) generados en España por comunidades autónomas para el año 2005. En ese año se espera que se generen un total de 1.383.114 Tm de materia seca por año, siendo las comunidades que mayor número de lodos generarán Andalucía, Cataluña y Madrid. Dicha previsión se muestra en la *Figura 1.1*.

Sin embargo existe un consenso general entre los expertos⁵, de que muchos de los problemas que afectan a los suelos del planeta: la erosión, la dependencia en productos químicos y las carencias orgánicas, minerales y microbianas, podrían paliarse en gran medida con el reciclado de este compuesto orgánico. Por otra parte, se puede afirmar que si somos capaces de reutilizar los residuos orgánicos urbanos y si este uso significa una mejora en la actividad agrícola, se estará cumpliendo un doble objetivo, deshaciéndonos de un residuo y mejorando la calidad de un producto.

Figura 1.1. Estimación de la generación de lodos en España para el año 2005

(Fuente: Táboas et al.⁵, 2003)



3.1 Tipos de lodos

Para cumplir la Directiva (91/271/CEE), la mayoría de los municipios escogen la bien conocida tecnología de lodos activos, debido a tres motivos principales: su carácter compacto, su fiabilidad y su eficacia (si se realiza y mantiene de forma adecuada).

Como se ha comentado anteriormente, los lodos son productos altamente heterogéneos y su composición es extremadamente variable, dependiendo de las características de las aguas residuales (naturaleza del efluente), de los procesos seguidos en la depuración y de los tratamientos a los que son sometidos los lodos, que modifican considerablemente su naturaleza y propiedades.

Los lodos residuales se deben tratar para facilitar su manejo y evitar posibles problemas, desde el olor a los agentes patógenos. Estos tratamientos modifican las propiedades de los lodos, haciéndolos más adecuados para su reutilización o evacuación. Entre estos procesos cabe citar: espesamiento, desinfección, estabilización, acondicionamiento, desecación, secado final, compostado y otros. Después de tratar los lodos se obtienen los siguientes productos: lodos líquidos (estabilizados o no), lodos sólidos (estabilizados o no), lodos desecados y compost. El coste del tratamiento y eliminación de los lodos supone hasta la mitad del coste total del tratamiento de aguas residuales⁶, y probablemente aumentará, debido al endurecimiento de la legislación europea.

Según el tratamiento aplicado en las plantas depuradoras los lodos se pueden clasificar en:

- Lodos primarios, se obtienen al separar la fracción sólida contenida en las aguas residuales por sedimentación y posterior decantación en el decantador primario. Los fangos de este tipo son conocidos como lodos frescos (no estabilizados).
- Lodos secundarios, son los obtenidos en una segunda decantación tras someter el agua a un proceso de lodos activados o mediante lechos bacterianos. Estos lodos, al igual que los primarios, tampoco están estabilizados. Una parte de los lodos secundarios se mezcla con los primarios dando lugar a un fango mixto fresco.
- Lodos de digestión aerobia, son aquellos que se obtienen cuando los fangos primarios o los mixtos frescos se someten a un proceso de digestión aerobia, mediante el cual las materias orgánicas fácilmente biodegradables se transforman en sustancias inorgánicas u orgánicas estables.
- Lodos de digestión anaerobia, son los resultantes de aplicar a los fangos primarios o a los mixtos frescos un proceso de digestión anaerobia para su estabilización.

Los lodos generados en las plantas depuradoras pueden presentarse en forma líquida o sólida. Estos últimos se obtienen cuando los primeros se someten a un proceso de deshidratación ya sea con un secado o mediante medios mecánicos (centrifugación, filtración en vacío, prensado, etc.). El secado mecánico exige un acondicionamiento previo de los lodos que puede ser térmico o químico. El acondicionamiento térmico se logra sometiendo los lodos a temperaturas de unos 180 °C y altas presiones mientras que el acondicionamiento químico consiste en la aportación a los lodos de compuestos minerales tales como cloruro férrico, sulfato de aluminio, cal, etc.

3.2 El proceso de lodos activados y sus productos

El concepto de "tratamiento secundario" de las aguas residuales se basa en el proceso de lodos activos. En este proceso, la materia orgánica de las aguas residuales se oxida y se transforma en biomasa microbiana, mediante una amplia gama de organismos. El proceso se lleva a cabo generalmente en un gran tanque aireado, donde las aguas residuales y los microorganismos permanecen en contacto durante algunas horas. La mezcla fluye después a un tanque de decantación, donde los coágulos microbianos (agregados) caen al fondo y el agua residual tratada fluye por el desagüe. Los coágulos acumulados en el fondo del tanque se extraen después en forma de lodo: una parte se recicla al tanque de aireación, para mantener el proceso, mientras que el exceso de lodo, producido por el crecimiento microbiano, debe ser evacuado.

En la mayoría de los casos, el proceso va precedido de una decantación primaria, que también genera lodos orgánicos, aunque de naturaleza ligeramente diferente. Estos lodos primarios se deben evacuar conjuntamente con el exceso de lodos secundarios.

Otro factor importante, como se ha comentado anteriormente, es que la calidad de los lodos no es constante; varía según las características de diseño de cada planta, el tipo de aguas residuales tratadas, las industrias que las producen, la época del año, la climatología, la situación de la planta, etc.

A causa de las características físico-químicas del proceso de lodos activados, el lodo tiende a acumular una serie de metales y compuestos orgánicos. Esta propiedad es una ventaja, cuando se considera la calidad del agua residual tratada, pero hace que la calidad del lodo dependa, fundamentalmente, de cuatro grupos de contaminantes principales: metales, nutrientes importantes para las plantas, compuestos orgánicos y agentes patógenos.

3.2.1 Metales

Principalmente cinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), cadmio (Cd), plomo (Pb), mercurio (Hg) y cromo (Cr). Su potencial de acumulación en los tejidos humanos y su biomagnificación en la cadena alimenticia suscitan preocupaciones, tanto medioambientales como sanitarias. Los metales están siempre presentes, a concentraciones bajas, en las aguas residuales domésticas, pero las concentraciones preocupantes son sobre todo las que se encuentran en las aguas residuales industriales.

3.2.2 Nutrientes importantes para las plantas

Son el nitrógeno y el fósforo. Su peligrosidad radica en su potencial de eutrofización para las aguas. Sin embargo, se pueden considerar como fertilizantes valiosos. En las áreas sensibles identificadas, la directiva sobre aguas residuales exige un tratamiento terciario de éstas (eliminación de los nutrientes). Estos tratamientos también producen lodos, siempre con alto contenido en nutrientes y de distinta naturaleza según el proceso utilizado.

3.2.3 Contaminantes orgánicos

Los plaguicidas, los disolventes industriales, los colorantes, los plastificantes, los agentes tensioactivos y muchas otras moléculas orgánicas complejas, generalmente con poca solubilidad en agua y elevada capacidad de adsorción, tienden a acumularse en los lodos. También están presentes en los lodos residuales hidrocarburos aromáticos polinucleares procedentes, entre otras fuentes, de la combustión de los combustibles fósiles. Todos ellos son motivo de preocupación por sus efectos potenciales sobre el medio ambiente y, en particular, sobre la salud humana. Una característica específica de este tipo de contaminantes, en comparación con los dos anteriores, es su (variado) potencial de biodegradación. Muchas de estas moléculas tienen un potencial de biodegradación lento, pero significativo. Por tanto, los sistemas biológicos de tratamiento de aguas residuales, con tiempos de residencia más largos, tendrán una mayor capacidad para biodegradar estos compuestos indeseables. La biodegradación también puede ocurrir después de esparcir los lodos en la tierra o durante el compostado.

El grupo de trabajo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) sobre riesgos para la salud de los productos químicos presentes en los lodos residuales aplicados a las tierras, llegó a la conclusión de que "la absorción total por el hombre de contaminantes orgánicos identificados procedentes de la aplicación de lodos a las tierras de cultivo es poco importante y probablemente no causará efectos adversos para la salud". Sin embargo, a pesar de que cada vez se investiga más, el papel ecotoxicológico de los contaminantes orgánicos en el sistema suelo-planta-agua y en la cadena alimenticia es aún poco claro.

3.2.4 Agentes patógenos

Los agentes patógenos más importantes que existen en el agua y que se han encontrado en los lodos son las bacterias (como la Salmonella), los virus (sobre todo, enterovirus), los protozoos, los trematodos, los cestodos y los nematodos. Como resultado, para que cualquier vertido de los lodos sea seguro se precisa la eliminación, o al menos una inactivación suficiente, de estos agentes patógenos. A este fin, se pueden aplicar a los lodos una serie de tratamientos, como la pasteurización, la digestión aerobia o anaerobia, el compostado, la estabilización con cal, el almacenamiento en estado líquido y la desecación y el almacenamiento en seco.

3.3 Vías de eliminación

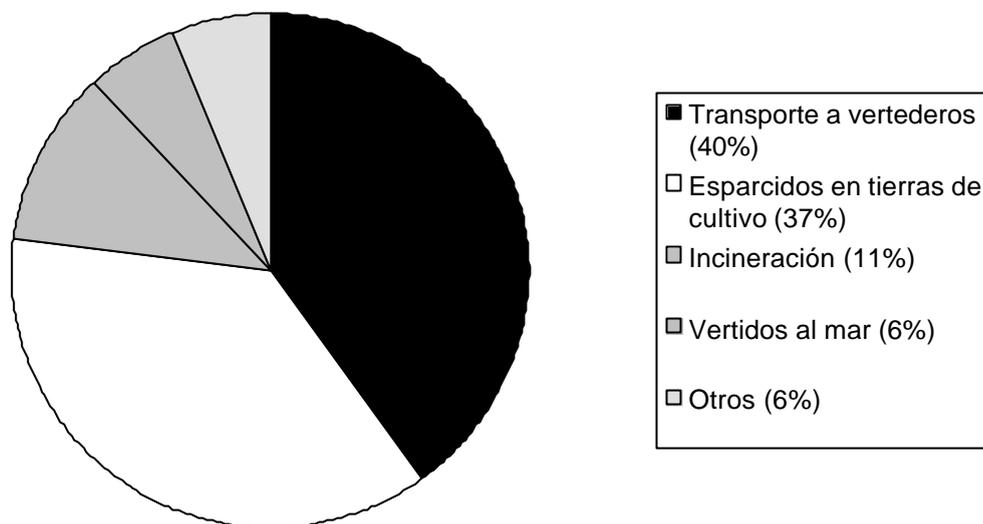
Las vías tradicionales de eliminación de lodos residuales son las que se describen a continuación.

3.3.1 Transporte a vertederos

Durante las últimas décadas, el transporte a vertederos ha sido (y continúa siendo, *Figura 1.2*) una vía de eliminación de los lodos ampliamente utilizada. Sin embargo, la nueva propuesta de Directiva del Consejo sobre transporte de residuos a vertederos está cambiando esta situación. Dicha propuesta pretende reducir gradualmente, hasta el año 2010, la cantidad total de residuos biodegradables que se llevan a los vertederos a menos del 25 % de la cantidad total (en peso) de los residuos urbanos biodegradables producidos en 1995. Tan fuerte reducción probablemente no será aceptada al final (se ha propuesto una cifra del 35 %), pero la tendencia general está marcada. La nueva situación impulsará el desarrollo de vías alternativas de evacuación de los lodos.

Figura 1.2. Eliminación de lodos residuales en la Unión Europea en 1994

(Fuente: Bontoux et al.⁶, 1996)



3.3.2 Aplicación en tierras de cultivo

Con frecuencia, la aplicación de lodos residuales a tierras de cultivo es, posiblemente, el método de evacuación más barato. Se puede comparar con lo que se hace tradicionalmente con una amplia gama de residuos orgánicos que se esparcen en las tierras de cultivo, como el estiércol o los residuos de ganadería. Ofrece una oportunidad para reciclar nutrientes de las plantas y materia orgánica beneficiosos para las cosechas. Además, parece que, en muchos casos, la aplicación de los lodos al suelo puede mejorar las propiedades físicas de éste, aumentando la productividad de las cosechas. Sin embargo, hay que tener cuidado de que los contaminantes químicos o patógenos presentes en los lodos no produzcan efectos adversos.

Para dar una visión global sobre la utilización agrícola de los lodos, vamos a centrarnos en el estudio de las ventajas e inconvenientes que se derivan de la aplicación agrícola de éstos y la normativa sobre su utilización.

El uso agrícola de lodos de depuradoras es la alternativa que cuenta con mayor número de defensores, pues ello lleva consigo el concepto de reutilización, lo que implica la asignación de un valor económico al subproducto resultante de la depuración de las aguas residuales.

Así mismo, teniendo en cuenta la problemática existente en la agricultura de nuestros días en relación con el drástico descenso de materia orgánica de los suelos, principalmente en las regiones áridas y semiáridas, es por lo que resulta cada vez más interesante utilizar compuestos alternativos a los estiércoles tradicionales, cuya producción está en continua recesión debido a la creciente mecanización agrícola.

Por ello los países más desarrollados de la Unión Europea (UE) utilizan en agricultura un alto porcentaje de su producción de lodos y en este sentido podemos reseñar que Alemania dedica el 45 %, Inglaterra el 55 %, Holanda el 54 %, Francia el 28 % e Italia el 32 %⁵.

Para comprender las posibilidades que presenta la evacuación de residuos orgánicos urbanos mediante su aplicación agrícola, es imprescindible conocer previamente, aunque sea sólo de una manera breve, cual es la importancia de la materia orgánica en los suelos en relación con su potencial productivo y como compuesto regulador del equilibrio ecológico.

Desde que aparecieron los fertilizantes sintéticos y hasta hace pocos años, se ha creído que los abonos químicos bastaban para mantener la fertilidad de los terrenos. No obstante, a lo largo de los años se observó que era necesario aumentar incesantemente las dosis de abonos minerales para mantener los niveles productivos de las cosechas. Esta realidad hizo pensar a los agronomistas que los abonos químicos constituyen sólo una parte, importante en sí, pero insuficiente, de lo que el suelo necesita para mantener su fertilidad y que para cubrir la demanda de los cultivos, no sólo debe atenderse a las necesidades intrínsecas de los mismos, sino que es necesario suministrar al suelo aquellos componentes que le son imprescindibles para mantener y en algunos casos mejorar sus características, no sólo para su propio beneficio sino en el de las especies vegetales que crecen sobre él.

Estudios de investigación efectuados sobre la incidencia de la materia orgánica en las características físicas, fisicoquímicas y microbiológicas del suelo⁵, han demostrado que su descenso repercute negativamente sobre una serie de propiedades del suelo entre las que podemos citar por su importancia:

- Los niveles de nutrientes del suelo descienden a medida que disminuye el nivel de materia orgánica de los suelos.
- En la materia orgánica los nutrientes son liberados lentamente a medida que tiene lugar su mineralización, y por ello a los compuestos orgánicos se les puede considerar como “fertilizantes de liberación lenta”, que tienen la ventaja sobre los abonos sintéticos tradicionales de aumentar su grado de eficacia, especialmente en el caso de los nutrientes muy móviles en el suelo como el nitrógeno.
- Con el agotamiento del humus y la quema de los residuos orgánicos, se está empobreciendo la capa productiva de los suelos, siendo ello una de las causas del descenso del nivel de la cubierta vegetal de amplias zonas del mundo, que está provocando graves problemas de desertización por efecto de la erosión eólica e hidráulica.
- Los problemas de carencia en las cosechas por falta de oligoelementos han aumentado considerablemente en los últimos años, ya que en su mayor parte los oligoelementos son suministrados por las enmiendas orgánicas que además hacen de agente quelatante para estos elementos trazas.
- El descenso de la materia orgánica tiene también un efecto negativo sobre la capacidad de retención de agua de los suelos, lo que resulta un factor muy negativo para la vegetación, principalmente en zonas áridas y semiáridas.

En consecuencia, cualquier programa que se oriente hacia la resolución de los graves problemas de escasez de materia orgánica de los suelos, repercutirá directamente en la mejora de las características fisicoquímicas del suelo, la calidad y rendimiento de las cosechas, el descenso de los índices de desertización en las zonas áridas y semiáridas, así como la regeneración de suelos alterados por los incendios, la erosión, la actividad minera y otros agentes.

En España el déficit en materia orgánica de los suelos ha alcanzado niveles altamente preocupantes, ya que por término medio se considera que no superan el 1 %, lo que está provocando unos graves problemas de erosión, que se ven acrecentados por nuestra accidentada topografía. Por otra parte, el clima seco y cálido de amplias zonas de nuestro país provoca una más rápida destrucción de la materia orgánica de los suelos, lo que genera un mayor gasto de reposición del referido compuesto, en contraste con el menor consumo de países húmedos y fríos. Para intentar remediar el déficit de materia orgánica de los suelos, evitando los peligros que anteriormente se han señalado, se hace imprescindible encontrar fuentes alternativas de materia orgánica que puedan sustituir los tradicionales estiércoles de origen animal y vegetal, cuya producción está en constante recesión.

Una de estas fuentes alternativas de materia orgánica lo constituyen los residuos urbanos, tanto los que se obtienen de la fracción orgánica de las basuras, como de los lodos de aguas residuales, que cada día se están generando en mayor volumen a medida que entran en servicio nuevas plantas de reciclaje de basuras y de depuración de aguas residuales. Estos dos tipos de subproductos urbanos representan, bien utilizados separadamente o de una forma conjunta, unas fuentes de materia prima de gran valor para la obtención de fertilizantes orgánicos.

En España, hasta hace pocos años, no se tenían datos precisos sobre el potencial productivo de lodos de depuradora, no obstante con la entrada en servicio de múltiples depuradoras y plantas de compostado se cuenta en la actualidad con datos precisos obtenidos por extrapolación de resultados ya contrastados en la práctica.

Así, en la ciudad de Madrid funcionan desde hace diez años siete depuradoras que tratan las aguas residuales de una población real de 3,8 millones de habitantes y anualmente se generan 250.000 toneladas de lodo deshidratado. En consecuencia, si consideramos que el censo nacional es de 38,5 millones de habitantes y que todas las aguas residuales generadas están sometidas a procesos de depuración, se alcanzaría una producción total anual de 2,5 millones de toneladas de lodo deshidratado, que si se trataran íntegramente para ser utilizadas en agricultura, se obtendrían alrededor de 750.000 toneladas de compost.

No obstante, esta cifra de 750.000 toneladas de compost no puede considerarse como la cantidad real disponible para uso agrícola, pues hay que considerar en primer lugar que no todas las aguas residuales van a ser tratadas en depuradoras y en segundo lugar no debe olvidarse que las estaciones de tratamiento de aguas residuales de zonas urbanas, en las que a la vez exista una importante actividad industrial, pueden generar unos lodos con una alta carga contaminante en metales pesados que los hacen inviables para su utilización agrícola y por tanto se les debe buscar un destino distinto.

Hasta ahora sólo hemos ponderado la importancia de los lodos como fuente de materia orgánica, no obstante los lodos de depuradoras contienen además la totalidad de los nutrientes considerados esenciales para el desarrollo de las plantas, pudiendo destacarse sus elevados contenidos en nitrógeno, fósforo y micronutrientes. En comparación con los compuestos orgánicos de origen ganadero tradicionalmente utilizados en nuestra agricultura, contienen una riqueza en nitrógeno y fósforo de tres a cuatro veces superior. Así mismo el producto final de los lodos tiene unos índices de humedad entre el 25 % y 30 %, frente a porcentajes de humedad superiores de los estiércoles ganaderos, entre el 65 % y 75 %, lo que abarataría comparativamente los costos de transporte por unidad de materia orgánica en el caso del compost.

De los datos de producción de compost de lodo en España, que estimamos anteriormente en 500.000 toneladas anuales y tomando como valores promedios de riqueza de nutrientes de los lodos del 3 % de nitrógeno, 2,5 % de fósforo y 0,5 % de potasio, se obtiene un total anual de unidades fertilizantes de 15.000 toneladas de nitrógeno, 12.500 toneladas de fósforo y 2.000 toneladas de potasio, lo que podría permitir un ahorro en el consumo total de fertilizantes minerales del 2 %, 4 % y 1 % para los abonos nitrogenados, fosfóricos y potásicos respectivamente.

Respecto al contenido de materia orgánica del compost de lodo conviene destacar que su contenido oscila entre un 35 % y un 40 %, situándose a un nivel similar o ligeramente superior al de los estiércoles de ganado ovino y caballar, de gran prestigio entre los agricultores.

Por otra parte también conviene destacar que los lodos representan una fuente de micronutrientes como hierro, magnesio, molibdeno, calcio, azufre y otros, que son también esenciales para los cultivos y que no son aportados por los fertilizantes sintéticos al tener estos un mayor grado de pureza y una más alta concentración en macronutrientes.

3.3.3 Incineración

Aunque es el sistema más caro, se usa con frecuencia simplemente porque reduce el volumen de lodos en más del 90 % y produce una ceniza principalmente mineral (<5 % de materia orgánica) que se puede transportar a vertedero. A pesar de que presenta problemas medioambientales específicos, es de esperar que la incineración aumente, debido a las restricciones sobre el contenido en materia orgánica del material que se lleva a los vertederos.

3.3.4 Vertidos al mar

El vertido de los lodos al mar ha sido una de las vías más populares en el Reino Unido y en España, pero fue prohibido a principios de 1999. El riesgo de que se repitan problemas como el del caso Minamata, en el que cientos de personas se vieron afectadas por concentraciones excesivas de metil-mercurio en los alimentos marinos, ha llevado a prohibir este sistema. El problema en cuestión radica en el potencial de biomagnificación de ciertos elementos, metales y compuestos orgánicos tóxicos, presentes en los lodos.

Todos los países europeos han utilizado estas vías de eliminación en diversos grados. La *Tabla 1.1* muestra los datos estadísticos del año 1992.

Tabla 1.1. Eliminación de lodos en la Unión Europea en 1992 (Fuente: Bontoux et al.⁶, 1996)

PAÍS	Cantidad (x1000 toneladas secas por año)	Agricultura (%)	Transporte a vertederos (%)	Incineración (%)	Vertido al mar (%)	Otros (%)
Austria	170	18	35	34	0	13
Bélgica	59	29	55	15	0	1
Dinamarca	170	54	20	24	0	2
Finlandia	150	25	75	0	0	0
Francia	865	58	27	15	0	0
Alemania	2680	27	54	14	0	5
Grecia	48	10	90	0	0	0
Irlanda	37	12	45	0	35	8
Italia	816	33	55	2	0	10
Luxemburgo	8	12	88	0	0	0
Holanda	335	26	51	3	0	20
Noruega	95	57	43	0	0	0
Portugal	25	11	29	0	2	58*
España	350	50	35	5	10	0
Suecia	200	40	60	0	0	0
Suiza	270	35	30	25	0	0
Reino Unido	1107	44	8	7	30	11

* Eliminación a aguas superficiales

3.3.5 Aplicación a la tierra

El bajo contenido en materia orgánica (natural o debido a pérdidas) es un grave problema para asegurar el mantenimiento de buenas propiedades de retención de agua en el suelo. Los lodos se pueden utilizar para mantener, restaurar o crear fertilidad en el suelo, así como una estructura adecuada del suelo, en tierras degradadas. Como ya se ha mencionado, los metales pesados pueden tener efectos perjudiciales sobre las cosechas y sobre la salud humana si se deja que se acumulen más allá de los límites de seguridad establecidos. Los riesgos potenciales son menores en los suelos de zonas áridas porque son sobre todo alcalinos y disminuyen la absorción por los productos agrícolas de muchos elementos, como los metales pesados. En 1995 se puso en marcha un importante estudio sobre reutilización de lodos, financiado por el Banco Europeo de Desarrollo, en el marco del Programa Mediterráneo de Asistencia Técnica Medioambiental y promovido por la Cairo Wastewater Organization.

La silvicultura tiene un enorme potencial para absorber lodos en el futuro. Su principal ventaja es que puede exigir normativas menos estrictas que las aplicaciones en agricultura. Sin embargo, esta vía de eliminación dependerá en gran medida de un apoyo normativo adecuado.

3.3.6 Recuperación de energía

La construcción de la primera planta de petróleo a partir de lodos, a escala comercial, comenzó en Austria en 1997. El proceso imita a la naturaleza, convirtiendo termoquímicamente el lodo en petróleo, alquitrán, gas y agua. El petróleo producido es similar a un combustible destilado medio y se puede utilizar para motores de combustión tanto interna como externa. El alquitrán y el gas se queman para secar el lodo, antes del tratamiento en el reactor de conversión.

La digestión anaerobia de los lodos se utiliza ya ampliamente, gracias a su capacidad para producir gas metano (para la producción de energía) y un lodo más estable, fácil de desecar. Importantes tendencias en la digestión anaerobia, de cara a la reactivación del proceso de digestión son: el tratamiento con ultrasonidos y una centrifugación especial, para espesar los lodos antes de la digestión.

3.3.7 Recuperación de productos minerales

En Japón, la legislación más reciente limita el transporte a vertedero de las cenizas que contengan metales pesados (como la procedente de incineradoras). Ello ha conducido al desarrollo de la tecnología de "fusión de los lodos". Este proceso vitrifica el lodo en una cámara de combustión a 1400 °C, lo que estabiliza y disminuye al mínimo el volumen ocupado por el lodo, al tiempo que ofrece posibilidades para reutilizarlo como material de construcción (cemento, vidrio, cerámica, escoria cristalizada, etc.).

En Europa, existen ya ejemplos de utilización de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales en hornos de cemento. Sin embargo, está apareciendo una nueva aplicación: la fabricación de ladrillos para construcción, utilizando lodos. En España se ha iniciado un primer proyecto industrial, a escala real, que consume unas 18 toneladas de lodos sólidos para producir 200 toneladas de ladrillos.

3.3.8 Compostado

El compostado de lodos para incorporarlos a mezclas de suelos con destino a la jardinería urbana puede ser una vía importante de evacuación de los lodos. Sin embargo, estos productos no están permitidos para la jardinería doméstica y no se pueden vender en sacos al público en general. Hay también otra tecnología prometedora, el vermicompostado: los desarrollos efectuados en una serie de plantas en Polonia han demostrado la eficacia de las lombrices de tierra para degradar los lodos no tratados, convirtiéndolos en un material inodoro, parecido al humus, de gran valor como nutriente agrícola.

3.3.9 Producción de menos cantidad de lodo con procesos alternativos de tratamiento de aguas residuales

Existen otros procesos biológicos, distintos del de lodos activados, que permiten un tratamiento secundario de las aguas residuales: filtros percoladores, contactores biológicos rotatorios, canales de oxidación, estanques, etc. Todos producen lodos, pero en cantidades más pequeñas que el proceso clásico de lodos activos. Cada uno tiene características específicas y ninguno puede reemplazar por completo al proceso de lodos activos. Sin embargo, se les debe prestar más atención a la hora de elegir una nueva instalación de tratamiento de aguas residuales, en los casos en que la eliminación de los lodos constituya un problema. En el proceso de lodos activados, una carga orgánica baja dará lugar a una menor producción de lodos que una carga orgánica alta.

También se han propuesto otras soluciones. En Japón, por ejemplo, un prototipo a escala real de una planta de lodos activados ha estado funcionando con éxito durante nueve meses, sin producir un exceso de lodos. Esto se ha conseguido ozonizando una parte de los lodos activados recuperados en la planta de tratamiento de aguas residuales, aumentando así su biodegradabilidad y estimulando la oxidación biológica en el tanque de aireación.

4. ASPECTOS LEGISLATIVOS

A continuación, se realiza un breve repaso sobre la legislación medioambiental en España y, más concretamente, sobre las normas que regulan el tratamiento de aguas residuales y de lodos de depuradoras de éstas.

En los últimos años se ha producido un importante desarrollo de las actividades medioambientales⁷, aunque sus antecedentes históricos se remontan, para el caso español, a los años 40.

Entre los años 40 y 50 se publica la normativa de protección de la naturaleza, asociada en la mayor parte de los casos a las actividades de caza y pesca: Ley de fomento y conservación de la pesca fluvial (1942), Ley de montes (1957), Ley de aguas continentales sujetas a protección de la riqueza piscícola (1953).

En los años 60 y 70 se publica el grueso de la legislación relacionada más directamente con actividades contaminadoras: Ley reguladora de la energía nuclear (1964), Reglamento de actividades molestas insalubres nocivas y peligrosas (1961), Ley de protección del medio ambiente atmosférico (1972) y su Reglamento (1978), Recogida de residuos sólidos urbanos (1975) y las inversiones se centran en grandes instalaciones para solucionar los problemas más perceptibles por los ciudadanos, fundamentalmente las emisiones contaminantes de las grandes instalaciones, o los vertidos de residuos próximos a los núcleos urbanos.

En los años 80, y como consecuencia de la aplicación efectiva de la legislación publicada durante los años 70 y de nuestra incorporación a la Unión Europea (UE), se produce un verdadero impulso tanto en la concienciación de ciudadanos y empresas hacia el medio ambiente como en la modernización de nuestro marco normativo. En esta nueva etapa el objetivo fundamental es prevenir la contaminación: Ley de impacto ambiental (1986), Ley de residuos tóxicos y peligrosos (1986), Ley de aguas (1985). Se desarrollan actuaciones sobre impactos ambientales más difíciles de percibir y que manifiestan sus efectos en amplias zonas geográficas. Comienza entonces a desarrollarse una actitud preventiva, de forma que un buen número de indicadores de la contaminación producida pasan a ser monitorizados.

En los años 90 se ha prestado en España una mayor atención a los grandes problemas medioambientales globales y se enfoca el esfuerzo hacia las consecuencias que a largo plazo podría ocasionar la contaminación. Se busca la consecución del ahorro de recursos naturales (reciclar, recuperar, reutilizar) y se realizan inversiones para lograr un nivel de calidad ambiental superior a los de etapas anteriores. Por otro lado, la disponibilidad de fondos de la UE para el medio ambiente ha producido una intensificación de las inversiones en instalaciones para la depuración de aguas residuales, el saneamiento y la adaptación de vertederos.

En España, nuestra legislación medioambiental reciente es, en su mayor parte, una transposición de las Directivas europeas.

4.1 Legislación aplicable a aguas residuales

Las actuaciones en materia de saneamiento y depuración de aguas residuales urbanas, en España, se inician a principios de la década de los setenta con el desarrollo de planes parciales en zonas del litoral, como la Costa Brava y Baleares, que posteriormente se vieron complementados con otras actuaciones en el arco mediterráneo, tal y como se desprende del Libro Blanco del Agua. En la década de los ochenta se ejecutaron sistemas de depuración en importantes núcleos urbanos costeros, a los que se sumaron los de la Comunidad de Madrid y su capital, Sevilla, Burgos, Córdoba, Vitoria, Granada, Pamplona y Bilbao. En esta década también entra en vigor la Ley de Aguas y su posterior desarrollo reglamentario que obliga al control y depuración de vertidos urbanos, obligación que también se recoge en la reforma de la Ley de Aguas de 1999.

Paralelamente, en la década de los ochenta, la UE era muy clara en materia de calidad de las aguas y enmarcaba ésta en la estrategia de los objetivos de calidad². De esta manera el control de los vertidos se debía hacer en función de dichos objetivos definidos para cada río o tramo de río. En España, se definieron en los respectivos Planes Hidrológicos de Cuenca.

No obstante y a pesar de ello, existían muchas ciudades importantes sin ningún tipo de depuración, por lo que a finales de los 80 la UE decidió cambiar a una estrategia de normas de emisión. Así nace la Directiva relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas en 1991, con un horizonte de tiempo hasta 2005. Esta Directiva especifica que todos los vertidos de aguas residuales urbanas deben tener un mínimo de depuración. De hecho, establece, que a finales del año 2000 las aglomeraciones urbanas con más de 15.000 habitantes equivalentes deberían disponer de depuración de sus aguas, plazo que se amplía al año 2005 para aquellos municipios que tengan entre 2.000 y 15.000 habitantes equivalentes.

Esta Directiva también incorpora unos parámetros nuevos. Uno de ellos es que el grado de depuración de las aguas residuales debería referirse a la población equivalente y no a la población de hecho, es decir, cuando se pone en marcha una depuradora no sólo se ha de contabilizar el agua que llega de las poblaciones urbanas, sino también las aportaciones de aguas residuales en momentos de mayor aglomeración urbana (meses de verano), así como de las aportaciones de las industrias que haya en el casco urbano y otras instalaciones que vierten el agua a los colectores. Estas aguas llegan con una gran carga de contaminantes por lo que se ha de hacer una operación matemática que da como resultado la población equivalente. En España, por cada habitante de hecho, existen aproximadamente dos habitantes equivalentes. La Directiva también establece tres tipos de áreas diferentes en las que los vertidos deben tener un tratamiento distinto: zonas normales, sensibles y menos sensibles.

En las zonas sensibles se requiere un tipo de tratamiento más riguroso, sobre todo cuando se vierte a lagos de agua dulce, estuarios y aguas costeras con peligro de eutrofización.

4.2 Legislación aplicable a lodos de EDARs

La gestión de lodos de las depuradoras de aguas residuales tiene, con respecto a otros tipos de residuos, la peculiaridad de que ciertos usos y posibilidades de reciclaje están regulados por normas específicas, algunas de carácter agronómico al existir la posibilidad de utilizarlos como abonos y enmiendas orgánicas en los suelos⁵. En este sentido cabe mencionar la Directiva 86/278/CEE, relativa a la protección del medio ambiente y en particular de los suelos en la utilización de los lodos con fines agrícolas. Esta Directiva regula las condiciones en que podrán ser aplicados los lodos a los 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 citada Directiva prohíbe el empleo de lodos sin tratar, salvo en los casos de inyección directa o enterramiento en el suelo, siempre que lo autoricen los Estados miembros (en España no está autorizado). Así mismo, y con el fin de proteger la salud, prohíbe la aplicación en determinados cultivos, al tiempo que establece plazos para su aplicación en los autorizados. La citada Directiva señala que la utilización de los lodos en agricultura debe hacerse teniendo en cuenta las necesidades de nutrientes de las plantas. Al mismo tiempo 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 destinatario y lugar de aplicación.

Una Orden posterior, la de 26 de Octubre de 1993, sobre la utilización de lodos en agricultura, añade algunos requisitos, tales como la obligatoriedad del suministro de información de la estación depuradora al inicio de su funcionamiento y el envío por el responsable de la depuradora de una ficha semestral elaborada por la entidad que gestiona los lodos de uso agrícola de forma que permita controlar las cantidades dedicadas a fines agronómicos.

Hasta aquí la situación actual que justifica que la eliminación del lodo de las depuradoras debe hacerse de forma controlada o de lo contrario sería una fuente de contaminación del suelo, agua y aire. Debe buscarse un camino racional que permita su aprovechamiento integral, con mínimas o nulas acciones tóxicas para la salud de las plantas, animales y el hombre. Por este motivo las autoridades jurídicas están trabajando en la modificación de la Directiva 86/278/CEE, que irá en el sentido de hacerla más restrictiva, tanto desde el punto de vista del control de los lodos antes de su aplicación como desde el de su dinámica en el suelo una vez aplicados, además de un mayor control del destino de los lodos como muestra la *Tabla 1.2*.

Tabla 1.2. Usos previstos de los lodos a finales del año 2005*(Fuente: Táboas et al.⁵, 2003)*

Gestión o Uso	Cantidad (Tm Materia seca / año)	%
Uso agrícola y conservación de suelos (fangos tratados no compostados)	553.244 – 619.190	40
Uso agrícola y conservación de suelos (previo compostaje)	345.778 – 386.994	25
Incineración (con recuperación de energía)	276.622 – 309.595	20
Depósito en vertedero	205.470 – 232.196	15
Total	1.383.114 – 1.547.976	100

Como ejemplo en la mayoría de los países de la Unión Europea se está considerando una reducción en las cantidades máximas de metales pesados permisibles en los lodos si éstos van destinados a la agricultura. Algunos Estados miembros, como Francia, ya han reducido estos niveles máximos. Adicionalmente ciertos países sugieren algún tipo de limitación basado en organismos patógenos presentes en los lodos. Además también se introduce en nuestro ordenamiento jurídico algunos principios nuevos de gestión que hay que respetar, como el de priorización y el de responsabilidad del productor.

Hecha esta breve panorámica jurídica de las principales normas que son de aplicación a este tipo de residuos, conviene añadir que es seguro que en España se produzca un aumento en la generación de lodos en los próximos años, debido al notable aumento en la depuración de aguas domésticas que se producirá como consecuencia del gran número de plantas de depuración construidas en los últimos años o en construcción en la actualidad.

El Plan Nacional de Lodos, que se plantea para un período de validez que abarcará el período 2001–2006, ambos inclusive, pretende proteger el medio ambiente y, especialmente, la calidad del suelo gestionando además los lodos, así como el logro de los siguientes objetivos ecológicos:

- Reducción en origen de la contaminación de los lodos

- Caracterización de los lodos generados en España, antes de 2003

- Valorización de al menos el 80 % de los lodos, antes de 2007
 - Valorización en usos agrícolas del 25 % de los lodos, previamente compostados, antes de 2007

 - Valorización en usos agrícolas del 40 % de los lodos tratados anaerobiamente o sometidos a otros tratamientos, antes de 2007

 - Valorización energética del 15 % de los lodos, antes de 2007

 - Correcta gestión ambiental del 100 % de las cenizas de incineración de lodos

- Reducción a un máximo del 20 % los lodos depositados en vertederos, antes de 2007

- Creación de un sistema estadístico y bases de datos sobre lodos y su gestión, que, junto con la información del Registro Nacional de Lodos, se integre en el futuro Inventario Nacional de Residuos

En lo que a parámetros analíticos se refiere, podemos comprobar que los valores límite de concentraciones de metales pesados en el lodo para usar en el suelo en la nueva Directiva es más restrictivo, como novedad cabe destacar que esta Directiva incluye el contenido en cromo y que para el resto de metales el valor máximo admisible está entorno al mínimo del intervalo de la Directiva anterior (*Tabla 1.3*). La propuesta de la nueva Directiva incluye valores límites para ciertos compuestos orgánicos entre los que se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos y dioxinas (*Tabla 1.4*).

Tabla 1.3. Valores límites de concentraciones de metales pesados en el lodo para usar en el suelo
(Fuente: Táboas et al.⁵, 2003)

Elementos (mg por kg de materia seca)	Directiva 86 / 278 / CEE	Nueva Directiva
Cadmio	20 - 40	10
Cromo	-	1000
Cobre	1000 - 1750	1000
Mercurio	16 - 25	10
Níquel	300 - 400	300
Plomo	750 - 1200	750
Cinc	2500 - 4000	2500

Tabla 1.4. Valores límites de compuestos orgánicos y dioxinas
(Fuente: Táboas et al.⁵, 2003)

Compuestos orgánicos y Dioxinas (mg por kg de materia seca)	Nomenclatura	Concentración habitual en los lodos	Límite en la Nueva Directiva
Halogenados orgánicos	AOX	-	500
Sulfonatos de alquilbenceno	LAS	50–15000	2600
Ftalatos	DEHP	1–100	100
Nonifenoles	NPE	100–3000	50
H. aromáticos policíclicos	PAH	1–10	6
Policloruros de bifenilos	PCB	1–20	0.8
Dibenzodioxinas y dibenzofuranos	PCDD/F	0.1-1	100

Para conseguir todos los objetivos citados anteriormente se hace necesaria la caracterización de los lodos cuyo fin es verificar sus características y su adecuación para el uso agrícola y, en función de los contaminantes detectados, adentrarse en el conocimiento de las posibles fuentes de contaminación, lo que puede permitir establecer programas de prevención.

5. CONTAMINACIÓN POR HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAHs)

Entre los contaminantes que se encuentran en las aguas residuales y que, posteriormente, pasaran a los lodos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), compuestos orgánicos objeto de este estudio.

5.1 Definición e identificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son un grupo de hidrocarburos (compuestos que contienen exclusivamente átomos de hidrógeno y carbono) que consisten en moléculas que contienen dos o más anillos aromáticos de 6 carbonos fusionados, lo que da lugar a un alto grado de insaturación en estas moléculas, con una gran cantidad de electrones deslocalizados.

La mayoría de los PAHs contienen habitualmente anillos de benceno fusionados aunque hay que tener en cuenta la existencia de PAHs basados en estas estructuras que contienen grupos alquilo.

Estas sustancias, también conocidas como hidrocarburos aromáticos polinucleares o poliaenos, constituyen una familia ampliamente distribuida en el medio ambiente⁸. El interés en conocer sus niveles ambientales radica, fundamentalmente, en las propiedades carcinógenas, mutágenas y teratógenas que poseen algunos de sus miembros (IARC: International Agency for Research of Cancer, 1983) lo que los llevó a ser considerados como contaminantes prioritarios por la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (US EPA) y la Unión Europea.

5.2 Clasificación

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden ser clasificados como alternantes y no alternantes. Los PAHs alternantes contienen solamente anillos de seis miembros mientras que los no alternantes poseen tanto anillos de seis miembros como de un número distinto (por ejemplo, anillos de cinco o de siete miembros). Si los anillos bencénicos están unidos de manera lineal, el hidrocarburo es un aceno (por ejemplo antraceno, naftaceno, tetraceno, pentaceno, etc.). Cuando los anillos bencénicos están unidos de manera angular, su nombre finaliza en feno (por ejemplo, pentafeno). Algunos ejemplos representativos de ambas categorías se muestran en la *Figura 1.3*.

Existen más de 100 tipos de PAHs diferentes pero sólo 16 han sido clasificados por la US EPA como contaminantes prioritarios⁹⁻¹¹. Estos son naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno (*Figura 1.4*). La selección de estos compuestos se ha basado en un número variado de factores como son su toxicidad, la facilidad de obtener información acerca de ellos, la exposición humana a estos compuestos a lo largo de la historia y su frecuente aparición en lugares contaminados.

Figura 1.3. Ejemplo de PAHs alternantes y no alternantes

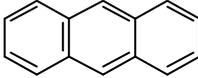
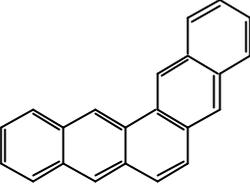
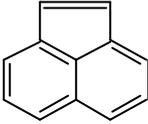
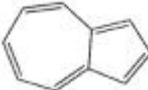
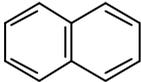
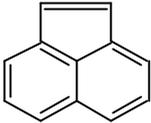
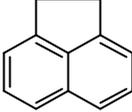
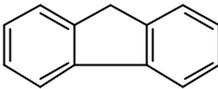
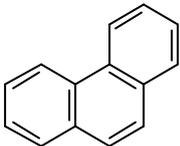
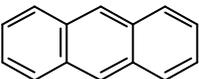
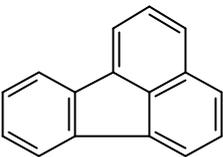
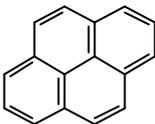
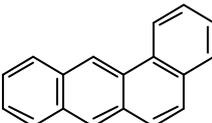
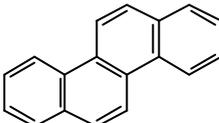
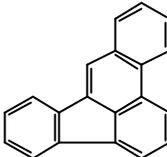
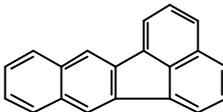
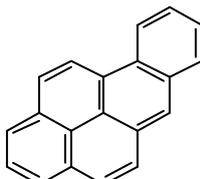
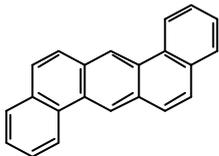
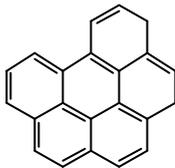
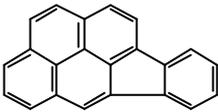
PAHs alternantes	
 <p>Antraceno</p>	 <p>Pentafeno</p>
PAHs no alternantes	
 <p>Acenaftileno</p>	 <p>Azuleno</p>

Figura 1.4. Hidrocarburos aromáticos policíclicos clasificados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente Norteamericana (US EPA) como contaminantes prioritarios

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

5.3 Propiedades carcinógenas y mutágenas de los PAHs

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos constituyen un amplio grupo de compuestos químicos con una elevada toxicidad. La primera referencia histórica sobre la toxicidad de estos compuestos data de 1775, cuando Percivall Pott¹² observó una alta incidencia de cáncer de escroto en los deshollinadores. No obstante, no fue hasta 1930 cuando estas patologías fueron atribuidas al benzo[a]pireno y al dibenzo[a,h]antraceno. Así, el descubrimiento de la carcinogenicidad del benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y otros PAHs a mitad de los años treinta supuso el inicio de una nueva era en la investigación biológica con el objetivo de determinar la causa y naturaleza de la enfermedad que estos compuestos provocan en los mamíferos.

Los PAHs se encuentran en niveles significativos en la comida, el agua potable y en el aire que respiramos. Una vez tomados por las plantas y los animales pueden entrar en la cadena alimenticia y ser consumidos por la población. Aunque se han detectado concentraciones significativas de estos compuestos en la comida que normalmente consumimos, las plantas con hojas como la lechuga, la espinaca, el té y el tabaco, muestran los niveles más altos en estos poliarénos debido a la contaminación atmosférica. Niveles elevados de hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran en la carne ahumada, el pescado y la carne a la brasa siendo todos ellos sospechosos de aumentar el riesgo de cáncer.

La mayoría de las evidencias que demuestran la carcinogenicidad de los PAHs en humanos se basan en estudios llevados a cabo en trabajadores expuestos a estos compuestos durante los procesos de producción de coque y carbón, asfalto o refinación de aceites. Estos estudios han asociado el cáncer de pulmón o piel desarrollado por algunos de estos trabajadores con la inhalación y el contacto de PAHs. Así, se han realizado estudios epidemiológicos basados en datos obtenidos a partir de grupos de población de alto riesgo¹³⁻¹⁶ (fumadores e individuos sometidos a una continua exposición en el medio laboral).

También se han desarrollados estudios en animales que suponían la administración oral de PAHs a éstos¹⁷⁻¹⁹. Por ejemplo, se ha observado que la administración por vía oral de benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno a animales ha inducido la aparición de cáncer.

Se han realizado bioensayos de mutagenicidad sobre células animales²⁰ y bacterias¹⁹.

Basándose en estos indicios, la US EPA ha desarrollado un listado con el poder carcinógeno de algunos PAHs respecto al benzo[a]pireno (*Tabla 1.5*). Existen evidencias²¹ que demuestran que los PAHs con más de tres anillos aromáticos son los principales agentes cancerígenos de esta familia de compuestos. Nisbet y LaGoy⁸ usaron el factor de toxicidad equivalente como un método para calcular la capacidad carcinógena de una mezcla de hidrocarburos aromáticos policíclicos respecto al benzo[a]pireno (*Tabla 1.6*).

Así, los principales impactos de los PAHs en la salud humana se centran en sus propiedades genotóxicas, es decir causan daños al material genético (teratógenas, mutágenas y carcinógenas).

Tabla 1.5. Potencial carcinógeno relativo al benzo[a]pireno de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos (Fuente: Dabestani et al.⁸, 1999)

PAH	Potencial Carcinógeno
Benzo[a]pireno	1,000
Benzo[a]antraceno	0,145
Benzo[b]fluoranteno	0,167
Benzo[k]fluoranteno	0,020
Criseno	0,0044
Dibenzo[a,h]antraceno	1,11

Tabla 1.6 Factor de toxicidad equivalente para algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos relativo al benzo[a]pireno (Fuente: Dabestani et al.⁸, 1999)

PAH	Factor de toxicidad equivalente
Benzo[a]pireno	1,000
Benzo[a]antraceno	0,100
Benzo[b]fluoranteno	0,100
Benzo[k]fluoranteno	0,100
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,100
Antraceno	0,010
Benzo[g,h,i]perileno	0,010
Criseno	0,010
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
Fenantreno	0,001
Pireno	0,001
Dibenzo[a,h]antraceno	5,000

Muchos PAHs son carcinógenos, producen tumores en el tejido epitelial. Los más potentes carcinógenos son el benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno y el dibenzo[a,h]antraceno. Otros efectos en organismos terrestres están poco probados pero pueden incluir efectos adversos en la reproducción, desarrollo e inmunidad.

La Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC) dependiente de la Organización Mundial de la Salud (OMS), cataloga las sustancias según el conocimiento de su carcinogenicidad estableciendo varios grupos diferenciados:

- Grupo 1: El compuesto es cancerígeno para los humanos

Los compuestos clasificados en esta categoría muestran evidencias suficientes de su capacidad carcinógena en humanos. De forma excepcional, puede ser agrupado en esta categoría un compuesto cuya capacidad carcinógena en humanos sea menor que suficiente, pero que su capacidad carcinógena en animales sea evidente y existan fuertes evidencias de que este compuesto actúa mediante mecanismos carcinógenos en los humanos expuestos a ellos.

- Grupo 2:

En este grupo se clasifican los compuestos que con casi toda seguridad tienen capacidades carcinógenas en humanos, así como aquellos de los que no se disponen de datos de su actividad en humanos pero que su capacidad carcinógena en animales está demostrada. Existen dos subgrupos:

1) Grupo 2A: Probablemente cancerígeno para los humanos

En esta categoría se agrupan los compuestos que poseen unas evidencias limitadas de poder carcinógeno en humanos y evidencias suficientes de poder carcinógeno en animales. En algunos casos, un compuesto puede ser clasificado en esta categoría cuando no hay evidencias suficientes de su poder carcinógeno en humanos pero existen suficientes evidencias de este poder en animales y además, existen fuertes evidencias de que el cáncer se produce por un mecanismo que también se da en los humanos. Excepcionalmente en esta categoría pueden agruparse algunos compuestos con unas evidencias limitadas de capacidad carcinógena en humanos.

En este grupo se encuentran el benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno.

2) Grupo 2B: Posiblemente cancerígeno para los humanos

En esta categoría se agrupan los compuestos con evidencias limitadas en cuanto a su capacidad carcinógena en humanos y con evidencias menores a suficiente en animales.

En este grupo se encuentran el naftaleno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

- Grupo 3: No clasificable como cancerígeno para los humanos

En esta categoría se agrupan los compuestos que no muestran evidencias suficientes de capacidad carcinógena en humanos y, en animales esta capacidad es insuficiente o limitada.

Excepcionalmente, algunos compuestos que no muestran evidencias suficientes de capacidad carcinógena en humanos, pero que éstas si son suficientes en animales, pueden ser clasificados en esta categoría si existen fuertes evidencias de que el mecanismo por el cual se produce el cáncer en los animales es operativo en los humanos.

En este grupo se encuentran el fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno y benzo[g,h,i]perileno.

- Grupo 4: Probablemente no cancerígeno para los humanos

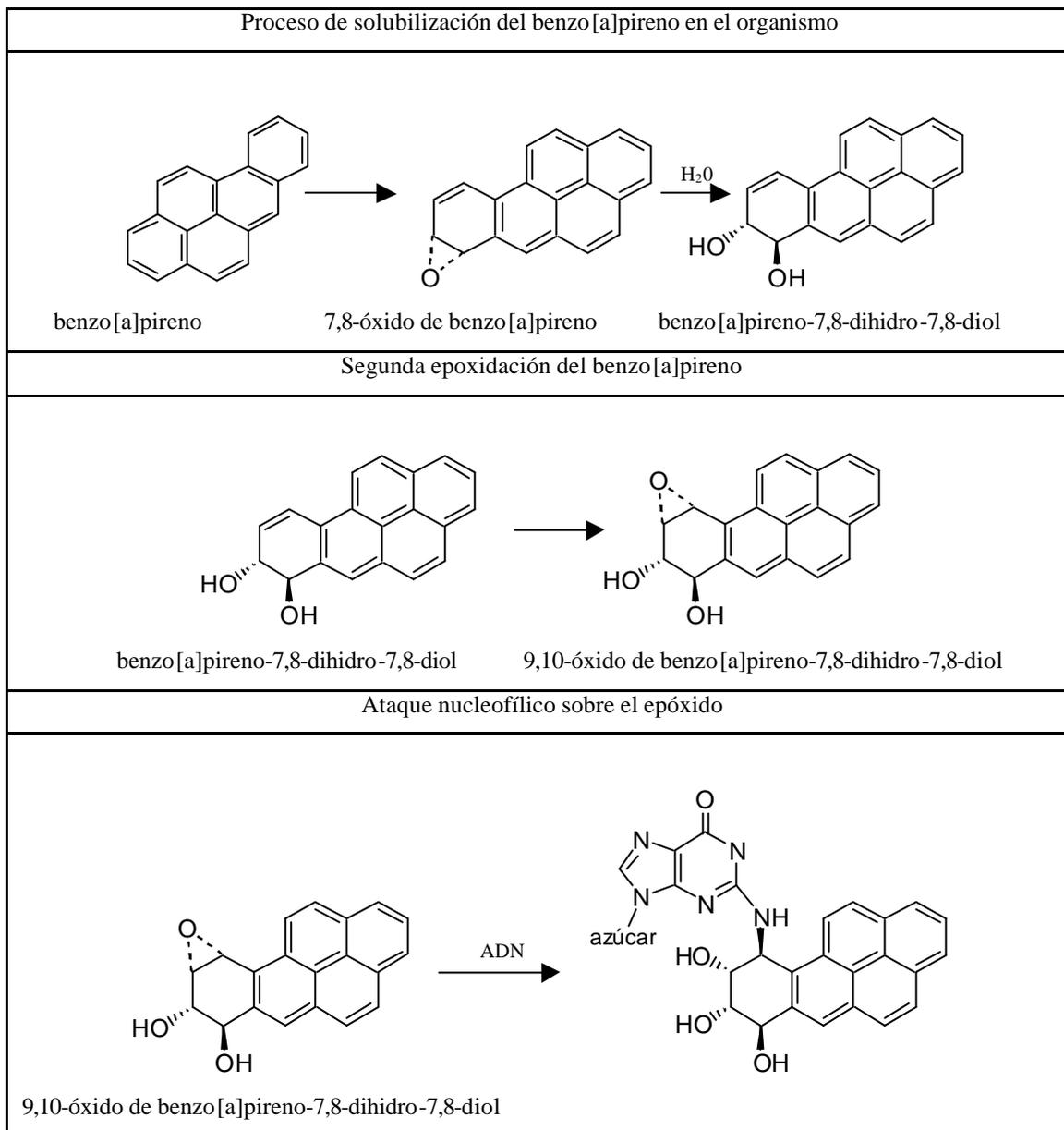
En esta categoría se agrupan los compuestos que no evidencian poder cancerígeno en humanos ni en animales.

Las propiedades carcinógenas y mutágenas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos depende de su estructura química y han sido asociadas con el grado de no-planaridad de estos compuestos. Así, mientras el benzo[a]pireno es un potente agente cancerígeno, su isómero, el benzo[e]pireno, es completamente inocuo²².

En general, los PAHs planares son más estables, menos reactivos y biológicamente menos tóxicos⁸. El aumento de la reactividad en los PAHs no planares se cree que es debido al aumento del carácter olefínico de algunos enlaces aromáticos en la molécula. La introducción de grupos metilos o de otro tipo en los anillos de estos compuestos producen una distorsión de la planaridad que algunas veces se traduce en mayor reactividad y carcinogenicidad. Así, las propiedades biológicas de los PAHs pueden ser influenciadas por la distorsión molecular causada por las interferencias estéricas entre anillos que introducen no-planaridad en la molécula.

La actividad carcinógena de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se expresa a través de la biotransformación de estos compuestos a reactivos intermedios capaces de enlazar covalentemente con el ADN e inducirlo a romper sus cadenas mutándolo y provocando la iniciación de tumores. Algunos de los compuestos producidos en el metabolismo de los PAHs son intermedios de tipo epóxido, dihidrodioles, quinonas y fenoles. Los intermedios de tipo epóxido diol de los PAHs alternantes son considerados los compuestos carcinógenos conocidos más potentes. Estos intermedios son transformados rápidamente en carbocationes que actúan como unos buenos agentes alquilantes produciendo la mutagénesis de macromoléculas del tipo del ADN. De esta forma, el potencial mutágeno y carcinógeno de los PAHs depende de los metabolitos que produzcan. En la *Figura 1.5* se muestra el proceso de mutagénesis del ADN por los derivados del benzo[a]pireno. Cuando una sustancia externa penetra en el organismo, éste trata de eliminarla solubilizándola. Los PAHs son poco solubles, por lo que el organismo los transforma en derivados hidrosolubles, que en el caso de estos compuestos están constituidos por los óxidos de areno correspondientes, los cuales, en presencia de agua se hidratan dando lugar a dioles, sustancias que se excretan fácilmente. No obstante, algunos de estos dioles sufren una segunda epoxidación de forma regio y estereoselectiva dando lugar a diolepóxidos, que son los verdaderos agentes cancerígenos ya que, en presencia del ácido desoxirribonucleico (ADN), el grupo $-NH_2$ de la base nitrogenada de éste produce un ataque nucleofílico sobre el epóxido. La unión de este gran hidrocarburo a la base nitrogenada, impide que ésta se acople adecuadamente a la doble hélice del ADN, impidiendo el establecimiento de puentes de hidrógeno con la base nitrogenada conjugada de la hebra opuesta, lo cual dará lugar a mutaciones²³.

Figura 1.5. Proceso de mutagénesis del ADN por el benzo[a]pireno



5.4 Fuentes de PAHs en el medio ambiente

Los PAHs comprenden una amplia clase de compuestos químicos que se originan durante la pirólisis y la combustión incompleta de materiales que contienen carbono e hidrógeno. Pueden aparecer en el medio ambiente como consecuencias de la combustión industrial, el uso de combustibles fósiles, los calentadores domésticos (tanto de combustibles fósiles como de madera), los gases de escape de los automóviles y, a otros niveles, es importante citar el humo del tabaco.

Aunque el origen de estos hidrocarburos en el medio ambiente es muy diverso, se pueden diferenciar, básicamente, cuatro fuentes distintas: pirólisis de la materia orgánica a altas temperaturas, origen petrogénico, diagénesis de la materia orgánica sedimentada a bajas y moderadas temperaturas para formar los combustibles fósiles, y biosíntesis directa por microorganismos y plantas²⁴.

Una vez liberados al medio ambiente, los PAHs pueden repartirse entre el aire, el agua, el suelo o los sedimentos y sufrir transformaciones químicas y fotoquímicas que los conviertan en otros productos más o menos inertes que los iniciales. La suerte que estos compuestos puede sufrir depende de las condiciones a las que estén expuestos.

En la *Tabla 1.7* se presentan distintas muestras en las que se han encontrado hidrocarburos aromáticos policíclicos²⁵⁻²⁸.

Tabla 1.7 Hidrocarburos aromáticos policíclicos y muestras en los que se han encontrado

PAH	Muestras
Naftaleno	- Refinerías de petróleo, destilerías de carbón y alquitrán - Aguas, aire - Alimentos - Humo de tabaco - Leche materna
Acenaftileno	- Aguas - Derivados del petróleo
Acenafteno	- Asfalto - Humo de tabaco - Aguas, lodos
Fluoreno	- Combustibles, gases de escape de motores
Fenantreno	- Humo de tabaco
Antraceno	- Vegetales, carne ahumada y asada, pescado y otros alimentos
Fluoranteno	- Aguas, aire, suelo, lodos
Pireno	
Benzo[a]antraceno	
Criseno	- Aguas - Gases de escape de automóviles - Humo de tabaco - Alimentos - Combustión del carbón y de gases procedentes de la calefacción a base de aceites
Benzo[b]fluoranteno	- Combustibles, gases de escape de motores
Benzo[k]fluoranteno	- Humo de tabaco - Aguas, aire, suelo, lodos - Vegetales, carne ahumada y asada, pescado - Gases de sistemas de calefacción a base de carbón
Benzo[a]pireno	- Combustibles, gases de escape de motores - Humo de tabaco - Vegetales, pescados - Aguas, aire, suelos, lodos
Dibenzo[a,h]antraceno	- Gases de escape de automóviles - Humo de tabaco - Aguas, aire, suelo, lodos - Alimentos, vegetales
Benzo[g,h,i]perileno	- Combustible, gases de escape de motores
Indeno[1,2,3.cd]pireno	- Humo de tabaco - Aguas, aire, suelo, lodos - Vegetales, carne ahumada y asada, pescado y otros alimentos

5.4.1 Origen pirolítico

La mayoría de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el medio ambiente se forman por la combustión incompleta de la materia orgánica, reciente o fósil, a altas temperaturas²⁹. Esta combustión puede tener un origen natural (incendios de bosques, erupciones volcánicas, etc.) o antropogénico (utilización de combustibles fósiles, incineración de residuos, sistemas de calefacción, emisiones de vehículos, humo del tabaco, procesos industriales de gasificación y licuefacción del carbón, cracking del petróleo, etc.)^{8, 24}. Predominan los compuestos no alquilados sobre sus alquilhomólogos.

Aunque son muchos los mecanismos propuestos para la formación de PAHs, Badger et al.³⁰ proponen, como primera etapa del proceso, el craqueo de complejas moléculas orgánicas en radicales libres de bajo peso molecular. En una segunda y rápida etapa, se produciría la pirosíntesis de estos compuestos mediante recombinación de los radicales libres formados.

5.4.2 Origen petrogénico

Los vertidos, accidentales o intencionados, de petróleo y sus derivados son la principal fuente de entrada de PAHs en el medio ambiente³¹. Se caracterizan por ser mezclas complejas de miles de compuestos orgánicos, siendo los hidrocarburos los más abundantes, llegando a representar el 75 % del peso del petróleo. Así, un petróleo crudo puede contener entre 0,2 y 7,0 % de PAHs, mientras que el asfalto puede contener porcentajes mayores de los mismos³². Los compuestos con cadenas alquílicas de 5 ó 6 átomos de carbono predominan sobre sus homólogos no sustituidos.

Según estudios realizados³¹, los océanos reciben anualmente un 0,25 % de la producción mundial de petróleo, y debido a que tanto el petróleo crudo como el refinado contienen importantes porcentajes de PAHs, ésta supone una gran fuente de entrada de estos compuestos en el medio ambiente.

5.4.3 Origen diagenético

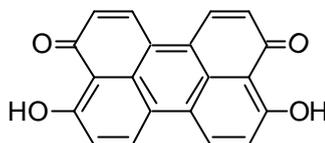
La materia orgánica sedimentaria puede sufrir una serie de procesos geoquímicos naturales como son la descarboxilación, aromatización, desfuncionalización, etc. para convertirse en hidrocarburos aromáticos policíclicos de origen natural. Entre éstos encontraríamos ciertos derivados del criseno y del piceno así como el reteno y el perileno, aunque estos dos últimos también pueden tener un origen pirolítico.

5.4.4 Biosíntesis por microorganismos y plantas

La biosíntesis de PAHs tiene lugar, principalmente, a través de bacterias, hongos y plantas superiores³³. Hay que indicar que los compuestos sintetizados no son realmente PAHs, ya que contienen en su estructura sustituyentes con oxígeno, nitrógeno o azufre, tal es el caso de los pigmentos quinónicos³⁴, como el que vemos en la *Figura 1.6*. Estas quinonas policíclicas son rápidamente reducidas a sus correspondientes hidroquinonas, dando lugar a PAHs mediante una nueva reducción. Las condiciones adecuadas para que estos procesos se lleven a cabo, las podemos encontrar en sedimentos de agua altamente anaerobios y suelos inundados. Así, por ejemplo, han sido encontradas altas concentraciones de perileno en agua dulce anaerobia y sedimentos marinos³⁵⁻³⁷.

A pesar que desde principios de los años 60 se han realizado intentos por demostrar la biosíntesis de PAHs por bacterias, hongos y plantas superiores, sólo se han podido dar evidencias circunstanciales³⁸⁻³⁹. Investigaciones más recientes vienen a demostrar que las crecientes concentraciones de PAHs en bacterias y plantas experimentales pueden ser atribuidas a la acumulación por los mismos de PAHs procedentes del medio ambiente que les rodea⁴⁰⁻⁴². Por tanto, no existe una clara evidencia de la biosíntesis directa de estos compuestos.

Figura 1.6. Ejemplo de producto natural con estructura de PAH (4,9-dihidroxiperileno-3,10-quinona) del hongo *Daldinia concéntrica*



5.5 Transformación y degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en aire, agua y suelo

Existen más de 100 grupos de PAHs diferentes. Los PAHs se consideran compuestos orgánicos persistentes (COPs), por lo que pueden permanecer en el medioambiente durante largos periodos de tiempo sin alterar sus propiedades tóxicas. Las propiedades semivolátiles de los PAHs les otorga gran movilidad.

El recorrido de los PAHs en el medioambiente depende mucho de la forma y modo en que se incorporan. Pueden ingresar a las aguas superficiales a través de la atmósfera y de descargas o vertidos directos. También se detectan en aguas freáticas, como resultado de la migración directa de aguas superficiales contaminadas o como consecuencia de suelos contaminados. Los compuestos de mayor persistencia se acumulan en plantas, peces e invertebrados terrestres y acuáticos.

Los mamíferos pueden absorber los PAHs por inhalación, contacto dérmico, o en menor frecuencia por ingestión⁸. Las plantas pueden absorberlos a través de las raíces en suelos contaminados. Los PAHs de menor peso molecular se absorben más rápidamente que los de mayor peso molecular.

En sistemas acuáticos, los PAHs crecen en toxicidad según incrementa su peso molecular⁸. Además, la bioacumulación tiende a ser rápida. La adsorción de PAHs por el suelo es directamente proporcional al contenido de materia orgánica y al mayor peso molecular del PAH e inversamente proporcional al tamaño de las partículas del suelo.

5.5.1 Metabolismo de los PAHs en la atmósfera

La actividad humana diaria provoca diversas formas de emisión de PAHs a la atmósfera⁴³⁻⁵⁰. En la *Tabla 1.8* se resumen algunas de las principales fuentes antropogénicas.

*Tabla 1.8. Fuentes de producción de PAHs de origen antropogénico
(Fuente: De Raat et al.⁴⁴, 1991)*

Fuente	Comentarios
Emisiones de automóviles	Condiciones de conducción: la emisión es mayor en el arranque del motor con el encendido en caliente, con el aumento de la velocidad y la aceleración. Tipo de motor: la emisión de motores diesel es mayor que la de motores de gasolina. Desgaste del motor: Principal fuente de combustión incompleta.
Emisiones industriales	Implican procesos de combustión, por lo que todas ellas provocan emisión de PAHs a la atmósfera. Tienen una mayor contribución industrias como la del petróleo y derivados, la del carbón y la metalúrgica.
Calefacción doméstica	Afecta principalmente a las zonas urbanas, aumentando sensiblemente la contaminación en las estaciones más frías del año.
Humo del tabaco	Fuente de contaminación en ambientes cerrados. En una habitación de 40 m ³ , tres fumadores pueden contribuir con 2-4 µg/m ³ de benzo[a]pireno.
Incineración de residuos	Durante el proceso de combustión de residuos sólidos de origen urbano, industrial o agrícola se emiten al ambiente elevadas cantidades de PAHs.
Cocinas domésticas	Fuentes de contaminación atmosférica urbana, dependiendo el aporte de PAHs del combustible usado.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos liberados a la atmósfera están normalmente presentes en la fase gaseosa o son adsorbidos por las partículas en suspensión. Durante su tiempo de residencia (el tiempo de vida media es de 30 días) los PAHs pueden sufrir oxidaciones fotoquímicas. Las reacciones químicas de estos compuestos con contaminantes atmosféricos como el ozono, óxidos de nitrógeno, y dióxido de azufre pueden transformarlos en dionas, nitro y dinitro derivados y ácidos sulfónicos respectivamente. Quinonas, fenoles y dihidrodioles están entre los productos de la oxidación fotoquímica de algunos PAHs. Algunos de estos productos de degradación son mutágenos.

En la *Tabla 1.9* se explican con mayor detalle los procesos físico-químicos que pueden sufrir los PAHs en la atmósfera^{43, 51-54}.

Tabla 1.9. Mecanismos de dispersión de los PAHs en la atmósfera

(Fuente: Nikolau et al.⁴³, 1984)

Mecanismo	Comentario
Transporte	El mecanismo de transporte más importante de los PAHs en la atmósfera es el viento, llegándose a encontrar PAHs en Alaska y la Antártida.
Transformación física	Procesos por los que los PAHs emitidos en estado gaseoso a la atmósfera, se agrupan entre ellos y con otros contaminantes, mediante aerosoles y partículas en suspensión, o bien el proceso contrario. Cuanto mayor es la masa molecular del hidrocarburo mayor es su tendencia a la adsorción sobre partículas. En realidad se da un equilibrio entre los PAHs en estado gaseoso y absorbidos sobre las partículas en suspensión.
Deposición	Conjunto de mecanismo por los cuales los PAHs absorbidos sobre la materia en suspensión se depositan sobre la superficie terrestre: <ul style="list-style-type: none"> - Deposición seca (sedimentación): caída de las partículas en suspensión sobre la superficie terrestre. - Deposición húmeda: mediante precipitaciones.
Procesos químicos de descomposición	Conjunto de reacciones con otros contaminantes en presencia de radiación solar. En ausencia de radiación solar, durante la noche, estos procesos se ven favorecidos por altas temperaturas.

5.5.2 Degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en sistemas acuáticos

Por lo general, los PAHs son poco solubles en agua, disminuyendo esta solubilidad al aumentar el número de anillos aromáticos del compuesto o su peso molecular. Esta solubilidad se ve muy influenciada por la temperatura del agua. Así, por ejemplo, el fenantreno en agua destilada aumenta su solubilidad desde 423 a 1277 $\mu\text{g/L}$ al pasar de 8,5 °C a 29,9 °C.

En los sistemas acuáticos, debido a su baja solubilidad, tienden a ser adsorbidos por las partículas y permanecen suspendidos o se mantienen en la parte más profunda del acuífero. El equilibrio de distribución de estos compuestos entre el aire y el agua puede ser expresada mediante la constante de la ley de Henry, que usa el coeficiente de partición como una medida de la volatilización de los PAHs. Esta constante varía entre 10^{-3} – 10^{-5} para los hidrocarburos aromáticos policíclicos de bajo peso molecular y entre 10^{-5} – 10^{-8} para los de alto peso molecular. Así, PAHs con constantes entre 10^{-5} y 10^{-8} no se volatilizarán en grandes proporciones.

Las cantidades de PAHs que entran anualmente en el medio acuático son significativamente menores de las que lo hacen a la atmósfera o el suelo. Si además de esto los PAHs fueran distribuidos por igual a través de los ríos, mares y océanos que pueblan la Tierra, sus concentraciones resultarían indetectables²⁴. Pero esto no ocurre así, ya que estos compuestos permanecen relativamente cerca del punto de entrada en el medio acuático, decreciendo su concentración de forma logarítmica con la distancia al punto de entrada. Consecuentemente, las mayores concentraciones de PAHs se encuentran en ríos, estuarios y costas marinas del planeta²⁴.

Los PAHs son más persistentes en el medio acuático que en el aire, llegando a alcanzar en el primero incluso tiempos de persistencia geológicos cuando se incorporan con sedimentos anóxicos.

Los PAHs entran en el medio acuático de diversas maneras, siendo la principal sobre partículas orgánicas e inorgánicas⁵⁵⁻⁵⁶ (carbón, material calcáreo, sílice, lodo, etc), que formarán parte de los sedimentos acuáticos. La lixiviación del fondo acuático, así como la actividad biológica en el mismo, provocan que una pequeña fracción de PAHs se transfiera al agua, acumulándose rápidamente en la fauna marina debido a su alta hidrofobia. Así se encuentran concentraciones altas de PAHs en los sedimentos, medias en la fauna marina y bajas en el agua, siendo ésta unas 1000 veces menor que la concentración en los sedimentos²⁴.

Los procesos de fotooxidación, oxidación química y biodegradación por bacterias, hongos y animales están entre las formas más importantes de transformación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua. Se ha demostrado que el porcentaje de estos compuestos que sufren fotooxidación en el agua depende de la temperatura, la profundidad y la turbidez de ésta⁸. Los productos más comunes que se forman en los procesos de fotooxidación son peróxidos, quinonas y dionas. También ha sido descrito el metabolismo que sufren algunos PAHs con anillos pequeños en condiciones aeróbicas debido a la acción de microorganismos. Algunas bacterias acuáticas y hongos son capaces de transformar estos compuestos en sus correspondientes *cis*- y *trans*- dihidrodioles respectivamente. En la *Tabla 1.10* se resumen los aspectos más importantes de estos mecanismos.

Tabla 1.10. Mecanismos de degradación de PAHs en el medio acuático

(Fuente: Rand et al.²⁴)

Mecanismo	Comentarios
Fotodegradación	Reacciones fotoinducidas en fase acuosa con agentes oxidantes como el oxígeno, el ozono o radicales OH.
Oxidación química	La cloración y ozonización de las aguas para la destrucción de agentes patógenos da lugar también a la oxidación de compuestos orgánicos como los PAHs.
Transformación biológica	Bacterias y hongos muestran una gran diversidad y adaptabilidad de formas para la utilización de diferentes moléculas orgánicas como fuente de carbono. Algunos microorganismos oxidan directamente los PAHs a CO ₂ y H ₂ O, mientras que otros, han desarrollado rutas alternativas. Los mamíferos acuáticos metabolizan los PAHs mediante el citocromo -P450 implicado en la función oxidasa.

5.5.3 Degradación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los suelos

Los PAHs adsorbidos en los suelos pueden sufrir transformaciones debido a microorganismos y/u oxidaciones químicas y fotoquímicas. La mayor parte de estas transformaciones están relacionadas con el metabolismo de algunos microorganismos. La biotransformación de los PAHs depende de un número de factores entre los que se encuentran la temperatura, el pH del suelo, la concentración de oxígeno del mismo, la concentración de PAHs existente y la composición del suelo. Las propiedades físicas y químicas de estos hidrocarburos también juegan un papel importante en su biodegradación. La adsorción de los PAHs por las partículas del suelo y por la materia orgánica de éste puede limitar el porcentaje de biotransformación de este tipo de compuestos⁸.

La población microbiana también puede verse afectada por alguno de los factores mencionados anteriormente. Por ejemplo, la población de hongos es superior a la de bacterias en suelos con pH bajo. Las bacterias transforman los PAHs en *cis*-dihidrodióles *via* un intermedio dioxoetano mientras que los hongos los transforman en *trans*-dihidrodióles *via* un intermedio óxido de areno⁸.

5.6 Propiedades físicas de los PAHs

Como característica común presentan una baja solubilidad en agua, además de ser la mayoría de ellos lipofílicos.

La solubilidad en agua decrece según aumenta su peso molecular y el tamaño de la molécula, con el consiguiente aumento del carácter lipofílico. La persistencia en el medio también aumenta con el tamaño. Por su carácter lipofílico se pueden bioacumular y concentrar en sedimentos y suelos en una extensión que dependerá de su persistencia en cada medio. Esta comprobado que la toxicidad aumenta al aumentar el peso molecular y el carácter lipofílico del compuesto.

En la *Tabla 1.11* se muestran algunas de las propiedades físicas de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Tabla 1.11. Propiedades físicas de los 16 PAHs clasificados por la US EPA como contaminantes prioritarios

Naftaleno	
Sinónimos	Alquitrán blanco
Fórmula química	C ₈ H ₁₀
Peso molecular	128.19
Color	
Estado físico	
Punto de fusión	80.50 °C
Punto de ebullición	218.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	31.0 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	
Coefficiente de partición (log K _{ow})	3.37
Presión de vapor	10.4 Pa
Presión (líquida)	36.81 Pa
Constante de la ley de Henry	43.01 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵
Acenaftileno	
Sinónimos	Ciclopenta[d,e]naftaleno; paranaftaleno; 1,2-dihidroacenaftaleno; acenaftaleno
Fórmula química	C ₁₂ H ₁₈
Peso molecular	152.20
Color	
Estado físico	Sólido (prismas, láminas)
Punto de fusión	92 °C
Punto de ebullición	265.0 – 275.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	16.1 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Alcohol, éter, benceno
Coefficiente de partición (log K _{ow})	4.00
Presión de vapor	0.900 Pa
Presión (líquida)	4.14 Pa
Constante de la ley de Henry	8.400 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵

Acenafteno	
Sinónimos	1,2-Dihidroacenaftileno; 1,8-dihidroacenaftalina; 1,8-etilenaftaleno; 1,2-dihidroacenafteno; peri-etilenaftaleno; etileno naftaleno
Fórmula química	$C_{12}H_{10}$
Peso molecular	154.21
Color	Blanco
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	96.2 °C
Punto de ebullición	277.5 °C
Densidad	1.225 g/cm ³ a 20 °C
Olor	
Solubilidad en agua	3.80 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Alcohol, metanol, propanol, cloroformo, benceno, tolueno, ácido acético glacial
Coefficiente de partición (log K_{ow})	3.92
Presión de vapor	0.300 Pa
Presión (líquida)	1.52 Pa
Constante de la ley de Henry	12.17 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵
Fluoreno	
Sinónimos	Orto-bifenileno metano; difenilenometano; 2,2-metilenobifenilo; 2,3-bencideno; 9H-fluoreno; orto-bifenil metano; alfa-difenilenometano
Fórmula química	$C_{13}H_{10}$
Peso molecular	166.2
Color	Blanco
Estado físico	Sólido (hojas o escamas; láminas cristalinas)
Punto de fusión	116 °C
Punto de ebullición	295.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	1.90 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Ácido acético, acetona, benceno, tetracloruro de carbono, dietil éter
Coefficiente de partición (log K_{ow})	4.18
Presión de vapor	0.090 Pa
Presión (líquida)	0.715 Pa
Constante de la ley de Henry	7.870 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵

Fenantreno	
Sinónimos	Fenantrín; fenantren
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₀
Peso molecular	178.2
Color	Incoloro
Estado físico	Sólido (láminas, cristales)
Punto de fusión	101 °C
Punto de ebullición	339.0 °C
Densidad	0.980 g/cm ³ a 4 °C
Olor	Débilmente aromático
Solubilidad en agua	4.57 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Ácido acético glacial, benceno, tetracloruro de carbono, dietil éter, tolueno, etanol
Coefficiente de partición (log K _{ow})	3.24
Presión de vapor	0.020 Pa
Presión (líquida)	0.113 Pa
Constante de la ley de Henry	4.45 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵
Antraceno	
Sinónimos	Antracín, aceite verde; paranaftaleno
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₀
Peso molecular	178.2
Color	Incoloro con fluorescencias violáceas cuando es puro; amarillo con fluorescencias verdosas cuando es impuro
Estado físico	Sólido (pastillas o prismas)
Punto de fusión	216.2 °C
Punto de ebullición	340.0 °C
Densidad	
Olor	Débilmente aromático
Solubilidad en agua	0.045 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Acetona, benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, éter, etanol, metanol, tolueno
Coefficiente de partición (log K _{ow})	4.54
Presión de vapor	0.0010 Pa
Presión (líquida)	0.0778 Pa
Constante de la ley de Henry	3.960 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵

Fluoranteno	
Sinónimos	1,2-[1,8-naftilen]-benceno; 1,2-benzacenafteno; benzo[j,k]fluoreno; FA; idril
Fórmula química	C ₁₆ H ₁₀
Peso molecular	202.26
Color	Amarillo claro
Estado físico	Sólido (láminas)
Punto de fusión	111 °C
Punto de ebullición	375.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	0.26 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Alcohol, éter, benceno, ácido acético
Coefficiente de partición (log K _{ow})	5.22
Presión de vapor	0.00123 Pa
Presión (líquida)	0.00872 Pa
Constante de la ley de Henry	1.037 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵
Pireno	
Sinónimos	Benzo[d,e,f]fenantreno; pireno[d,e,f]fenantreno; beta-pireno
Fórmula química	C ₁₄ H ₁₀
Peso molecular	178.2
Color	Incoloro
Estado físico	Sólido (láminas o cristales)
Punto de fusión	156 °C
Punto de ebullición	360.0 °C
Densidad	1.271 g/cm ³ a 23 °C
Olor	
Solubilidad en agua	0.132 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Benceno, dietil éter, alcohol, éter de petróleo, tolueno
Coefficiente de partición (log K _{ow})	5.18
Presión de vapor	0.0006 Pa
Presión (líquida)	0.0119 Pa
Constante de la ley de Henry	0.920 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵

Benzo[a]antraceno	
Sinónimos	BA; benz[a]antraceno; 1,2-benzantraceno; benzo[b]fenantreno; 2,3-fenantreno; 2,3-benzofenantreno tetrafeno; benzo[e]fluoranteno
Fórmula química	$C_{18}H_{12}$
Peso molecular	228.29
Color	Amarillo con fluorescencias azules
Estado físico	Sólido (láminas)
Punto de fusión	160 °C
Punto de ebullición	435.0 °C
Densidad	1.274 g/cm ³ a 20 °C
Olor	
Solubilidad en agua	0.011 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Ligeramente soluble en ácido acético y etanol caliente; soluble en acetona y dietil éter; muy soluble en benceno
Coefficiente de partición (log K_{ow})	5.91
Presión de vapor	2.8×10^{-5} Pa
Presión (líquida)	6.1×10^{-4} Pa
Constante de la ley de Henry	$0.581 \text{ atm M}^{-1} \times 10^{-5}$
Criseno	
Sinónimos	1,2-Benzofenantreno; benzo[a]fenantreno; 1,2-benzfenantreno; benz[a]fenantreno; 1,2,5,6-dibenzonaftaleno; 1,2-benzofenantraceno
Fórmula química	$C_{18}H_{12}$
Peso molecular	228.3
Color	Incoloro con fluorescencias azules o rojo-azuladas
Estado físico	Sólido (láminas)
Punto de fusión	255 °C
Punto de ebullición	407.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	0.0028 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Ligeramente soluble en acetona; dietiléter, etanol, ácido acético glacial, tolueno, xileno caliente, benceno
Coefficiente de partición (log K_{ow})	1.65
Presión de vapor	5.7×10^{-7} Pa
Presión (líquida)	1.1×10^{-4} Pa
Constante de la ley de Henry	$5.860 \text{ atm M}^{-1} \times 10^{-5}$

Benzo[b]fluoranteno	
Sinónimos	3,4-Benzo[e]acenaftileno; 2,3-benzfluoranteno; 3,4-benzfluoranteno; 2,3-benzofluoranteno; 3,4-benzofluoranteno; benzo[e]fluoranteno; B[b]F; 3,4-benzo[e]acefenantrileno; B[e]F
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₂
Peso molecular	252.3
Color	Incoloro
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	168 °C
Punto de ebullición	481.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	0.0015 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Ligeramente soluble en benceno, acetona
Coefficiente de partición (log K _{ow})	5.80
Presión de vapor	3.0 x 10 ⁻⁹ Pa
Presión (líquida)	
Constante de la ley de Henry	
Benzo[k]fluoranteno	
Sinónimos	8,9-benzfluoranteno; 8,9-benzofluoranteno; 11,12-benzofluoranteno; dibenzo[b,j,k]fluoreno; 2,3,1',8'-binaftileno; B[k]F
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₂
Peso molecular	252.3
Color	Amarillo claro
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	217 °C
Punto de ebullición	481.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	0.0008 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Benceno, ácido acético, etanol
Coefficiente de partición (log K _{ow})	6.00
Presión de vapor	5.2 x 10 ⁻⁸ Pa
Presión (líquida)	4.1 x 10 ⁻⁶ Pa
Constante de la ley de Henry	0.016 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵

Benzo[a]pireno	
Sinónimos	Benzo[d,e,f]criseno; 3,4-benzpireno; 3,4-benzopireno; benz[a]pireno; BP; B[a]P; 6,7-benzopireno; 3,4-bencilpireno; 3,4- benz[a]pireno; 3,4-BP; 1,2-6,7-benzopireno
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₂
Peso molecular	252.3
Color	Amarillo claro
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	175 °C
Punto de ebullición	495.0 °C
Densidad	1.351 g/cm ³
Olor	Débilmente aromático
Solubilidad en agua	0.0038 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Moderadamente soluble en etanol y metanol; soluble en benceno, tolueno, xileno y éter
Coefficiente de partición (log K _{ow})	6.04
Presión de vapor	7.0 x 10 ⁻⁷ Pa
Presión (líquida)	2.1 x 10 ⁻⁵ Pa
Constante de la ley de Henry	0.046 atm M ⁻¹ x 10 ⁻⁵
Dibenzo[a,h]antraceno	
Sinónimos	Dibenz[a,h]antraceno; DB[a,h]A; DBA; 1,2:5,6- dibenz[a]antraceno; Benz[a,h]antraceno; 1,2:5,6-dibenzoantraceno; 1,2:5,6-DBA
Fórmula química	C ₂₂ H ₁₄
Peso molecular	278.35
Color	Incoloro
Estado físico	Sólido (láminas)
Punto de fusión	267 °C
Punto de ebullición	524.0 °C
Densidad	1.282 g/cm ³
Olor	
Solubilidad en agua	0.0006 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Moderadamente soluble en etanol,; soluble en acetona, ácido acético, benceno, tolueno, xileno
Coefficiente de partición (log K _{ow})	6.84
Presión de vapor	3.7 x 10 ⁻¹⁰ Pa
Presión (líquida)	9.2 x 10 ⁻⁸ Pa
Constante de la ley de Henry	

Benzo[g,h,i]perileno	
Sinónimos	1,12-Benzoperileno
Fórmula química	$C_{20}H_{12}$
Peso molecular	276.34
Color	Amarillo-verdoso claro
Estado físico	Sólido (láminas)
Punto de fusión	277 °C
Punto de ebullición	550 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	0.00026 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Benceno, diclorometano, acetona
Coefficiente de partición (log K_{ow})	6.50
Presión de vapor	1.3×10^{-8} Pa
Presión (líquida)	2.3×10^{-5} Pa
Constante de la ley de Henry	$0.075 \text{ atm M}^{-1} \times 10^{-5}$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	
Sinónimos	Indenopireno; orto-fenileno pireno; 1,10-[1,2-fenileno]pireno; 2,3-orto-fenileno pireno
Fórmula química	$C_{22}H_{12}$
Peso molecular	276.3
Color	Amarillo claro con fluorescencias amarillo verdosas
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	164 °C
Punto de ebullición	530.0 °C
Densidad	
Olor	
Solubilidad en agua	0.062 g/m ³
Disolventes orgánicos en los que es soluble	Disolventes orgánicos
Coefficiente de partición (log K_{ow})	5.68
Presión de vapor	
Presión (líquida)	
Constante de la ley de Henry	$6.95 \text{ atm M}^{-1} \times 10^{-5}$

5.7 Propiedades espectroscópicas de los PAHs

5.7.1 Absorción

Los PAHs poseen espectros de absorción UV característicos⁸. Los espectros UV surgen de las transiciones electrónicas. La intensidad de estas transiciones y su energía son determinadas, predominantemente, por los anillos aromáticos de la molécula. La sustitución de los anillos de estos compuestos, especialmente por grupos alquilo, producen un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción (desplazamiento hacia el rojo) de unos pocos nanómetros por cada alquilo enlazado. Normalmente, el enlace de uno de estos grupos a un anillo produce un desplazamiento de 1-2 nm en el espectro ultravioleta mientras que la saturación del mismo causa un desplazamiento de 5-10 nm dependiendo de si se necesitan 2, 3 ó 4 átomos de carbono adicionales. Las sustituciones alquílicas no producen cambios en la forma del espectro.

5.7.2 Fluorescencia

Los PAHs, en general, presentan fluorescencia eficaz en medios homogéneos. Los valores bajos de fluorescencia observados para algunos de ellos se debe a la competencia $S_1 \rightarrow T_1$ de un cruce intersistema⁹. Los espectros de fluorescencia son, mayoritariamente, muy semejantes a los espectros ultravioleta. Ambos tienen una banda de absorción a una longitud de onda común, la llamada banda 0,0. A esta longitud de onda se produce la absorción y emisión entre el más bajo nivel vibracional y los estados excitados de la molécula. Esta banda es normalmente menos intensa que otras bandas tanto del espectro de absorción como del de emisión. Si la transición $^1S^* \rightarrow S_0$ está permitida, la molécula posee una gran intensidad de fluorescencia (por ejemplo, el antraceno). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos planares presentan fluorescencia más eficaz que los que no lo son debido a que el estado $^1S^*$ es menos susceptible de sufrir procesos de desactivación.

El espectro de fluorescencia de los PAHs depende de la polaridad del disolvente en el que se encuentran disueltos. Las impurezas de éstos, como por ejemplo el oxígeno, pueden producir *quenching*.

5.7.3 Fosforescencia

En cuanto a las propiedades fosforescentes de estos compuestos habría que decir que casi todos ellos las presentan. Sin embargo, se producen muchos procesos de desactivación de los estados tripletes de las moléculas y de esta forma no podemos detectar fosforescencia en muestras líquidas a temperatura ambiente. En algunos casos, sin embargo, se puede observar la fosforescencia si la relación de desactivación del estado triplete es menor que $10^4 k_p^0$ (donde k_p^0 es la relación de radiación de la fosforescencia) y si todas las impurezas del medio son rigurosamente eliminadas.

La mayoría de los trabajos de fosforescencia de PAHs han sido llevados a cabo a temperaturas muy bajas (77 K) en medios rígidos debido a que las moléculas congeladas tienen limitado el movimiento disminuyéndose los procesos de desactivación via *quenching*. Skrilec et al.⁸ han demostrado que en medios micelares puede observarse la fosforescencia de algunos PAHs a temperatura ambiente.

6. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES (EDARs)

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son uno de los tipos de contaminantes orgánicos que se encuentran en los lodos de las aguas residuales como consecuencia del proceso de depuración de las mismas. La concentración máxima permitida de estos compuestos en lodos que vayan a utilizarse con fines agrícolas va a estar incluida en el tercer borrador de Directiva Europea. Por ello, el estudio de estos compuestos en las estaciones depuradoras es de suma importancia.

Los contaminantes orgánicos más comunes detectados en las aguas residuales urbanas son: alcanos policlorados (cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno...), benceno y sus derivados (fenol, nitrofenol, tolueno...), bifenilos polibromados, bifenilos policlorados, clorobencenos (diclorobenceno, hexaclorobenceno...), ftalatos (dimetilftalato, di-n-butilftalato...), fenoles policlorados (tetraclorofenol, triclorofenol, pentaclorofenol...), hidrocarburos aromáticos policíclicos (benzofluorantenos, fenantreno, fluoranteno, naftaleno...), plaguicidas (aldrín, atrazina, DDT, lindano, paratión-etil...) y trihalometanos (cloroformo, bromoformo, bromodichlorometano...)⁵⁷.

La concentración de estas sustancias en las aguas residuales brutas es muy variable. Los tratamientos de depuración convencionales, especialmente los biológicos, tienden a reducir acusadamente la concentración de ellas en el agua, acumulándose en los lodos residuales secundarios. Los porcentajes de reducción varían entre un 40 % y un 100 %, dependiendo del tipo de tratamiento de depuración y de la naturaleza y características químicas de las sustancias. Las mayores reducciones corresponden a los PCBs (bifenilos policlorados) y los PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos), alrededor de un 90 %, y las menores, a los clorofenoles y a algunos plaguicidas⁵⁷.

La tecnología más común para el tratamiento de aguas residuales municipales, como se ha mencionado anteriormente, es el proceso de lodos activados, un proceso biológico que consume grandes cantidades de energía y genera grandes cantidades de lodos orgánicos. Aunque, en general, el objetivo prioritario que se pretende obtener con la aplicación de estas tecnologías es la depuración del agua, no debe olvidarse que con estos procesos lo que tiene lugar es una transferencia de gran parte de los elementos contaminantes del agua al lodo, que es el subproducto resultante de la depuración al que habrá que buscar destino posterior⁵⁸⁻⁶².

En estos lodos aparecen frecuentemente contaminantes inorgánicos, orgánicos y microbiológicos. Su procedencia, como se ha comentado en apartados anteriores, es muy diversa: restos de excreciones humanas, productos de limpieza, combustibles de automóviles, lubricantes, efluentes de distintas clases de industrias, productos de combustión de gasolinas... los cuales son depositados en los suelos urbanos y entran en las estaciones de tratamiento de aguas residuales a través del alcantarillado.

Los contaminantes orgánicos presentes en los lodos de aguas residuales han sido estudiados por un gran número de autores. Los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) tienen una alta persistencia en el medioambiente, una baja biodegradabilidad y una alta lipofilidad, siendo alguno de ellos altamente tóxicos. El análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras medioambientales ha llegado a ser un análisis muy importante en la química analítica debido a las propiedades carcinógenas y mutágenas de estos compuestos⁶³.

La determinación de PAHs en lodos de depuradoras de aguas residuales es importante por varias razones. Los lodos de aguas residuales se han usado desde hace años como fertilizantes orgánicos en la agricultura, así estos compuestos pueden migrar a través de la disolución del suelo, ser absorbidos por las raíces de las plantas y consecuentemente entrar en la cadena alimenticia. Desde el punto de vista de la ingeniería del proceso del tratamiento de los lodos, las altas concentraciones de compuestos orgánicos tienen un efecto negativo en la digestión aerobia y anaerobia. Además, estos compuestos sirven para determinar el origen de una posible contaminación e identificar la fuente de la misma⁶⁴.

El Servicio Danés del Desarrollo de la Tierra⁶⁵ ha llevado a cabo un estudio en el que se supervisó la degradación de sustancias peligrosas, entre ellas los hidrocarburos aromáticos policíclicos, de los lodos obtenidos en las estaciones depuradoras de aguas residuales durante el proceso de compostado de éstos llevado a cabo en una planta de compostado de lodos y durante el almacenaje simple. Según lo esperado, el compostado del lodo degradó con eficacia las sustancias peligrosas, alcanzando una disminución de hasta el 60 % para los PAHs. Durante el almacenaje simple, solamente se dio una degradación limitada. Sin embargo, si el lodo es volteado mecánicamente de forma regular, los PAHs pueden ser degradados hasta en un 32 %. Así, la aireación de los lodos favorece la degradación de estos compuestos.

7. METODOLOGÍA ANALÍTICA EMPLEADA EN LA DETERMINACIÓN DE PAHs

La determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en lodos de depuradoras, como se ha comentado con anterioridad, es de enorme importancia debido a la alta persistencia en el medio ambiente, la baja biodegradabilidad, la alta lipofilidad y las propiedades carcinógenas y mutágenas de estos compuestos.

Actualmente existen multitud de métodos de análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras medioambientales tales como sedimentos marinos, partículas atmosféricas, suelos, pescados, plantas, etc. sin embargo, no existen prácticamente referencias del análisis de estos compuestos en lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas, matriz sustancialmente distinta de las anteriores. Si bien es cierto que algunos autores han determinado PAHs en lodos estabilizados (lodos digeridos) y compostado, no se ha encontrado ninguna referencia del análisis de estos compuestos en lodos primarios o secundarios.

Los métodos de análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos constan de dos etapas fundamentales: la extracción de los PAHs de su matriz y la determinación de éstos. A continuación se presentan distintos tipos de extracciones y determinaciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras sólidas.

A veces, también es necesario un paso de limpieza de la alícuota de la muestra obtenida tras la extracción (*clean-up*), con el objetivo de eliminar posibles compuestos no deseados que podrían dar lugar a interferencias en el proceso de determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. También se presentarán, a continuación, distintos métodos de *clean-up*.

7.1 Extracción

Las muestras de lodos de depuradoras de aguas residuales son consideradas una de las clases de muestras medioambientales con un tipo de matriz más complejo y en las que se presenta una mayor dificultad para extraer los analitos de interés de entre toda la amplia gama de compuestos orgánicos que contienen. A continuación se presentan los métodos de extracción más representativos para PAHs en matrices sólidas encontrados en la bibliografía.

7.1.1 Métodos tradicionales : extracción soxhlet y extracción mediante ultrasonidos

Los métodos tradicionales de extracción de este tipo de muestras son la extracción soxhlet y la extracción por ultrasonidos. Se suelen usar como extractantes disolventes orgánicos de polaridad media (diclorometano, tolueno, etc.) o mezclas de disolventes polares y apolares. Ambas técnicas requieren un tiempo de extracción elevado para que sean completas (6–48 horas) y grandes cantidades de extractante (100-250 mL) lo cual supone un encarecimiento del proceso y un problema medioambiental adicional debido a que se producen grandes cantidades de disolvente de desecho que debemos eliminar.

Además, cuando se utiliza diclorometano como extractante pueden producirse, ocasionalmente, pérdidas de PAHs. El tolueno, a pesar de su elevado punto de ebullición, suele elegirse como extractante en el caso de encontrarnos con muestras que contienen partículas de hollín⁶⁶.

Estos métodos de extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos han sido aplicados a distintas matrices: suelos, sedimentos, *compost*, lodos de depuradoras de aguas residuales, suelos tratados con este tipo de lodos, basuras, plantas, pescados, crustáceos...

Se han venido utilizando un gran número de disolventes y mezcla de ellos como extractantes (*Tabla 1.12*) dando lugar a un elevado número de métodos de extracción.

Tabla 1.12. Disolventes utilizados para la extracción mediante soxhlet o ultrasonidos

Tipo de Extracción	Extractante o mezcla de extractantes	Referencias
ULTRASONIDOS	Acetona	67-70
	Acetonitrilo	67, 70-71
	Metanol	68-70
	Etanol	68-70
	Tetrahidrofurano	67, 70
	Ciclohexano	67, 70
	Diclorometano/Ciclohexano (1:1)	67, 70
	Tolueno	72
	n-Hexano/Diclorometano (4:1)	73
	Acetona/Hexano (1:1)	71, 74
	Hexano/Acetona (3:2)	75
	Diclorometano	74
	Diclorometano/Acetona (1:1)	74
	Diclorometano/Acetona (9:1)	76
	Metil-terbutiléter	74
	Metil-terbutiléter/Metanol (2:1)	74
Cloroformo	75	
SOXHLET	Diclorometano	66-67, 76-80
	Acetona	64, 68-70
	Tolueno	64, 66, 72
	Diclorometano/Metanol (2:1)	81
	Acetona/Hexano (1:1)	71, 79
	Acetona/Hexano (1:3)	71
	Diclorometano/Acetona (1:1)	79
Tolueno/Metanol	79	

7.1.2 Extracción con fluido supercrítico

La extracción con fluido supercrítico ha gozado de gran éxito debido a que no es necesario el uso de disolventes orgánicos sino que se usa dióxido de carbono, el cual no es tóxico, como agente extractante^{60, 72}. Sin embargo, muchas publicaciones muestran al dióxido de carbono como un disolvente ineficaz para la extracción cuantitativa de PAHs en suelos y lodos, especialmente en aquellos en que estos compuestos están fuertemente enlazados a la matriz. En estos casos se necesitan fluidos más polares y que son tóxicos los cuales se combinan con modificadores orgánicos para obtener una extracción completa^{60, 77, 82-83}. A estos inconvenientes debemos añadir el encarecimiento del proceso de extracción.

Este tipo de extracción ha sido aplicado, entre otras matrices, en sedimentos, suelos altamente contaminados y lodos de depuradoras.

7.1.3 Extracción líquida presurizada

Es otra de las técnicas de extracción de hidrocarburos aromáticos policíclicos más ampliamente utilizada^{71-72, 74, 84}. Para ello se requiere un sistema de extracción específico. La muestra sólida es puesta en contacto con el extractante y la extracción se lleva a cabo a presiones elevadas (100–200 bar) y calentando (80–120 °C). Como disolventes se pueden utilizar, entre otros, tolueno, heptano/acetona (1:1), heptano/diclorometano (1:1) o diclorometano/acetona (1:1).

Se han extraído PAHs de sedimentos y lodos mediante esta técnica de extracción.

7.1.4 Extracción mediante radiación microondas

La extracción con radiación microondas resuelve muchos de los problemas mencionados en las técnicas citadas anteriormente.

La energía microondas es una radiación no ionizante que produce calor debido a la migración de los iones y a la rotación de las moléculas con momentos dipolares, pero que no provoca cambios en las estructuras moleculares. Su rango de frecuencias se sitúa entre los 300 y los 300000 MHz, siendo la frecuencia de 2450 MHz la más utilizada con propósitos tanto industriales como científicos. Durante el proceso de extracción se produce una rotación de los dipolos para que las moléculas, tanto del disolvente como de la muestra, expuestas al campo eléctrico producido por la radiación microondas, se alineen. Cuando el campo eléctrico disminuye, las moléculas vuelven a su posición inicial liberándose energía térmica.

El rápido calentamiento del disolvente a temperaturas por encima de su punto de ebullición permite la extracción de las muestras en minutos frente a las horas necesarias en los otros tipos de técnicas.

La capacidad que posee un material para convertir la energía microondas en energía térmica depende de su polarizabilidad y de sus características de absorción, así los disolventes con grandes momentos polares y constantes dieléctricas se calentarán rápidamente cuando sean expuestos a un campo de radiación microondas, mientras que los disolventes apolares son transparentes a esta radiación. De esta forma, la elección de un disolvente o mezcla de disolventes apropiada es fundamental para obtener una buena extracción de los analitos desde la matriz de la muestra.

El elevado número de disolventes y mezclas de ellos usadas como extractantes ha dado lugar a un gran número de métodos de extracción (*Tabla 1.13*) siendo la mezcla hexano/acetona (1:1) la más ampliamente utilizada.

Tabla 1.13. Disolventes utilizados en la extracción mediante radiación microondas

		PAHs EXTRAÍDOS	REFERENCIAS	
EXTRACCIÓN MEDIANTE RADIACIÓN MICROONDAS	Disolventes orgánicos	Diclorometano	16 PAHs EPA 9, 72, 76-78, 80	
		Acetona	16 PAHs EPA 68-69, 76, 80	
		N-metil-2-pirrodinona (NMP)	16 PAHs EPA 68-69, 86	
		Hexano/Acetona (1:1)	16 PAHs EPA 69, 71, 76, 85-87	
		Hexano/Acetona (3:2)	16 PAHs EPA 75-76, 80, 88	
		Ciclohexano/Acetona (1:1)	16 PAHs EPA 86	
		Hexano/Agua (3:1)	16 PAHs EPA 86	
		Hexano/Agua (4:1)	16 PAHs EPA 68	
		Ciclohexano/Agua (3:1)	16 PAHs EPA 86	
		Diclorometano/Tolueno(1:1)	16 PAHs EPA 76, 80	
		Metanol/Tolueno (3:1)	16 PAHs EPA 68-69	
		Tolueno/Acetona (1:1)	16 PAHs EPA 72	
		Tolueno/Acetonitrilo(1:1)	16 PAHs EPA 72	
	Medios micelares	TritonX-114 (5%)	Fluoranteno	89
			Pireno	
			Benzo[k]fluoranteno	
		TritonX-100 (0.5%)	Naftaleno	69
			Acenaftileno	
			Fluoreno	
			Antraceno	
Criseno				
Benzo[a]pireno				
CTAB (0.5%)		Naftaleno	69	
		Acenaftileno		
		Fluoreno		
		Antraceno		
		Criseno		
C ₉ APSO ₄		Benzo[a]pireno		
		Antraceno	89	
C ₈ E ₃		Criseno	89	
	Benzo[a]pireno			
GenapolX-80	Benzo[a]pireno	89		
	Benzo[k]fluoranteno			
POLE (Polioxietilen-10-lauril éter)	Naftaleno	89		
	Acenafteno			
	Fluoreno			
	Fenantreno			
	Fluoranteno			
	Fenantreno			
	Fluoranteno			
	Pireno			
	Benzo[a]antraceno			
	Criseno			
	Benzo[b]fluoranteno			
	Benzo[a]pireno			
	Dibenzo[a,h]antraceno			
Benzo[g,h,i]perileno				
Indeno[1,2,3-cd]pireno				

Una alternativa al uso de disolventes orgánicos para extraer hidrocarburos aromáticos policíclicos de matrices sólidas mediante radiación microondas, son los medios micelares. Presentan las ventajas de ser medios más seguros, menos costosos y ser compatibles con las fases orgánicas o acuosas utilizadas en la determinación de estos compuestos mediante cromatografía líquida. Por otro lado, presentan el inconveniente de que el tiempo requerido para la extracción es demasiado elevado. En los últimos años, sin embargo, se han estudiado el uso de medios que reducen considerablemente el tiempo necesario para la extracción de este tipo de compuestos¹⁰.

Otras de las ventajas de utilizar la radiación microondas como técnica de extracción son la capacidad de extracción de hasta 14 muestras simultáneamente que los sistemas de microondas comerciales poseen y que el volumen necesario de extractante es reducido considerablemente. Además, es posible realizar la extracción de los PAHs con disolventes orgánicos no clorados^{76, 78, 85-86}. Sin embargo, se deben de tener en cuenta unas reglas de seguridad ya que se trabaja con disolventes orgánicos a altas temperaturas y presiones.

La extracción con radiación microondas a presión atmosférica⁷² también ha sido estudiada como una interesante alternativa a la extracción soxhlet⁷⁶ ya que se disminuye considerablemente el tiempo empleado en la extracción. Además, la combinación de la extracción a presión atmosférica y baja temperatura asegura la ausencia de reacciones no deseadas durante la extracción (como por ejemplo, degradaciones de los PAHs).

Este tipo de extracción ha sido aplicada a suelos, sedimentos, plantas, partículas atmosféricas y lodos.

7.1.5 Extracción con agua subcrítica

La extracción de PAHs mediante agua subcrítica seguida de extracción en fase sólida (usando discos que son añadidos a la célula de extracción para que los analitos se absorban en ellos tras ésta) es otra técnica empleada para el análisis de estos compuestos en muestras de sólidas⁹⁰. Es un método que presenta las ventajas de usar pequeñas cantidades de muestra, no siendo necesario su secado y, que además, es rápido (la extracción se realiza en minutos). Tiene como inconveniente el encarecimiento del proceso con respecto a otras técnicas citadas con anterioridad.

Este método de extracción ha sido aplicado a *compost*.

7.1.6 Extracción por agitación a temperatura ambiente

La muestra se pone en contacto con el extractante y se agita durante unos 15 minutos⁶⁸. Este proceso puede repetirse varias veces. A continuación, la mezcla se trasvasa a un embudo de decantación de 1L y se le añade un volumen adecuado de agua, se agita y se deja decantar. La fase acuosa es desechada. Esta operación se realiza dos veces. La fase orgánica, en la cual se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos, es recogida en un recipiente al que se le añade sulfato sódico como desecante.

Se suelen usar como mezcla extractante hexano/acetona o acetona/éter de petróleo.

Este tipo de extracción ha sido aplicado a muestras de suelos altamente contaminados y sedimentos.

7.1.7 Microextracción en fase sólida

Otra técnica menos usual es la microextracción en fase sólida de PAHs^{63, 91}. Se suele utilizar una fibra de sílice recubierta de una capa muy fina de un polímero que actúa como fase estacionaria y que es capaz de extraer los analitos de muestras líquidas, sólidas o gaseosas. Los analitos extraídos son posteriormente desabsorbidos térmicamente en el inyector del sistema cromatográfico de gases utilizado para el análisis.

En muestras sólidas, la microextracción se realiza mediante la técnica de espacio de cabeza. La fibra de sílice recubierta de fase estacionaria es introducida en el espacio de cabeza de un vial sellado conjuntamente con la muestra. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos más volátiles pueden ser extraídos directamente desde el espacio de cabeza y transferidos al inyector del cromatógrafo de gases para su análisis.

Las ventajas de este proceso son la simplificación de la extracción con respecto a las técnicas anteriores y la reducción del tiempo de análisis además de la posibilidad de automatización del procedimiento. Sin embargo, presenta dos inconvenientes muy significativos. El primero de ellos es que la fibra de sílica es muy frágil y hay que tener mucho cuidado durante su uso. El segundo consiste en que para obtener una buena sensibilidad la fibra debe ser recubierta con capas muy finas de polímeros, las cuales, son difíciles de obtener.

Esta técnica de extracción ha sido aplicada en suelos.

7.2 Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Aunque se pueden emplear métodos no cromatográficos, los mejores resultados en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en cualquier tipo de muestra han sido obtenidos con el uso de técnicas cromatográficas. En la bibliografía existente, aparecen determinaciones de estos compuestos en cualquier tipo de matriz, siendo la cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa y la cromatografía de gases las técnicas más ampliamente utilizadas.

7.2.1 Métodos no cromatográficos

Debido a las propiedades fluorescentes que presentan los hidrocarburos aromáticos policíclicos, la espectroscopía de fluorescencia ha sido la técnica no cromatográfica más ampliamente empleada para su determinación en muestras medioambientales tales como aguas, suelos, sedimentos o aerosoles. Se han propuesto determinaciones mediante fluorescencia en disolución a temperatura ambiente⁹²⁻⁹³, fluorescencia a baja temperatura en matrices rígidas (Shpol'skii)⁹⁴⁻⁹⁹ y fluorescencia inducida por láser^{10, 100-102}.

Existen, también, propuestas sobre determinaciones mediante otras técnicas espectroscópicas, como la fosforimetría inducida por láser¹⁰³ o la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier¹⁰⁴. Estas técnicas han sido aplicadas a muestras de suelos y de partículas atmosféricas, respectivamente.

Otra técnica no cromatográfica aplicada más recientemente para la determinación de PAHs es la electroforesis capilar (EC) micelar¹⁰⁵⁻¹⁰⁶. En la bibliografía se han encontrado referencias sobre la aplicación de esta técnica para la determinación de estos compuestos en suelos.

Se conocen también métodos de inmunoensayo para la determinación de PAHs que han sido comparados con métodos de cromatografía de gases¹⁰² y cromatografía líquida de alta resolución¹⁰⁷, comprobándose que el inmunoensayo puede ser usado como técnica rápida de monitorización para disminuir el número de muestras a analizar por métodos cromatográficos, aunque Knopp et al¹⁰⁷, en su estudio, han obtenido un 17,5 % de falsos positivos para un total de 114 muestras realizadas, si bien cabe destacar la ausencia de falsos negativos. Esta técnica ha sido aplicada para determinar PAHs en agua.

7.2.2 Métodos cromatográficos

Como se ha comentado anteriormente, las técnicas cromatográficas son las que proporcionan mejores resultados en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en cualquier tipo de matriz.

Tras la extracción y previo a la determinación de la muestra extraída, es necesario cambiar el disolvente en el que están disueltos los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el extracto por uno adecuado (los disolventes polares deben ser eliminados) y reducir el volumen hasta 1–2 mL. En cromatografía líquida de alta resolución el disolvente del extracto a analizar suele ser acetonitrilo. En cromatografía gaseosa, iso-octano o tolueno son frecuentemente utilizados.

· *Cromatografía líquida de alta resolución (CLAR)*

La cromatografía líquida de alta resolución es, quizás, la técnica analítica que presenta un mayor número de aplicaciones para la determinación de PAHs en cualquier tipo de matriz.

La CLAR en fase normal se ha venido aplicando principalmente con fines preparativos, al no proporcionar una resolución adecuada. Las fases estacionarias más utilizadas son de sílice, de alúmina y de aminopropil, si bien, en los últimos años se vienen usando también las de cianopropil. Como fases móviles se emplean n-hexano, diclorometano, ciclohexano, tolueno o tetrahidrofurano, entre otras.

La CLAR en fase reversa (CLAR-FR) ha sido aplicada a la separación de PAHs en todo tipo de medios con gran éxito⁷⁰, siendo los materiales químicamente enlazados, especialmente el octadecilsilano, los que han contribuido a la gran diversificación de esta técnica como método analítico de rutina para la determinación de PAHs.

Son diversos los autores que han puesto de manifiesto la existencia de diferencias específicas en el análisis de PAHs¹⁰⁸⁻¹⁰⁹, incluso con el uso de columnas nominalmente iguales. Esto, unido al empleo de fases móviles complejas y al uso de gradientes, ha dado lugar a que aparezcan en la bibliografía un elevado número de métodos. En la *Tabla 1.14* se encuentran resumidas las características analíticas más destacadas de algunos de estos métodos. Se suelen utilizar columnas con una longitud entre 15 y 25 cm, si bien, generalmente, se usan las últimas rellenas con partículas de 5 μ m de octadecilsilano. Los distintos fabricantes utilizan rellenos de columna muy parecidos, aunque con diferentes nombres comerciales. Como fases móviles, cabe destacar el uso de mezclas acetonitrilo/agua en modo gradiente, comenzando en todos los casos con elevadas proporciones de agua, para terminar con acetonitrilo como constituyente único de la fase móvil. También se utilizan gradientes metanol/agua comenzando, al igual que en los gradientes acetonitrilo/agua, con elevadas proporciones de agua para terminar con metanol como constituyente único de la fase móvil. Es normal termostatar la columna cromatográfica a una temperatura de 10-30°C.

Se han descrito técnicas de CLAR-FR para el análisis de PAHs en muestras medioambientales usando fases móviles micelares¹¹⁰, como Hadjmohammadi y Futemi¹¹¹, los cuales han usado una columna Waters (15 cm x 3,9 mm de diámetro interno) de sílice C₁₈ y detección por fluorescencia. Kayali et al.¹¹² usaron una fase móvil micelar SDS, obteniendo mejores resultados con fases enlazadas de cadena corta y n-propanol en la fase móvil, que con fases enlazadas de cadena larga como el octadecilsilano.

En cuanto a los sistemas de detección, debido a las propiedades fluorescentes de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el uso del detector de fluorescencia resulta muy adecuado. No obstante, también puede utilizarse con buenos resultados un detector de absorción UV.

El uso de detectores de fluorescencia se puede llevar a cabo con longitudes de onda de excitación y emisión fijas durante todo el desarrollo cromatográfico o variando éstas a lo largo del mismo, con objeto de excitar lo máximo posible cada compuesto eluído, y registrar su fluorescencia a la longitud de onda donde ésta es mayor, lo que repercute en un notable aumento de sensibilidad de la técnica¹¹³. Así se han analizado hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras diversas, tales como sedimentos, suelos, humo de tabaco, aerosoles, aguas naturales y residuales o lodos de depuradoras de aguas residuales.

Con el uso de detectores ultravioleta es también posible registrar el cromatograma a una sola longitud de onda, que por lo general es 254 nm. Una variante de los detectores de ultravioleta son los de fila de diodos, usados también en la determinación de PAHs, con la ventaja de obtener el espectro ultravioleta completo de cada compuesto eluído, lo cual posibilita la identificación de los analitos no sólo en base a su tiempo de retención, sino también a su espectro de ultravioleta en comparación con los existentes en una biblioteca de espectros¹¹⁴⁻¹¹⁵.

Algunos autores¹¹⁶, han propuesto la utilización de detectores de ultravioleta y fluorescencia en serie, con lo que se puede obtener una mayor información sobre el eluato.

Nirmer et al.¹¹⁷ usan un detector amperométrico para detectar en muestras de aguas, hidrocarburos aromáticos policíclicos como el acenaftileno, que no fluoresce y, consecuentemente, sólo podría ser detectado con el detector ultravioleta, con la consiguiente pérdida de sensibilidad. La eficiencia del sistema de detección amperométrico propuesto es superior a la del ultravioleta.

Mazzeo et al.¹¹⁸ emplean también un sistema electroquímico para la determinación de estos compuestos, derivatizando los PAHs con Ce (IV) para dar lugar a los derivados quinónicos, que son quienes realmente son detectados.

El detector de índice de refracción¹⁰ es otro de los detectores utilizados para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos. También se han realizado medidas por quimioluminiscencia de estos compuestos¹⁰. Estos detectores se han utilizado para el análisis de PAHs en suelos y sedimentos.

Otro detector aplicado a la separación de PAHs por cromatografía líquida de alta resolución es el detector de fluorescencia multidimensional^{8, 10}, capaz de proporcionarnos un espectro tridimensional del compuesto que se está eluyendo. El espectro de fluorescencia completo de un compuesto se llama matriz de excitación-emisión (EEM) o espectro tridimensional. Este espectro es único para cada compuesto. Sin embargo, los bajos niveles de luz emitida son un problema inherente a este tipo de detección. Cuando se utilizan los detectores de fluorescencia normales, la señal puede ser incrementada gracias a un fotomultiplicador, pero este procedimiento no es compatible con este nuevo método ya que se requeriría que el fotomultiplicador tuviera un tamaño adecuado para la detección simultánea de cientos de longitudes de onda. Algunos autores⁸ han utilizado un analizador óptico multicanal. Los datos son recogidos mediante imágenes fotografiadas en un osciloscopio. Hershberger, Callis y Christian¹¹⁹ usaron un videofluorímetro, basado en una televisión Vidicon tipo cámara, para registrar el espectro de emisión. En otros estudios se utilizó una fila de fotodiodos de modo análogo a los usados para detección ultravioleta. Fogarty et al.¹²⁰ trabajaron con un vidiofluorímetro para recoger los EEMs de mezclas de patrones de hidrocarburos aromáticos policíclicos; utilizaron un diodo láser como fuente de excitación y una fila de diodos intensificada como detector. Este sistema puede registrar los EEMs en función del tiempo.

Otro método de fluorescencia tridimensional se basa en el tiempo de vida extremadamente corto de los estados excitados de las moléculas fluorescentes. La emisión de la luz se produce en un rango de picosegundos a microsegundos. Este tiempo, evidentemente, es mucho menor que el que es usado como escala de tiempo en cromatografía. Sin embargo, la emisión de fluorescencia para cada compuesto que se eluye puede ser monitorizada si se utiliza como fuente de emisión un láser en el modo diferencial de pulso y un sistema óptico rápido. Esta técnica ha sido aplicada en una gran variedad de muestras medioambientales, como suelos y sedimentos, con niveles ultra-traza de PAHs¹²¹⁻¹²².

La técnica más reciente para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras medioambientales es la cromatografía líquida de alta resolución con espectrometría de masas. Presenta la ventaja de la seguridad en la asignación correcta de los picos cromatográficos al analito, y no es necesaria la volatilización de éste⁶⁰.

Tabla 1.14. Condiciones cromatográficas para el análisis de PAHs por CLAR-FR

Relleno	FASE ESTACIONARIA			FASE MÓVIL			REFERENCIAS
	Longitud (cm)	Diámetro Interno (mm)	Tamaño partícula (?m)	Composición	Flujo (mL/min)	T (°C)	
Separon SGX C ₁₈	15	3,3	10	ACN (isocrático)			123
Baker C ₁₈ sílice	25	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	1,3	23	124-125
Bakerbond Wide-Pore PAH	25	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)			126-127
Bakerbond PAH 16 +	25	3	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	0,5	25-30	128
Bakerbond PAH 16 +	25	3	5	MeOH (isocrático)	0,5	30	129-130
Cynkotec Intersil ODS II	25	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	0,9	35	131
Lichrospher PAH	25	3	5	MeOH/H ₂ O (gradiente)			132
Lichrospher PAH	25	4 - 7	3-5	ACN/H ₂ O (gradiente)	0,5-1	28	133
Supelcosil LC-PAH	15	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	1-1,5		90, 134-136
Hypersil Green PAH	10	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	1,5	30	70, 137
Vydac TRPR	15	5					135
Vydac 201TP	10-25	2,1-4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	0,46-1,5	27	78, 89, 138-139
ChomSpher PAH	10	3		ACN/H ₂ O (gradiente)	1		140
C ₁₈ ULTRASEP ES PAH	25	4		ACN/H ₂ O (gradiente)	1		141
ODS	25	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	1		142
HC-ODS Sil-X	25	2,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	0,5		143
Tracer-Spherisorb ODS	24,3	4	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	1		67
Nucleosil 5PAH	25	4	5	MeOH/THF/H ₂ O (isocrático)			142
Agilent Tech. 799 18 PAH-584	25	4,6	5	ACN/H ₂ O (gradiente)	1,5	35	145
DuPont Zorbax ODS	25	4,6	6	ACN/H ₂ O (gradiente)	1-1,5		146
Phenomenex Envirosep-PP	12,5	3,2		H ₂ O/ACN/THF (gradiente)	1		113

ACN: acetonitrilo
 MeOH: metanol
 THF: tetrahidrofurano

· *Cromatografía de gases (CG)*

La segunda técnica cromatográfica en importancia, en cuanto al número de referencias bibliográficas, para la determinación de PAHs es la cromatografía de gases (CG), para la cual, aunque se puede usar con columnas de relleno¹⁴⁷⁻¹⁴⁸, son las columnas capilares las que han tenido una mayor aplicación. En la *Tabla 1.15* se resumen los tipos de fases estacionarias más utilizadas en CG para la determinación de PAHs. En general, se usan fases estacionarias apolares, principalmente dimetilpolisiloxano o algún derivado suyo, con las que se pueden trabajar a temperaturas elevadas.

Esta técnica es muy versátil y presenta la ventaja de una mayor rapidez en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos respecto a la cromatografía líquida. Sin embargo, las altas temperaturas necesarias para la volatilización de este tipo de compuestos pueden provocar pérdidas de algunos de ellos.

El sistema de detección más utilizado en la determinación de PAHs mediante CG es el espectrómetro de masas, tanto con trampa de iones (DTI)¹⁴⁹, como cuadrupolares¹⁵⁰⁻¹⁵⁴. Este detector se suele usar en modo SIM (Selected Ion Monitoring). El método de ionización suele ser mediante impacto electrónico (EI). Mediante esta técnica se han analizado PAHs en muestras medioambientales como aguas, plantas, partículas atmosféricas o sedimentos.

La obtención de un espectro de masas nos permite identificar con un alto grado de fiabilidad, los compuestos eluidos a través de la columna y por ello la obtención del mismo tiene una gran importancia a la hora de confirmar la presencia de alguno de estos compuestos en una determinada muestra. Así, esta técnica presenta la ventaja de una alta seguridad en la asignación de los picos cromatográficos, no confundiendo los que son debido al analito con los que se deben a las interferencias de la muestra. Sin embargo, es menos sensible que el detector de fluorescencia.

Otros tipos de detectores acoplados a la cromatografía gaseosa son el detector de ionización de llama^{147-149, 155}, el detector fotométrico de llama¹⁵⁶, el de espectroscopía infrarroja¹⁵⁷ y el detector de captura electrónica¹⁵⁸. Con ellos se determinaron PAHs en suelos y partículas atmosféricas.

Como gas portador se suele utilizar helio en el caso de que la detección sea por espectrometría de masas e hidrógeno si se utiliza un detector de ionización de llama o si se usan columnas con un diámetro interno muy pequeño. La velocidad lineal del gas portador debe ser optimizada⁶⁶. En columnas con un diámetro interno de 0,25 mm suele ser de 20–40 cm/s. Para columnas con un diámetro interno de 0,15 mm la velocidad está entorno a 30–50 cm/s. Debido a los elevados puntos de ebullición de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, se suele recomendar su inyección en columna.

Se debe aplicar un programa de temperaturas, el cual deberá ser optimizado, para obtener la separación de los distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos.

También se puede realizar una pirólisis de la muestra previo a la determinación por cromatografía de gases⁶⁰.

Tabla 1.15. Fases estacionarias para la determinación de PAHs por CG

Fase estacionaria	Composición	Referencias
DB-1	100 % Dimetilpolisiloxano	155, 159
DB-5	5 % Difetil y 95 % Dimetilpolisiloxano	77, 86, 156, 160-162
DB-1701	14 % Cianopropilfenil y 86 % Metilsiloxano	67
OV-101	100 % Dimetilpolisiloxano (fluido)	163-164
SP-301	N,N'-bis(p-fenil-bencilideno)? ,? '-bi-p-toluidina	165
HP-5, Tracsil-5	5 % Fenil y 95 % Metilsiloxano	9, 67, 86, 90
CP Sil 8 CB	Metil fenil siloxano	64
PTE-5		76, 78, 80
SPB-5		81

· ***Cromatografía con fluido supercrítico***

La cromatografía con fluido supercrítico⁸ ha sido aplicada a distintos tipos de separaciones. Este tipo de cromatografía aúna las características inherentes a la cromatografía de gases al conseguir picos estrechos y tiempos de análisis cortos (debido a los elevados coeficientes de difusión del analito en la fase móvil) y las de la cromatografía líquida al obtenerse variables de separación de la fase móvil y la fase estacionaria comunes a ésta. Además, la extracción de la muestra con fluido supercrítico puede ser asociado a este tipo de determinación creándose un método que integraría la extracción por fluido supercrítico y la posterior determinación del extracto por cromatografía. Esto permitiría un eficiente tratamiento de la muestra y la automatización del nuevo método analítico propuesto. El detector de fila de diodos se comercializa para este tipo de cromatografía (conjuntamente con células de flujo de alta presión) y ha sido utilizado para la determinación de niveles traza de hidrocarburos aromáticos policíclicos en distintos tipos de muestras. Otros tipos de detectores como el espectrómetro de masas todavía no ha podido ser aplicado debido, entre otros problemas, a los efectos que produce el dióxido de carbono en el espectro de masas.

7.3 Limpieza de la muestra (*clean-up*)

Como se ha comentado con anterioridad, a veces, previamente a la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, se realiza un paso de limpieza o purificación de la muestra extraída (*clean-up*) con el objetivo de eliminar posibles impurezas que podría llevar ésta y que además de producir interferencias podrían afectar a la conservación de la columna cromatográfica. Entre estas impurezas se encuentran sulfuros, compuestos que contienen sulfuros, aceites y una gran variedad de compuestos de origen natural y antropogénico.

Antes de realizar el *clean-up* de la muestra, a veces se realiza una saponificación de la misma, generalmente con hidróxido potásico⁶⁷ para eliminar impurezas debidas a aceites y grasas. Si se realiza este procedimiento, la muestra es, posteriormente, secada con sulfato sódico anhidro.

Por otro lado, es necesario cambiar el disolvente en el que están disueltos los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el extracto por uno adecuado (los disolventes polares deben ser eliminados) y reducir el volumen hasta unos 2 mL para que la operación de limpieza de la muestra sea efectiva.

La selección de un método adecuado de purificación va en función de la técnica instrumental que se vaya a utilizar en la determinación de los PAHs.

Cuando se utiliza la cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia, la mayoría de las interferencias polares de la muestra pueden ser eliminadas mediante un paso de limpieza con alúmina, sin embargo, si persisten las interferencias en el cromatograma, se puede optar por una combinación de sílica y cianopropil como fase estacionaria, eluyéndose los PAHs con n-hexano/acetona.

Si la determinación se realiza por cromatografía de gases y detección por espectrometría de masas, los sulfuros deben ser eliminados del extracto a analizar para que no dañen el detector. Esto puede realizarse mediante la adición de cobre en polvo o de un alambre de cobre durante o después de la extracción.

Si la determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se va a realizar mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama o mediante cromatografía líquida con detector ultravioleta, la operación de limpieza de la muestra requerirá una mayor atención debido a la menor selectividad de este tipo de detectores. Los hidrocarburos alifáticos procedentes de los aceites minerales producen interferencias en la determinación con detector de ionización de llama. Estos compuestos deben ser eliminados de la muestra mediante fraccionamiento sobre columnas rellenas con alúmina o sílice. La primera fracción es eluída con n-hexano y desechada. Los PAHs son eluídos en una segunda fracción con un disolvente más polar como, por ejemplo, dietiléter o la mezcla n-hexano/acetona .

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos alquilados son difíciles de eliminar del extracto, así, cuando estos compuestos se encuentran en concentraciones elevadas, es mejor optar por la determinación con cromatografía de gases ya que interfieren notablemente en el análisis por cromatografía líquida. Una alternativa a esto sería la realización de una cromatografía líquida de alta resolución preparativa por fraccionamiento, utilizando una columna en fase normal que podría ser de sílice, cianopropil o aminopropil.

A continuación, y en la *Tabla 1.16*, se presentan los distintos métodos de clean-up encontrados en la bibliografía.

Tabla 1.16. Métodos de clean-up mediante cromatografía en columna

Fase estacionaria	Fase móvil: Impurezas de tipo apolar	Fase móvil: PAHs	Referencias bibliográficas
Gel de sílice	n-pentano	pentano/diclorometano (3:2)	66, 166
	n-hexano/benceno	benceno	86
	n-hexano	dietiléter	66
		n-hexano/acetona	66
		n-hexano/diclorometano	67, 76
Alúmina		n-hexano	66, 71
Aminopropilsilano		tolueno	66
		hexano/acetona (95:5)	66
		hexano/diclorometano (98:2)	66
		n-hexano/acetona	66
Sílice/cianopropil		n-hexano/acetona	66

7.3.1 *Clean-up* con gel de sílice

El gel de sílice puede ser usado como fase estacionaria para realizar una cromatografía en columna que elimine posibles interferentes^{66, 166}. Previamente, la sílice debe ser activada calentándola a 150-160 °C durante, al menos, 16 horas.

Antes de aplicar este procedimiento, el disolvente del extracto en el que se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos debe ser cambiado a ciclohexano y reducido el volumen. Seguidamente, en una columna de vidrio de 40 cm de longitud y 0,5 cm de diámetro con llave de teflón se introduce una mezcla de diclorometano con 10 g de gel de sílice previamente activado. A continuación, se abre la llave para que caiga el diclorometano por gravedad y justo antes de que la sílice quede al aire se añaden 40 mL de n-pentano. De esta forma, se compacta la sílice. Seguidamente se añaden los 2 mL de muestra en ciclohexano y 2 mL más de ciclohexano para arrastrar lo que haya podido quedar en las paredes de la columna. Posteriormente se añaden 25 mL de n-pentano para arrastrar las impurezas de tipo apolar que pueda llevar la muestra y se desecha esta porción.. Los PAHs quedan retenidos en la sílice y se consiguen eluir con 25 mL de mezcla n-pentano/diclorometano (3:2 v:v). El flujo de eluyente es de 2 mL/minuto.

También existen cartuchos comerciales rellenos de gel de sílice.

7.3.2 *Clean-up* con aminopropilsilano

El aminopropilsilano⁷⁰ es un tipo de sílice modificado. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son eluidos con tolueno o con mezclas semipolares de disolventes como hexano/acetona (95:5) o hexano/diclorometano (98:2) quedando las impurezas retenidas en la fase estacionaria de aminopropilsilano.

7.3.3 Clean-up con alúmina

La alúmina⁷¹, previamente a su utilización, debe seguir un pretratamiento para activarla consistente en calentarla durante al menos 16 horas en un horno a 150 °C, añadirle agua (11 g de agua a 89 g de alúmina), agitar y dejar reposar durante 16 horas como mínimo.

Antes de proceder a la purificación de la muestra, debe cambiarse el extractante a n-hexano y reducir el volumen del extracto a unos 2 mL. Seguidamente, en una columna de vidrio de diámetro interno entre 0,6–1 cm con llave de teflón se introduce una mezcla de n-hexano con 2 g de alúmina previamente activada. A continuación, se abre la llave para que caiga el n-hexano por gravedad y justo antes de que la alúmina quede al aire se añaden los 2 mL del extracto que contiene los PAHs. Finalmente, estos compuestos se eluyen con 40–50 mL de n-hexano.

También existen cartuchos comerciales rellenos de alúmina.

7.3.4 Cromatografía en gel

La cromatografía en gel puede ser utilizada para la eliminación de sulfuros y compuestos con un elevado peso molecular de los extractos¹⁶⁷.

7.3.5 Cromatografía en capa fina

La cromatografía en capa fina⁷⁵ es una técnica cromatográfica empleada en la preparación de muestras para el análisis de PAHs. Se utilizan tanto soportes de acetato de celulosa como de alúmina, entre otros.

7.3.6 Eliminación de sulfuros

Puede realizarse mediante la adición de cobre en polvo o de un alambre de cobre durante o después de la extracción¹⁶⁸.

El cobre en polvo puede colocarse en la parte más alta de la columna en la que se realiza el *clean-up* y así, además de purificar la muestra, se eliminan los sulfuros⁹.

8. OBJETIVOS

A continuación se presentan los objetivos marcados en el presente trabajo.

- Validar y optimizar una metodología analítica para la determinación rutinaria de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales.
- Establecer la distribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos a lo largo del tratamiento anaerobio de lodos en una estación depuradora de aguas residuales basada en lodos activos.
- Establecer las relaciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos con otros parámetros de caracterización físico-química de los lodos y, de este modo, encontrar las posibles pautas de contaminación por hidrocarburos aromáticos policíclicos.

9. PLAN DE TRABAJO

Para la consecución de los objetivos pretendidos en el presente estudio se han seguido las siguientes líneas de trabajo.

9.1 Estudio bibliográfico

Se realizó una recopilación bibliográfica sobre lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales, hidrocarburos aromáticos policíclicos, y la presencia de éstos en los primeros. También fue minuciosa la revisión metodológica sobre determinación de PAHs.

9.2 Programa de toma de muestras

Se tomaron muestras en la estación depuradora de aguas residuales urbanas de Jerez de la Frontera (Cádiz), dependiente de la Empresa Municipal de Aguas de Jerez de la Frontera (AJEMSA), así como de la planta de compostado de ésta.

Se tomaron muestras en los espesadores de lodos primarios y secundarios, en las eras de secado (lodos digeridos) y en la planta de compostado.

9.3 Análisis de caracterización físico-química de las muestras de lodos

Se determinaron un conjunto de parámetros analíticos en los lodos que los caracterizaran en mayor o menor medida atendiendo a los objetivos previstos. Éstos son: humedad, sólidos volátiles, sólidos fijos y metales.

Los metales analizados en los lodos fueron: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn. Su determinación se realizará mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma.

9.4 Estudio y selección de la metodología analítica empleada para la determinación de PAHs

Inicialmente se realizó una amplia revisión bibliográfica sobre la extracción y determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras sólidas. Con ello, se obtuvo una amplia perspectiva de los avances metodológicos en la determinación de compuestos orgánicos en este tipo de muestras seleccionándose los métodos más adecuados y viables para el análisis de los mismos.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos que son objeto del presente estudio son los clasificados por la Agencia Norteamericana de Protección del Medio Ambiente (US EPA) como contaminantes prioritarios. Estos son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo^aantraceno, criseno, benzo^bfluoranteno, benzo^kfluoranteno, benzo^apireno, dibenzo^{a,h}antraceno, benzo^{g,h,i}perileno, indeno^{1,2,3-cd}pireno.

La extracción de PAHs de lodos de depuradoras de aguas residuales se realizó mediante la utilización de energía microondas. En cuanto a la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, ésta se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detectores ultravioleta de fila de diodos y fluorescente.

9.5 Interpretación de los resultados obtenidos mediante el empleo de herramientas gráficas y estadísticas

Se realizó un análisis factorial o de componentes principales con el objetivo de encontrar relaciones entre los datos experimentales obtenidos.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. BRY, M.; Agua para siempre. Ed. Diputación de Sevilla, Área de Cultura y Deporte, 1999.
2. ALFONSO, C.; Saneamiento y depuración de aguas residuales urbanas. *Ambienta*, 2002, Mayo, 20.
3. MODULO AP; Curso de Iniciación a las energías renovables y tecnologías del agua.
4. METCALF & EDDY; Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Ed. Mc Graw Hill, 1995.
5. TÁBOAS, R.; FERNÁNDEZ-COUTO, M. P.; CANCELA, M. A. y ÁLVAREZ, E.; Fangos de depuración: legislación vigente y destino final. *Tecnología del agua*, 2003, **232**, 34.
6. BONTOUX, L.; VEGA, M. and PAPAMELETIOU, D.; Tratamiento de las aguas residuales en Europa: el problema de los lodos. IPTS
7. CLAVER CORTÉS, E.; LÓPEZ GAMERO, M. D. y MOLINA AZORÍN, J. F.; Un diagnóstico estratégico externo del sector medioambiental. Universidad de Alicante. Departamento de Organización de Empresas.
8. DABESTANI, R. and IVANOV, I. N.; Invited review: A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and photobiology*, 1999, **70**, 10.
9. VO-DINH, T.; FETZER, J. and CAMPIGLIA, A. D. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta*, 1998, **47**, 943.

10. THOMPSON, S.; BUDZINSKI, H.; LEMENACH, K.; LETELLIER, M. and GARRIGUES, P.; Multi-residue analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinebiphenyls, and organochlorine pesticides in marine sediments. *Anal Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 196.
11. HART, J.; HALL, G. J. and KENNY, J. E.; Laser-induced fluorescence dual-fiber optic array detector applied to the rapid HPLC separation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 205.
12. POTT, P.; Chirurgical observations relative to the cataract, the polypus of the nose, the cancer de scrotum, the different kinds of ruptures and the mortification of the toes and feet. London, Hawkes, Clack and Collins, 1775.
13. FILKENSTEIN, M. M. and WILK, N.; Investigations of a lung cancer cluster in the melt shop of an Ontario steel producer. *Am. J. Ind. Med.*, 1990, **17**, 483.
14. FILKENSTEIN, M. M.; BOULARD, M. and WILK, N.; Increased risk of lung cancer in the melting department of a second Ontario steel manufacturer. *Am. J. Ind. Med.*, 1991, **19**, 183.
15. PERERA, F. P.; JEFFREY, A. M.; BRANDT-RAUF, P. W.; BRENNER, D.; MAYER, J. L.; STEVEN, M. D.; SMITH, S. J.; LATRIANO, L.; HEMMINKI, K. and SANTELLA, R. M.; Molecular epidemiology and cancer prevention. *Cancer Detect. Prev.*, 1990, **14**, 639.
16. MASTRANGELO, G.; FADDA, E. and MARZIA, V.; Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. *Environ. Health Perspect.*, 1996, **104**, 1166.
17. GRIMMER, G.; Their contribution to the carcinogenicity of various emissions. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1985, **10**, 171.

18. GARRIGUES, P.; RAOUX, C.; LEMAIRE, P.; MATHIEL, A.; RIBERA, D.; NARBONNE, J. F. and LAFURIER, J.; In situ correlations between polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PAH metabolizing system activities in mussels and fish in the Mediterranean sea: preliminary results. *Int. J. Anal. Chem.*, 1990, **38**, 379.
19. DOULL, J.; KLASSEN, C. D.; AMOUR, M. O.; Cassaret and Doull's toxicology. The basic science of poisons. Macmillan Publishing Co. ind. 2^a ed. New York (1980).
20. ATHANASIO, K.; ARZIMANOUGLOU, J.; PICCOLI, C. and YAMASAKI, H.; Mutagenicity, sister chromatid exchange inducibility and in vitro cell transforming ability of particulates from Athens air. *Cell. Biol. Toxicol.*, 1987, **3**, 251.
21. JUERGEN, J.; The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 301.
22. CONCON, J. M. Food toxicology, Part A: Principles and concepts, Marcel dekker, inc., 1^a ed. New York (1998).
23. MORRISON, R. T. and BOYD, R. N.; Química orgánica. Addison-Wesley Iberoamericana, 5^a ed. (1990).
24. RAND, G. M. and PETROCELLI, S. R.; Fundamentals of aquatic toxicology. Hemisphere Publishing Corporation.
25. FAWELL, J. K. and HUNDS, J.; Environmental toxicology organic pollutants. 1^a Ed. Ellis horwood, Chichester (1998).
26. WARZECHA, L.; LUCKS-BETLEJ, K. and BODZEX, D. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons from human natural environment. *Chem. Anal.*, 1998, **33**, 21.
27. FUTOMA, D. T.; SMITH, S. T.; TANAKA, J. and SMITH, T. E.; Chromatographic methods for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water systems. *C. R. C. Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1981, **12**, 69.

28. KARCHER, W.; FORDHAM, R. J.; DUBOIRS, J. j. and GLAUDE, P. G. J. M.; Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds. 1^a Ed., D. Reidel publishing Company. Paises Bajos (1983).
29. SUESS, M. J.; The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Total Environ.*, 1976, **6**, 239.
30. BADGER, G. M.; KIMBER, R. W. L. and SPOTSWOOD, T. M.; Mode of formation of BP in human environment. *Nature (London)*, 1960, **187**, 663.
31. NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. Petroleum in the marine Environment, Washington, D. C: National Academy Press, 1975.
32. GUERIN, M. R.; ELPER, J. L.; GRIEST, W. H.; CLARK, B. R. and RAO, T. K.; Polycyclic aromatic hydrocarbons from fossil fuel conversion process. *En Carcinogenesis, A comprehensive Survey. Vol. 3, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Second International Symposium on Analysis, Chemistry and Biology*, P. W. Jones, R. I. Freudenthal, pp. 21-34. New York: Raven, 1978.
33. GERARDE, H. W. And GERARDE, D. F.; The ubiquitous hydrocarbons. *Assoc. Fod Drug Offic. US*, 1962, **25**, 1.
34. THOMPSON, R. H.; Naturally occurring quinines. Butterworth. 2^a ed. London, 1968.
35. WAKENHAM, S. G.; Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in lacustrine sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1976, **11**, 272.
36. AIZENSHAT, Z.; Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, **37**, 559.
37. ORR, F. S. and GRADY, J. R.; Perylene in basin sediments off southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, **31**, 1201.

38. GRAF, W. and DIEL, H.; Concerning the naturally caused normal level of carcinogenic polycyclic aromatic and its cause. Arch. Hyg., 1966, **150**, 49.
39. BORNEFF, J. and KUNTE, H.; Carcinogenic substances in water and soil. Part XVII: Concerning the origin and estimation of the polycyclic aromatic hydrocarbons in water. Arch. Hyg. (Berlin), 1968, **149**, 226.
40. GRIMMER, G. and DUVAL, D.; Endogenous formation of polycyclic hydrocarbons in higher plants. 8. Carcinogenic hydrocarbons in the environment of humans. Z. Naturforsch., 1970, **25**, 1171.
41. PAYER, H. D.; SOEDER, C. J.; KUNTE, H.; KARUWANNA, P.; NONHOFF, R. and GRAFF, W.; Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in cultivated microalgae. Naturwissenschaften, 1975, **62**, 536.
42. HASE, A. and HITES, R. A. ; On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: Biosynthesis by anaerobic bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, **40**, 1141.
43. NIKOLAU, K.; MASCLLET, P. and MOUVIER, G.; Sources and chemical reactivity of PAH in the atmosphere. A critical review. Sci. Total Environ., 1984, **32**, 103.
44. DE RAAT, W. K. and MEIJERE, F. A.; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) concentration in ambient airborne particles from local traffic and distant sources; variation of the PAH profile. Sci. Total Environ., 1991, **103**,1.
45. ZAKRZEWSKI, S. F.; Principles of environmental toxicology. 1° Ed. American Chemical Society, Washington 1991.
46. RODRIGUEZ, R.; ADRADOS, L. F.; BURILLO, J. C. and TIJERO, J. F.; Simultaneous separation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography in the manufacture of anthraquinone from anthracene cake. Analyst, 1989, **114**, 1243.

47. NORDHOLM, L.; ESPENSEN, I. M.; JENSEN, H. S. and HOLST, E.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in smokehouses. *Scan. J. Work Environ. Health*, 1986, **12**, 614.
48. LUBAWY, W. C. and ISAAC, R. S.; Acute tobacco smoke exposure alters the profile of metabolites produced from benzo[a]pyrene by the isolated perfused rabbit lung. *Toxicol.*, 1988, **18**, 37.
49. MORSELLI, I. And ZAPPOLI, S.; PAH detection and distribution in a USM incinerator plant and in the surrounding environment. *Analisis*, 1988, **9**, 165.
50. GRIMMER, G.; JACOB, J.; NAUJACK, K. W. and DETTBARN, G.; Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 892.
51. LEPLAY, A.; LOMBRE, R. and GOLONKA, C.; Beurteilung der gefahrt einer zufälligen schadstoffexposition in der umgebungsluft einess bestimmten Ortes. *Ber. Int. Kollog. Verhuetung Arbeitsunfaellen Berfskrankh Chem. Ind.*, 13^a ed. *Risikobergrenzung Chem.*, 1989, 465.
52. MASCLET, P.; MOUVIER, G. and NIKOLAOU, K.; Relative decay index abd sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 1986, **22**, 439.
53. VALERIO, F. and PALA, M.; Effects of temperature on the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto airborne particulates. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1991, **339**, 777.
54. PRATS, H. W.; NIHEAUS, R.; SCHEULEN, B.; NARRES, H. D. and DUERBECK, H. W.; New concept for the determination of PAH in air and in rain water. WHO, Genova, 3rd ed., 1971.
55. MAY, W. E.; WASIK, S. P. and FREEMAN, D. H.; Determination of the aqueous solubility of Polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic technique. *Anal. Chem.*, 1978, **50**, 175.

56. ADELMAN, J. B. and SUESS, M. J.; Polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment. Bull. WHO, 1970, **43**, 479.
57. JUNTA DE ANDALUCÍA. Consejería de salud. Reutilización de aguas residuales. Criterios para la evaluación sanitaria de proyectos de reutilización directa de aguas residuales urbanas depuradas. Fundación Empresa-Universidad de Granada, 1994.
58. APWA-AWWA-WPCF; Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos, 1992.
59. CATALÁN LAFUENTE, J.; Química del agua. Ed. Blume, 1981.
60. RODIER, J.; Análisis de las aguas (I). 6ª Edición, 1981.
61. MARÍN GALVÁN, R.; Química, microbiología, tratamiento y control analítico de aguas. Universidad de Córdoba, 1996.
62. CROMPTON, T. R.; Analysis of solids in natural waters. Ed. Springer, 1996.
63. LIU, Y. and LEE, M. L.; Solid-phase microextraction of PAHs from aqueous samples using fibers coated with HPLC chemically bonded silica stationary phases. Anal. Chem., 1997, **69**, 5001.
64. VU-DUC, T.; HUYNH, C. K. and BOITEUX, P.; Performance of a chromatographic procedure used in the certification of reference material for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge. Mikrochim. Acta, 1995, **120**, 271.
65. DANISH EPA 2000, Working report nº 22. Investigation and monitoring programme on the turnover of hazardous substances in sewage sludge mineralization plants and sludge stores.

66. ADVISORY COMMITTEE ON THE MARINE ENVIRONMENT; Report of the ICES/HELCOM steering group on quality assurance of chemical measurements in the Baltic Sea. International Council for the Exploration of the Sea. Sopot, Poland, 18-21 February 2002.
67. MANGAS, E.; VAQUERO, M. T.; COMELLAS, L. and BROTO-PUIG, F.; Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils. *Chemosphere*, 1998, **36**, 61.
68. NOORDKAMP, E. R.; GROTENBUIJS, J. T. C. and RULKENS, W. H.; Selection of an efficient extraction method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil and sediment. *Chemosphere*, 1997, **35**, 1907.
69. ZHANG, Z.; XIONG, G.; LIE, G. and HE X.; Sample pre-treatment with microwave-assisted techniques. *Analytical Sciences*, 2000, **16**, 221.
70. MANOLI, E.; SAMARA, C.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste waters and sewage sludge: Extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection. *Chromatographia*, 1996, **43**, 135.
71. XP X 33-012. French Standardization; Analysis of organic micropollutants.
72. MIEGE, C.; DUGAY, J. and HENNION, M. C.; Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, **995**, 87.
73. LAZZARI, L.; SPERNI, L.; BERTIN, P. and PAVONI, B.; Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting process. *Chemosphere*, 2000, **41**, 427.
74. EPA Method 3550B

75. TOMANIOVA, M.; HAJŠLOVA, J.; PAVELKAJR, J.; KOCOUREK, V.; HOLADOVA, K. and KLIMOVA, I.; Microwave-assisted solvent extraction – a new method for isolation of Polynuclear aromatic hydrocarbons from plants. *Journal of Chromatography A*, 1998, **827**, 21.

76. LOPEZ-AVILA and RICHARD YOUNG; Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**, 1097.

77. BARNABAS, I. J.; DEAN, J. R.; FOWLIS, I. A. and OWEN S. P.; Extraction of Polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils using microwave energy. *Analyst*, 1995, **120**, 1897.

78. LETELLIER, M. and BUDZINSKI, H.; Influence of sediment grain size on the efficiency of focused microwave extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analyst*, 1999, **124**, 5.

79. EPA Method 3540 C

80. BUDZINSKI, H.; LETELLIER, M.; GARRIGUES, P. and LE MENACH, K.; Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments. Study of moisture effect. *Journal of Chromatography A*, 1999, **837**, 187.

81. MOREDA, J. M.; ARRANZ, A.; FDEZ DE BETOÑO, S.; CID, A. and ARRANZ, J. F.; Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *The Science of the Total Environment*, 1998, **220**, 33.

82. EPA Method 3560

83. EPA Method 3561

84. EPA Method 3545

85. LOPEZ-AVILA, V.; YOUNG, R.; BENEDICTO, J.; HO, P. and KIM, R. Extraction of organic pollutants from solid samples using microwave energy. *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2096.
86. SHU, Y. Y.; LAO, R. C.; CHIU, C. H. and TURLE, R. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, 2000, **41**, 1709.
87. PINEIRO-IGLESIAS, M.; VAZQUEZ-BLANCO, E.; LOPEZ-MAHIA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S. and PRADA-RODRIGUEZ, D. HPLC-UV-FL PAH analysis in air particulates; application to La Coruna (Spain) air samples. *Ann. Chim.*, 2000, **90**, 379.
88. EPA Method 3546
89. PINO, V.; AYALA, J. H.; AFONSO, A. M. and GONZÁLEZ, V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media. *Journal of Chromatography A*, 2000, **869**, 515.
90. MCGOWIN, A. E.; ADOM, K. K. and OBUBUAFO, A. K. Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction. *Chemosphere*, 2001, **45**, 857.
91. DOONG, R. A. and LIAO, P. L. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction. *Journal of chromatography A*, 2001, **918**, 177.
92. KORENMAN, Y. Y.; VOROBEEV, V. A. and ZHILINSKAYA, K. I. Determination of PAHs in mineral waters. *Zh. Prikl. Khim.*, 1990, **63**, 910.
93. LAUCKER, G.; KOSS, P. and HERMANN, W. Fluorescence-spectroscopic investigations of PAH-contaminated groundwater and soil samples. *Labor Biotech.*, 1996, **47**, 214.

94. KOZIN, Y.; GOOIJER, C.; VELTHORST, H.; HELLOU, J. and ZITKO, V. Isomer-specific detection of PAHs and PAH metabolites in environmental matrices by Shpol'skii luminescence spectroscopy. *Chemosphere*, 1996, **33**, 1435.
95. MATSUZAWA, S. and SHIMIZU, Y. Selective detection of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons using high-resolution Shpol'skii fluorescence spectrometry. *Shigen to Kankyo*, 1995, **4**, 301.
96. MOLTO, J.; FONT, G. and FARRE, R. Determinación espectrofluorimétrica de hidrocarburos aromáticos policíclicos. *Afinidad*, 1988, **418**, 545.
97. LAI, E. P.; INMAN, E. L. and WINEFORDNER, M. Conventional fluorescence spectrometry of Polynuclear aromatic hydrocarbons in Shpol'skii matrices at 77 K. *Talanta*, 1982, 601.
98. BARK, K. M. and FORCE, R. K. Analysis of Polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures desorbed from particulate in various environment by time resolved fluorescence spectroscopy. *Talanta*, 1991, **38**, 181.
99. BARK, K. M. and FORCE, R. K. Analysis of Polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures desorbed from particulate matter in low-temperatures matrix by Shpol'skii time-resolved fluorescence spectroscopy, 1990, **44**, 1373.
100. NIESSNER, R.; ROBBERS, W. and KRUPP, A. A new analytical concept: remote laser-induced and time resolved fluorescence (LIF) of PAHs in aerosol or water. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1989, **333**, 707.
101. KARLITSCHKEK, P.; BUENTING, U.; NOERTHEMANN, T. and HILLRICHS, G. Fluorimetric detection of water pollutants with a fiber coupled solid-state UV-laser. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1996, **2965**, 88.
102. NIESSNER, R.; ROBERS, W. and WILBRING, P. Laboratory experiments on the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons coverage of submicrometer particles by laser-induced aerosol photoemission. *Anal. Chem.*, 1989, 320.

103. CAMPIGLIA, A. D.; HUEBER, D. M. and VO-DINH, T. Analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples with laser-induced phosphorimetry. *Polycyclic aromat. Comp.*, 1996, **8**, 117.
104. SMALL; G. W.; KROUTIL, R. J.; DITILLO, J. T. and LOEROP, W. R. Detection of atmospheric pollutants by direct analysis of passive Fourier transform infrared interferograms. *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 264.
105. DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. and LAI, E.P.C. Separation of Polynuclear aromatic hydrocarbons by micellar electrokinetic capillary chromatography using sodium taurodeoxycholate modified with organic solvents. *J. Capillary Electrophor.*, 1996, **3**, 31.
106. BRUEGGMAN, O. and FREITAG, R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by micellar electrokinetic capillary chromatography with photodiode-array detection. *J. Chromatography A*, 1995, **717**, 309.
107. KNOPP, D.; VAEAENAENEN, V. and NIESSNER, R. Comparison of immunochemical and HPLC-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater samples of a former manufactured gas plant site. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1995, **2504**, 531.
108. GRIMALTI, J. and ALBAIGES, J. Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Análisis por cromatografía líquida de alta eficiencia. *Afinidad*, 1983, **40**, 223.
109. VAUGHAN, C. G.; WHEALS, B. B. and WHITEHOUSE, M. J. The use of pressure-assisted liquid chromatography in the separation of Polynuclear hydrocarbons. *J. Chromatography A*, 1973, **550**, 203.
110. RODRIGUEZ, M. A.; SÁNCHEZ, M. J.; GONZÁLEZ, V. and GARCÍA, F. Determination of Polynuclear aromatic hydrocarbons in environmental samples by micellar liquid chromatography. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1996, **19**, 111.

111. HADJMOHAMMADI, M. R. and FUTENNI, M. H. Separation and improvement in detection of PAHs by RP-HPLC using micellar mobile phase and fluorescence detector. *J. Liq. Chromatogr.*, 1995, **18**, 2569.
112. KAYALI, M. N.; RUBIO, S. and DIEZ, L. M. P. Separation of PAHs by HPLC using a micellar SDS mobile phase and short chain columns. *J. Liq. Chromatogr. Retet. Technol.*, 1996, **19**, 759.
113. WINGEN, L. M.; LOW, J. C. and FINLAYSON-PITTS, B. J. Chromatography, absorption, and fluorescence: A new instrumental analysis experiment on the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette smoke. *Journal of Chemical Education*, 1998, **75**, 1599.
114. KARCHER, W.; FORDHAM, R. J. and DUBOIS, J. J. Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds. D. Reidel Publ. Co., 1985.
115. HITES, R. A. and SIMONSICK, J. Calculated molecular properties of PAH. Elsevier, 1987.
116. CLAESSENS, H. A. and LAMMERTAS VAN BUEREN, L. G. D. Offline two-dimensional analytical procedure for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke aerosol. *J. High Resolut. Chromatogr. chromatogr. Commun.*, 1987, **10**, 342.
117. NIRMAIER, H. P.; FISCHER, E.; MEYER, A. and HENZE, G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using high-performance liquid chromatography with amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1996, **730**, 169.
118. MAZZEO, C. G.; KRULL, I. S. and KISSINGER, P. T. Use of CeIV oxidizing agent for the derivatization of polycyclic aromatic hydrocarbons for liquid-chromatography-electrochemical detection. *J. Chromatogr.*, 1977, **134**, 121.
119. HERSHBERGER, L. W.; CALLIS, J. R. and CHRISTIAN, G. D. *Anal. Chem.*, 1981, **53**,971.

120. FOGARTY, M. P.; SHELLY, D. C. and WARNER, I. M. HRC CC, J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun., 1981, **4**, 561.
121. SMALLEY, M. B. and MCGOWN, L. B. Advances in Chromatography. Ed. E. Grushka, 1997.
122. KOTZICK, R.; HAASZIO, S. and NIESSNER, R. Proc. SPIE Int. Soc. Op. Eng., 1995, **107**, 2504.
123. LEXA, J. And STULIK, K. Determination of PAH in surface and underground waters by HPLC after extraction in ciclohexane. Chem. Listy, 1995, **89**, 787.
124. REAL DECRETO 1138/1990, de 14 de septiembre, por el que se aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público.
125. STURUM; K. And EEKUIG, W. Quantification of PAH with HPLC using EPA 610. GIT Fachz. Lab., 1991, **35**, 979.
126. ADELMAN, J. B. and SUESS, M. J. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment. Bull. WHO, 1970, **43**, 479.
127. HARRISON, R. M.; PERRY, R. and WELLIINGS, R. A. Effect of water chlorination upon levels of some Polynuclear aromatic hydrocarbons in water. Environ. Sci. Technol., 1975, **10**, 1151.
128. REUPERT, R.; BRAUSEN, G. and WITKOWSKI, S. Separation of PAH's by HPLC with fluorescence detector. Chem. Anal., 1993, **38**, 463.
129. REUPERT, R. and BRAUSEN, G. Separation of PAH by HPLC and determination by FLD. GIT Fach. Lab., 1991, **35**, 510.
130. REUPERT, R. and BRAUSEN, G. HPLC separation of PAH with fluorescence detection. Magy. Ken. Foly., 1991, **97**, 510.

131. GERLICH, W.; MARTI, G. and PANNING, H. Extraction process for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in drinking and ground water. *Labor Praxis*, 1991, **15**, 942.
132. ZOBEL, H.; PANNING, H. and NOWAK, S. PAH determination by online coupling of solid phase extraction (SPE) and HPLC. *Labor Praxis*, **19**, 28.
133. LABDA, D.; MUELLER, M.; BATTERMANN, G. and MEYER, B. HPLC separation of eighteen PAH by the use of a stationary phase. *GIT Fachz. Lab.*, 1994, **38**, 12.
134. MORET, S.; AMICI, S.; BORTOLOMEAZZI, R. and LERCKER, G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and water based alcoholic beverages. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.*, **201**, 322.
135. XIA, L.; ZHU, M.; TAO, F. and Hu, Z. HPLC determination of PAH in drinking water by switching column and fluorescence wavelength programme technique. *Fenxi Huaxue*, 1988, **16**, 147.
136. PAHs determination by RP-HPLC. *DIONEX Tech. Note*, 1994, 95:5.
137. KAYALI-SAYADI, M. N.; RUBIO-BARROSO, S.; BECEIRO-ROLDAN, C. and POLO-DIEZ, L. M. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water samples using solid-phase extraction and HPLC with programmed fluorescence detection. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **19**, 3135.
138. MAY, W. E. and WISE, S. A: Liquid-chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate extracts. *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 225.
139. WISE, S. A.; BENNER, B. A.; LIU, H.; BIRD, G. D. and COLMSJÖ, A. Separation and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons isomers of molecular weight 302 in complex mixtures. *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 630.

140. VAN DER ELST, D. J. D. Clean-up procedure for the rapid analysis of PAH. Spectra 2000 [Deux Mille], 1991, **159**, 51.

141. UNEXAS Application. Sample preparation and HPLC analysis of PAHs in extracted soil samples.

142. LOPEZ,, A.; BLANCO, E.; GARCÍA, J. I. and SANZ, A. Determination of some selected PAHs in environmental samples by HPLC with fluorescence detector. Chromatographia, 1992, **33**, 225.

143. EPA Method 8310

144. GOTZE, H. J.; SCHNEIDER, J. and HERZOG, H. G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel soot by high-performance liquid chromatography. Fresenius J. Anal. Chem., 1991, **340**, 278.

145. BOUZA, R.; COPADO, M. and BRIEVA, C. Procedimiento IE/LCHGV/XX para la extracción y concentración de hidrocarburos aromáticos polinucleares en aguas mediante extracción en fase sólida. Laboratorio de la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir.

146. OSHA (Occupational Safety & Health Administration) Method 58.

147. SUZUKI, Y. and IMAI, S. Gas-liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aieborne particulates. Analyst, 1985, **110**, 907.

148. BERMEJO, J.; MENENDEZ, R. And SUAREZ, J. Aplicación conjunta de la cromatografía de capa fina y la cromatografía de gases a la separación y análisis cuantitativo de hidrocarburos aromáticos policíclicos. Afinidad, 1983, **40**, 117.

149. CHEN, J. and PAWLISZYN, J.B. Solid phase microextraction couple to high-performance liquid chromatography. Ana. Chem., 1995, **67**, 2530.

150. NAITO, H.; KADOWAKI, S. and SUZUKI, R. GC/MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using solid phase microextraction. *Aichi-ken Kogai Chosa Senta Shoho*, 1995, **23**, 49.
151. KAUPP, H. and SKLORZ, S. A method for analysing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in plant samples. *Chemosphere*, 1996, **32**, 849.
152. ODA, J.; ICHIKAWA, S. and MORI, T. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles by capillary GC/MS method with programmed temperature relative retention index. *Bunseki Kagaku*, 1996, **45**, 825.
153. BICEGO, M. C.; WEBER, R. R. And ITO, T. G. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.*, 1996, **32**, 549.
154. CHEN, J. GC and GC/MS methods for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in sediment of the Grand Canal of China. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1996, **54**, 69.
155. BAYONA, J. M. and TOMKINS, B. A. Hidrocarburos aromáticos policíclicos: análisis por cromatografía de gases con columnas capilares de vidrio y sílice fundida. *Afinidad*, 1983, **40**, 310.
156. MILTON, L.; VASSILAROS, D. L. and LATER, W. Capillary column gas chromatography of environmental polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1982, **11**, 251.
157. CHILDERS, J. W.; WILSON, N. K. and BARBOUR, R. K. Gas chromatography/matrix isolation-infrared spectrometry for the identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**, 1344.

158. PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE-GARCÍA, J. L. and LUQUE DE CASTRO, M. D. Automated fast extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, **994**, 159.
159. CHOUDHURY, D. R. and BUSH, B. Chromatographic-spectrometric identification of airborne Polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1351.
160. MATSUMOTO, H. and KASHIMOTO, T. Average daily respiratory intake of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air determined by capillary gas chromatography. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1985, **34**, 17.
161. NAIKWADI, K. P.; CHARBONNEAU, G. M. and KARASEK, F. W. Separation and identification of organic compounds in air particulate extracts by high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, 1987, **398**, 227.
162. WISE, S.; BENNER, A.; BYRD, G. D.; CHESLER, S. N.; ROBBERT, R. E. and SCHUANTZ, M. M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 887.
163. CRETNEY, J. R.; LEE, H. K.; WRIGHT, J. C.; SWALLOW, W. H. and TAYLOR, M. C. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particulate matter from a lightly industrialized urban area. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, **19**, 397.
164. LAO, R. C.; THOMAS, R. S.; OJA, H. and DUBOIS, L. Application of a gas-chromatograph-mass spectrometer data processor combination to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons content of airborne pollutants. *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 908.
165. BULLETIN 773B. GC and HPLC analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons. Ed. Supelco Inc. Bellefonte, PA, 1983.

166. EPA Method 3630 C

167. EPA Method 3640 A

168. EPA Method 3660 C

CAPÍTULO 2

MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen el programa de toma de muestras y la metodología analítica utilizada en el análisis de muestras de lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas. De forma especialmente detallada se presenta el procedimiento de optimización y validación del método de análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos. Por último, se describen los métodos matemáticos usados en la interpretación de resultados.

La toma de muestra se realizó entre el mes de mayo del año 2002 y el mes de mayo del año 2003. Se tomaron dos muestras semanales tanto de lodos primarios como secundarios con el objetivo de obtener muestras representativas del mes para cada tipo de lodo. Las muestras de lodos digeridos se tomaron una vez al mes. También se analizó una muestra de lodo compostado.

En cuanto a la metodología analítica empleada para la determinación de los parámetros característicos de los lodos de depuradora, se basó en los “*Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales*” de APHA-AWWA-WPCF¹, “*Análisis de las Aguas*” de J. Rodier² y “*Análisis Químico Agrario*” de G. Loti³. Para el análisis de metales se utilizó la espectroscopía de emisión mediante plasma acoplado inductivamente.

El análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos se realizó mediante extracción con radiación microondas y posterior análisis por cromatografía líquida de alta resolución con detección ultravioleta con fila de diodos y fluorescente.

Los métodos matemáticos empleados en la interpretación de los resultados experimentales incluyen un análisis estadístico elemental para la validación metodológica, y un análisis elemental y análisis multivariante para la interpretación de los resultados obtenidos.

2. TOMA DE MUESTRAS

El programa de toma de muestras se decidió en base a los objetivos previstos del presente estudio. En este apartado se describen las operaciones unitarias que componen la estación depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera. Así mismo se especifica la localización de los puntos de muestreo.

Como se ha comentado con anterioridad, la tecnología más común para el tratamiento de aguas residuales municipales, aplicada en Europa, es el proceso de lodos activados. Este proceso se basa en una serie de operaciones físicas unitarias y un proceso biológico en el que podemos diferenciar de forma artificial, ya que el tratamiento en sus inicios es conjunto, una línea de aguas y una línea de lodos.

Dentro de la línea de agua se pueden diferenciar los elementos de depuración que se describen a continuación:

- Desbaste

La operación de desbaste es la primera operación unitaria en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Se puede utilizar o no dependiendo del tipo de aguas. Se suelen usar rejas (rejilla compuesta de varillas o barras paralelas) para la protección de bombas, válvulas, conducciones y otros elementos contra posibles daños y para evitar que se obturen por trapos u objetos de gran tamaño. Las barras están colocadas verticalmente con una pendiente de 30° respecto a la horizontal. Estos objetos son retenidos por las rejas, arrastrados por rastrillos deslizantes, extraídos y recogidos para su eliminación.

- Desarenadores

La misión de los desarenadores es separar arenas, término que engloba a arenas propiamente dichas y a gravas, cenizas y cualquier otra materia pesada que tenga velocidad de sedimentación o peso específico superiores al de los sólidos orgánicos putrescibles del agua residual.

La arena incluye cáscaras de huevo, pedazos de hueso, granos de café y grandes partículas orgánicas, tales como residuos de comidas. Los desarenadores tienen como función principal proteger los equipos mecánicos móviles de la abrasión y desgaste normales, reducir la formación de depósitos pesados en las tuberías, canales, conductos y la frecuencia de limpieza de los digestores que hay que realizar como resultado de excesivas acumulaciones de arena en tales unidades.

Se utilizan desarenadores de tipo aireado que consisten en un tanque de aireación en el que la velocidad de flujo es controlada por la propia geometría del tanque y la cantidad de aire suministrado al mismo. La arena depositada en el fondo del tanque es extraída por un grupo motobomba sobre un contenedor y transportada a un vertedero.

· Desengrasadores

Un tanque separador de grasas consiste en un depósito dispuesto de tal manera que la materia flotante ascienda y permanezca en la superficie del agua residual hasta que se recoja y elimine, mientras que el líquido sale del tanque de forma continua. En la estación en la que se ha trabajado, esto se consigue insuflando aire desde los laterales del tanque hacia arriba, haciendo flotar la materia de menor densidad a la del agua (aceites, grasas, jabones, residuos vegetales y pieles de fruta que se producen en las viviendas y en la industria) que se elimina a continuación por arrastre con rasquetas superficiales.

· Decantadores primarios

La finalidad del tratamiento por sedimentación es eliminar los sólidos fácilmente sedimentables y el material flotante y, por tanto, reducir el contenido de sólidos suspendidos. Los tanques de decantación pueden constituir el único medio de tratamiento del agua residual o bien pueden utilizarse como un paso preliminar para un tratamiento biológico posterior. En este caso los tanques de decantación primaria preceden a los procesos de tratamiento biológico y su función es reducir la carga aplicada en estas unidades. Al conjunto de estos sólidos decantados se le denominan fangos o lodos primarios.

· Balsas de activación

Se fundamentan en la producción de una masa activada de microorganismos capaz de estabilizar un residuo por vía aerobia. Las aguas provenientes de los decantadores primarios se introducen en un reactor donde se mantiene un cultivo bacteriano aerobio en suspensión. El contenido del reactor se denomina líquido mezcla. El ambiente aerobio en el reactor se consigue mediante el uso de difusores o aireadores mecánicos que, a su vez, sirven para mantener el líquido mezcla en un régimen de mezcla completa. Tras un periodo determinado de tiempo, la mezcla de las nuevas células con las viejas se conduce a un tanque de sedimentación donde las células se separan del agua residual tratada. Una parte de las células sedimentadas es recirculada para mantener la concentración deseada de organismos en el reactor, mientras que otra es purgada del sistema.

· Decantadores secundarios

Tienen la misma finalidad que los primarios, aunque en este caso los sólidos que decantan son los provenientes de la balsa de activación. O sea, las células sobrantes de las balsas que constituyen los llamados fangos o lodos biológicos, secundarios o activados.

· Cubas de cloración

Consisten en una serie de tanques donde se cloran las aguas procedentes de los decantadores secundarios. Este tratamiento no se suele llevar a cabo usualmente salvo que las aguas depuradas vayan a ser utilizadas para riego, conducciones industriales o vertidas a zonas de ríos donde se realizan tomas de agua para consumo humano.

Los elementos que componen el tratamiento de los lodos en las depuradoras muestreadas son los que se describen a continuación:

· Espesadores de fangos

El espesamiento es un procedimiento utilizado para incrementar el contenido de sólidos del fango por eliminación de parte de la fracción líquida. En la depuradora muestreada se utilizan dos formas de espesado:

- Espesado por gravedad: Se realiza en un tanque de diseño similar al de un tanque de sedimentación convencional de geometría circular. El fango diluido se conduce a una cámara de alimentación central y a continuación sedimenta y se compacta extrayéndose el fango espesado desde el fondo del tanque. El mecanismo de recogida del fango consiste en un puente giratorio dotado con piquetas verticales que agitan el fango suavemente dando lugar a la apertura de canales para el escape del agua promoviendo, consecuentemente, su compactación. El flujo continuo del sobrenadante producido es retornado al tanque de decantación primaria. Este tipo de espesado es aplicado a los lodos primarios de mayor peso específico que los biológicos.

- Espesado por flotación: Se utiliza en el espesamiento de los fangos biológicos en exceso. Se realiza una flotación por aire disuelto, el aire se disuelve en agua manteniendo la solución a una presión elevada. Cuando se despresuriza la solución, el aire disuelto se libera en forma de burbujas finamente divididas que arrastran el lodo hasta la parte superior donde es extraído.

· Digestores

Se utiliza una digestión anaerobia en la estabilización de los lodos (suma de los primarios y biológicos) en la que se produce la descomposición de la materia orgánica e inorgánica en ausencia de oxígeno molecular. La materia orgánica contenida en los lodos, en un reactor completamente cerrado, en condiciones anaerobias y por calefacción, se convierte biológicamente en metano y dióxido de carbono principalmente. Se consigue así una mineralización del lodo. La digestión se lleva a cabo en dos fases. Los tanques están calentados y equipados con medios de mezclado que consisten en uno o más de los dispositivos que se indican seguidamente: 1) Bombas de recirculación de fangos; 2) recirculación de gas utilizando tubos cortos para mezclado, uno o más tubos de aspiración profunda o difusores montados en el fondo del tanque; 3) mezcladores mecánicos con tubos de aspiración, y 4) mezcladores de turbina y hélice.

· Gasómetro

En él se almacena el gas producido en la fermentación de los lodos, utilizándose parte como combustible para la calefacción de los digestores y, el exceso se quema en una antorcha. Se ha utilizado su reutilización como combustible en otros fines, pero al ser un gas con bastantes impurezas necesitaría de una purificación previa que encarece el producto considerablemente.

· Secado de fangos

Se utiliza para ello los denominados filtros de bandas que sustancialmente consisten en unos filtros sobre los que se presiona el fango una vez extendido, pasando el agua a su través y el fango queda y es arrastrado por cintas transportadoras a un contenedor. En esta operación se le añade al fango un polielectrolito para aumentar su consistencia.

El lodo obtenido sigue teniendo un porcentaje alto de humedad, y por ello se expone al sol extendido en grandes superficies de hormigón, y se remueve de forma periódica.

· Compostado

El lodo secado en las eras se traslada a la Planta de Compostado y es sometido, tras una nueva desecación previa por exposición al sol, a un proceso de fermentación natural, ayudado de aireación por volteo mecánico periódico. Esto permite obtener un material disgregado con una humedad aproximada del 25 %, elevada riqueza en materia orgánica y totalmente higienizado. En estas condiciones, o mezclado con algún otro material de soporte (cáscaras de arroz, serrín, restos arbóreos, etc.), se manipula fácilmente y se puede aplicar al terreno constituyendo el denominado *compost*.

2.1 Procedimiento de toma de muestras

La toma de muestra se realizó en la estación depuradora de aguas residuales urbanas de Jerez de la Frontera (Cádiz), dependiente de la Empresa Municipal de Aguas de Jerez de la Frontera (AJEMSA), así como en la planta de compostado de ésta.

Se muestreó entre mayo de 2002 y mayo de 2003.

El procedimiento de toma de las muestras se efectuó según las recomendaciones de la “United States Environmental Protection Agency” (US EPA). La *Tabla 2.1* recoge de manera detallada cada uno de los procedimientos de toma de muestra seguidos en cada caso.

Tabla 2.1. Puntos de muestreo para lodos procedentes de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (adaptado de US EPA)

Tipo de lodo	Punto de muestreo
De entrada a tratamiento de digestión: lodos primarios, secundarios o mixtos	La muestra se toma en el punto más cercano posible al sistema de estabilización (máxima mezcla), directamente en la tubería de transporte al reactor de digestión, mediante las válvulas de toma de muestras.
Digerido por vía anaerobia (salida del digestor)	La muestra se toma en la zona de descarga de las bombas de desplazamiento positivo que expulsan los lodos del reactor. Es recomendable, no obstante, tomar la muestra en la tubería de transporte de los lodos al sistema de almacenamiento, a partir de válvulas situadas en la misma siempre que esto sea posible
Compostados	Directamente del sistema de almacenamiento en distintos puntos y a distintas profundidades.

Para obtener muestras representativas de cada uno de los puntos de muestreo y de los meses estudiado se llevó a cabo el siguiente programa de muestreo:

- Lodos primarios y secundarios: se tomaron dos muestras semanales (martes y viernes) de cada tipo de lodo en frascos de polietileno de 250 ml que eran inmediatamente congelados hasta su análisis. Así se obtenía una muestra representativa para cada tipo de lodo.
- Lodos digeridos: se tomó una muestra mensual de este tipo de lodos en frascos de polietileno de 500 ml (dos frascos).
- Lodos compostados: se tomó una muestra anual de este lodo en frascos de polietileno de 500 ml (4 frascos).

Debido a los elevados tiempos de retención de los procesos de estabilización de los lodos (del orden de 30-40 días) no es necesario muestrear a lo largo de días sucesivos, sino que bastó con una muestra mensual. Los lodos primarios y secundarios tienen tiempos de retención menores (3 ó 4 días) en los espesadores, por lo que se tomaron dos muestras semanales.

A continuación se transportaron las muestras al laboratorio de análisis. Las muestras fueron almacenadas en frigorífico a 4 °C.

Los puntos muestreados (*Figura 2.1*) fueron:

- Espesador de lodos primarios (*punto 1, Figura 2.1*).
- Espesador de lodos secundarios (*punto 2, Figura 2.1*).
- Lodos secados y digeridos (*punto 3, Figura 2.1*).
- *Compost* (muestra tomada en la Planta de Compostado).

Figura 2.1. Puntos muestreados. (En verde la línea de agua y en marrón la de lodos)



2.2 Tratamiento previo de las muestras

Tras la realización del programa de toma de muestras y como paso anterior al análisis de lodos, se realizó un tratamiento preparatorio de las muestras con el que se perseguía favorecer tanto su conservación como su estabilización.

Para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos, este tratamiento previo consistió en el secado en estufa a temperatura no superior a 40 °C y en la homogenización de las muestras mediante molienda en mortero de ágata. Posteriormente, las muestras se sometieron a tamizado a 1mm con el fin de eliminar elementos extraños al lodo tales como piedras o trozos de material plástico, cuya presencia puede conducir a errores en las determinaciones. Las muestras tamizadas se conservaron en frigorífico a 4 °C hasta su análisis. Todos los PAHs son sensibles a la fotodegradación, por ello, se evitó la exposición de las muestras a la luz del sol o cualquier otro tipo de luz potente durante su almacenamiento y tratamiento.

En el caso del análisis de metales, sólidos fijos y sólidos volátiles las muestras secadas a 40 °C y tamizadas a 1 mm fueron sometidas a un nuevo proceso de secado a 105 °C previo a la determinación.

3. PROCEDIMIENTO GLOBAL SEGUIDO

Basándonos en la revisión bibliográfica realizada, se propuso un método para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de depuradoras de aguas residuales. Para ello se eligió la extracción mediante radiación microondas debido a las grandes ventajas respecto al tiempo necesario para la extracción, volumen de disolvente y número de muestras extraíbles simultáneamente, con respecto a otro tipo de procedimientos disponibles en el laboratorio de análisis. La determinación se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta resolución con detectores ultravioleta de fila de diodos (UV-DAD) y de fluorescencia programable (FL). La limpieza de las muestras, cuando ésta fue necesaria, se realizó con columnas de vidrio rellenas con Sílica Gel 40 previamente activada siguiendo el procedimiento 3630C de la US EPA⁴.

La validación de la metodología empleada se realizó mediante el análisis del material de referencia CRM 088 BCR, suministrado por el Buró Comunitario de Referencia (BCR) y que consiste en una muestra de lodo de depuradora seco.

Así, primero se optimizaron las condiciones de análisis de los PAHs procedentes de lodos de depuradoras de aguas residuales y posteriormente se llevó a cabo la validación del método propuesto para su análisis.

A continuación se describen, de forma general, los procedimientos seguidos para la extracción, limpieza y determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de depuradoras de aguas residuales.

3.1 Extracción

- Secar las muestras de lodo en estufa no sobrepasando los 40 °C. Homogenizar mediante molienda en mortero de ágata. Tamizar las muestras trituradas haciéndolas pasar a través de un tamiz de 1 mm de paso de malla para eliminar partículas extrañas como piedras, rocas, fragmentos plásticos y piezas metálicas. Conservar las muestras tamizadas en frigorífico a 4 °C hasta su análisis. Evitar la exposición de las muestras a la luz del sol o cualquier otro tipo de luz potente durante su almacenamiento y tratamiento ya que todos los PAHs son sensibles a la fotodegradación.
- Pesar 0,5000 g de lodo secado a 40 °C sobre un reactor de teflón para extracción mediante radiación microondas.
- Añadir los mililitros necesarios de la mezcla extractante n-hexano/acetona (1:1).
- Introducir cada uno de los reactores (6 en total) en el carrusel. Sellar los reactores.

- Programar el equipo con las consignas de tiempo y potencia de radiación necesarias para la extracción. Conectar el aspirador de gases y comenzar la extracción.
- Transcurrido el programa, detener la ventilación. Dejar enfriar los reactores hasta temperatura ambiente.
- Abrir los reactores con precaución. Filtrar la solución con la ayuda de un embudo con un tapón de algodón de vidrio y trasvasarla a un matraz de 50 mL (el algodón de vidrio es previamente lavado con n-hexano y acetona). Lavar el reactor con n-hexano y acetona y trasvasar el contenido a través del embudo con tapón de algodón de vidrio al matraz de 50 mL donde se recogió el extracto.

3.2 Limpieza de las muestras

- Trasvasar el filtrado a tubos de vidrio y evaporar con nitrógeno. Ir añadiendo pequeños volúmenes de ciclohexano, con el objetivo de que los PAHs estén, finalmente, disueltos en ciclohexano. Parar la evaporación cuando el volumen del extracto sea de, aproximadamente, 2 mL. Conservar el extracto en frigorífico hasta que se proceda a su limpieza.
- Pesar aproximadamente 10 g de sílice gel 40 en un vaso de precipitado de 250 mL y activar calentándola en estufa a 150-160 °C durante, al menos, 16 horas. Transcurrido este tiempo pasar a desecador hasta que alcance temperatura ambiente.
- Preparar una mezcla de diclorometano con el gel de sílice y trasvasarla a la columna de vidrio.
- Abrir la llave de la columna para que caiga el diclorometano y, antes de que el gel de sílice quede al aire, añadir 40 mL de n-pentano y eluir. El flujo de descarga debe ser de unos 2 mL/min.

- Una vez eluido el n-pentano y antes de que la sílice quede en contacto con el aire, transferir los 2 mL del extracto que contiene los PAHs a la columna. Añadir 2 mL adicionales de ciclohexano para que la transferencia de la muestra sea completa.
- Antes de que el sílice quede expuesto al aire, añadir 25 mL de n-pentano, eluir y descartar esa fracción.
- Por último, añadir 25 mL de una mezcla diclorometano/n-pentano (2:3), eluir y recoger el extracto en un matraz de 25 mL.

3.3 Determinación de PAHs mediante HPLC con detectores UV-DAD o de FL programable

- Evaporar la muestra con nitrógeno, añadiendo pequeños volúmenes de acetonitrilo (para asegurarnos que el extracto final está disuelto en acetonitrilo), hasta un volumen final inferior a 1 mL. Evitar la evaporación total del disolvente.
- Microfiltrar la muestra directamente en un matraz de 1 mL. Enrasar con acetonitrilo.
- Inyectar la muestra microfiltrada en el cromatógrafo. Previamente a este paso, la fase móvil ha debido ser burbujeada con helio durante 15 minutos para eliminar el oxígeno disuelto, ya que éste podría hacer disminuir la fluorescencia de los PAHs hasta 10 veces. Así mismo, se ha debido esperar el tiempo necesario para obtener una buena línea base.

4. MATERIALES Y REACTIVOS EMPLEADOS

A continuación se presentan los reactivos y disolventes empleados así como los instrumentos y equipos necesarios para la determinación de PAHs por el método propuesto.

Todos los disolventes son de calidad para análisis orgánico de trazas.

Todo el material de vidrio empleado en las operaciones para esta determinación se lava con agua y jabón, se mantiene 24 horas sumergido en mezcla crómica y luego se enjuaga con agua y repetidas veces con agua Milli-Q obtenida mediante un sistema de resinas intercambiadoras Millipore Milli Q.

4.1 Reactivos

- Acetona Lichrosolv (Merck)

- n-Hexano Super Purity Solvent (Romil)

- Ciclohexano Suprasolv (Merck)

- n-Pentano Super Purity Solvent (Romil)

- Diclorometano Super Purity Solvent (Romil)

- Acetonitrilo Lichrosolv (Merck)

- Metanol HPLC gradient quality (Romil)

- Nitrógeno N-50 (Alpha gaz)

- Helio N-50 (Alpha gaz)

- Silica gel 40 (0,063-0,200 mm) para cromatografía en columna (Merck)
- Agua desionizada

4.2 Material y equipos

- Mortero de ágata
- Tamiz de paso de malla de 1mm
- Algodón de vidrio (Prolabo)
- Columna de vidrio (250 x 1,4 mm de diámetro interno)
- Estufa de desecación con selección de temperatura de 105 °C (Heraeus)
- Desecador
- Balanza analítica de 0,1 mg de precisión (Sartorius)
- Jeringas estériles de polipropileno de 1mL (Acofarma)
- Discos de microfiltración de 10 mm de diámetro y 0,45 µm de poro (Teknokroma)
- Equipo de agua Milli-Q compuesto por un sistema de resinas intercambiadoras (Millipore Milli Q)
- Micropipetas graduables de 2-20 µL, 10-100 µL y 100-1000 µL.

- Sistema de digestión por microondas Milestone Ethos 900. El equipo cuenta con un sistema de seguridad consistente en aspiración de gases. El sistema de control cuenta con un procesador para la selección de los tiempos de radiación, potencia, periodos de ventilación y de enfriamiento
- Rotor HPR 1000/6 para la digestión simultánea de 6 muestras bajo alta presión. Cada una de las vasijas de teflón es de 120 mL de capacidad. Cuentan con un sistema de seguridad consistente en una anilla de teflón para evitar sobrepresiones en el interior. Cada vasija está protegida por un cuerpo externo de teflón de alta densidad
- Cromatógrafo líquido de alta resolución (Merck Hitachi) modelo D-7000, compuesto por una bomba (Merck Hitachi) modelo L-7100, un detector UV-DAD (Merck Hitachi) modelo L-7455 y un detector de fluorescencia programable (Merck Hitachi) modelo L-7485. El inyector es de tipo Rheodyne (Coati) modelo 7725i con un loop de 20 μ L. La columna cromatográfica es una LichroCART 250-3 Lichrospher PAH (250 mm x 4.6 mm de diámetro interno) con unas partículas de relleno de 3 μ m de tamaño. Para salvaguardar la columna se instala una precolumna LiChroCART 4-4 LiChrospher 100 RP-18, con unas partículas de relleno de 5 μ m de tamaño

4.3 Disoluciones estándar y material de referencia

La conservación de las disoluciones estándar fue en congelador a -20 °C. El material de referencia se conservó en frigorífico a 4 °C.

- Disolución patrón de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos clasificados por la US EPA como contaminantes prioritarios (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno) a una concentración de 500 μ g/mL en acetonitrilo/tolueno/hexano (6:3:1) (Hewlett Packard)

- Material de referencia certificado CRM 088 BCR, consistente en 10 g de lodo seco, suministrado por el Buró Comunitario de Referencia. El contenido certificado de este lodo se muestra en la *Tabla 2.2*

Tabla 2.2. Valores certificados de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el material de referencia CRM 088 BCR

CRM 088			
Hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodo seco de depuradora de aguas residuales			
COMPUESTO	VALOR CERTIFICADO*	INCERTIDUMBRE**	P***
	(mg/kg)	(mg/kg)	
Pireno	2,16	0,09	12
Benzo[a]antraceno	0,93	0,09	11
Benzo[a]pireno	0,91	0,09	12
Benzo[e]pireno	1,02	0,07	11
Benzo[b]fluoranteno	1,17	0,08	9
Benzo[k]fluoranteno	0,57	0,05	9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,81	0,06	12
Benzo[b]nafto[2,1-d]-tiofeno	0,42	0,05	7

* Valor medio de las medias de las p serie de datos aceptadas, cada serie fue obtenida en un laboratorio diferente y con un método distinto de determinación.

** Para un 95 % del intervalo de confianza.

*** Serie de datos aceptadas

5. OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA

Seguidamente se presentan los estudios realizados para la optimización de la metodología analítica propuesta en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos de lodos de depuradoras de aguas residuales.

5.1 Condiciones cromatográficas

Basándonos en las referencias bibliográficas encontradas, se seleccionó la columna cromatográfica más adecuada, optimizándose la composición y flujo de la fase móvil, así como las longitudes de onda más adecuadas para la detección de los PAHs.

Para llevar a cabo esta optimización se utilizaron disoluciones patrones de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

- Elección de la columna cromatográfica

Teniendo en cuenta los datos existentes en la bibliografía, resumidos en la *Tabla 1.14*, puede comprobarse que en la mayoría de los casos se utiliza cromatografía en fase reversa con fases estacionarias de octadecilsilano. Debido a que el método utilizado debe ser capaz de separar un elevado número de compuestos, se hace necesario usar una columna que tenga una longitud adecuada. Teniendo esto en cuenta, inicialmente se optó por una columna rellena de partículas de octadecilsilano de 5 μm de diámetro, con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Los cromatogramas obtenidos con esta columna, así como las condiciones cromatográficas en las que se realizaron se presentan en las *Figuras 2.2 y 2.3* y en las *Tablas 2.3 a la 2.6*, donde se indican el orden de elución y el tiempo de retención de los compuestos estudiados.

Sin embargo, como se puede comprobar en las *Figuras 2.2 y 2.3*, no se obtuvieron una buena separación de los picos cromatográficos, por lo que se optó por la adquisición de una columna más adecuada, que fuera más selectiva y sensible a la determinación de PAHs. La columna elegida fue la LichroCART 250-3 Lichrospher PAH, columna rellena de partículas de octadecilsilano modificadas para conseguir una alta resolución en la determinación de PAHs. La longitud de la columna es de 25 cm, el diámetro interno de 4,6 mm y el tamaño de partícula de 3 μm .

Los cromatogramas de una disolución de patrones obtenidos al utilizar esta columna tanto con detección UV-DAD como FL se presentan en las *Figuras 2.4 y 2.5*. En las *Tablas 2.7 a la 2.10* se indican las condiciones en las que fueron llevados a cabo los cromatogramas, así como el orden de elución y el tiempo de retención de los hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados.

Para evitar la influencia debida a los cambios de temperatura ambiente en el laboratorio, se termostató la columna a 28 °C.

La optimización de la composición de la fase móvil así como de los parámetros de detección se realizaron con la columna LichroCART 250-3 Lichrospher PAH.

16 EPA PAHs a una concentración de 5000ng/g

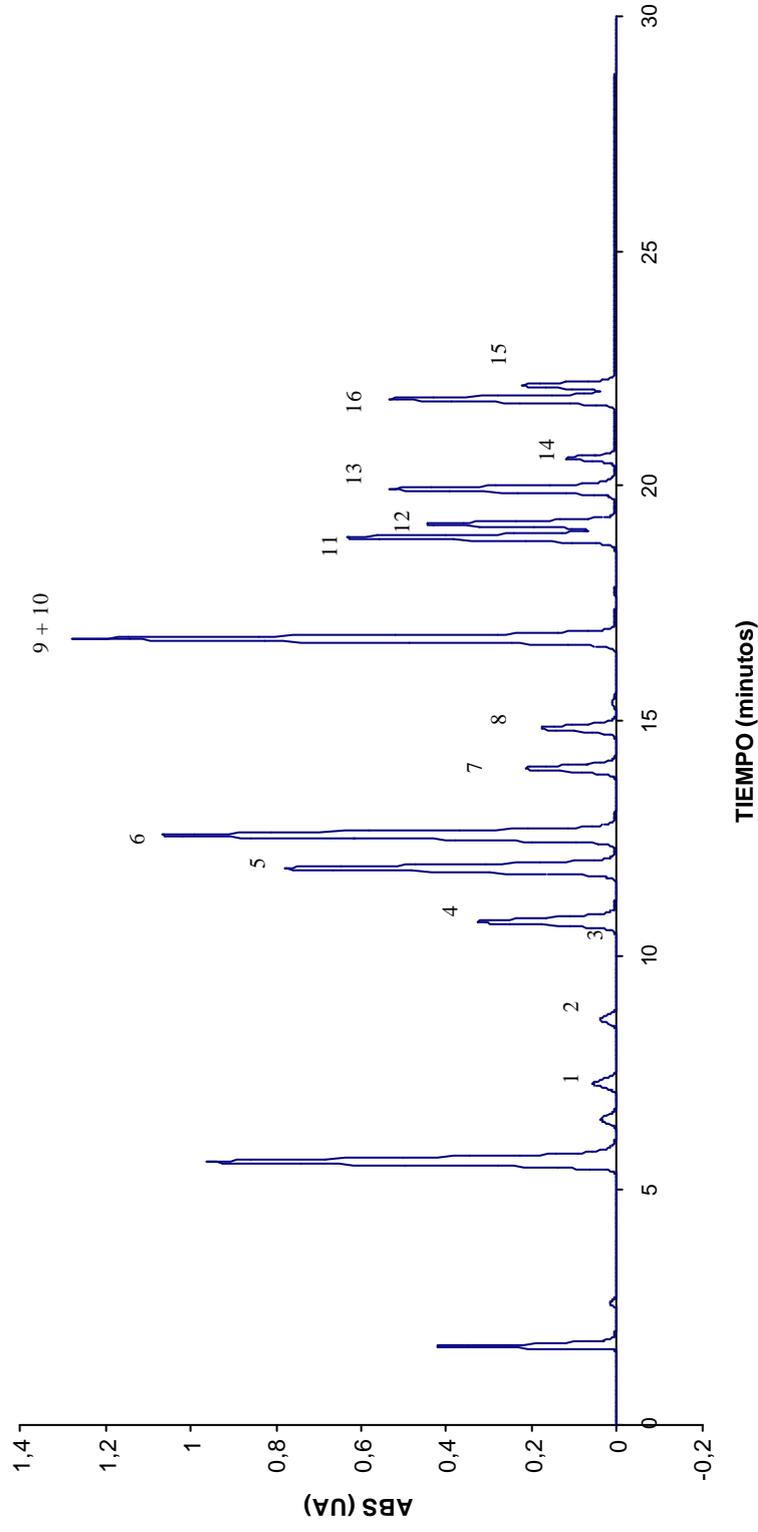


Figura 2.2. Cromatograma de una disolución estándar de los 16 EPA PAHs a una concentración de 50 mg/L obtenido con la columna de octadecilsilano de 5 μ m de diámetro, con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección UV-DAD

Tabla 2.3. Condiciones en las que se realizó el cromatograma de la figura 2.2

Tipo de columna	Longitud: 25 cm D.I. : 4,6 mm Relleno: octadecilsilano Tamaño de partícula : 5 µm		
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Agua	% Acetonitrilo
	0	40	60
	5	40	60
	20	0	100
	25	0	100
	35	50	50
Flujo	1,5 mL/min		
Detección	UV-DAD (254 nm)		

Tabla 2.4. Identificación de los picos del cromatograma de la figura 2.2

nº de pico	Tiempo de retención (min)	PAH
1	7,25	naftaleno
2	8,64	acenaftileno
3	10,21	acenafteno
4	10,72	fluoreno
5	11,84	fenantreno
6	12,56	antraceno
7	13,97	fluoranteno
8	14,85	pireno
9 + 10	16,75	benzo[a]antraceno + criseno
11	18,91	benzo[b]fluoranteno
12	19,20	benzo[k]fluoranteno
13	19,95	benzo[a]pireno
14	20,59	dibenzo[a,h]antraceno
16	21,87	indeno[1,2,3-cd]pireno
15	22,16	benzo[g,h,i]perileno

15 EPA PAHs fluorescentes en una disolución estándar de concentración de 10000 ng/g

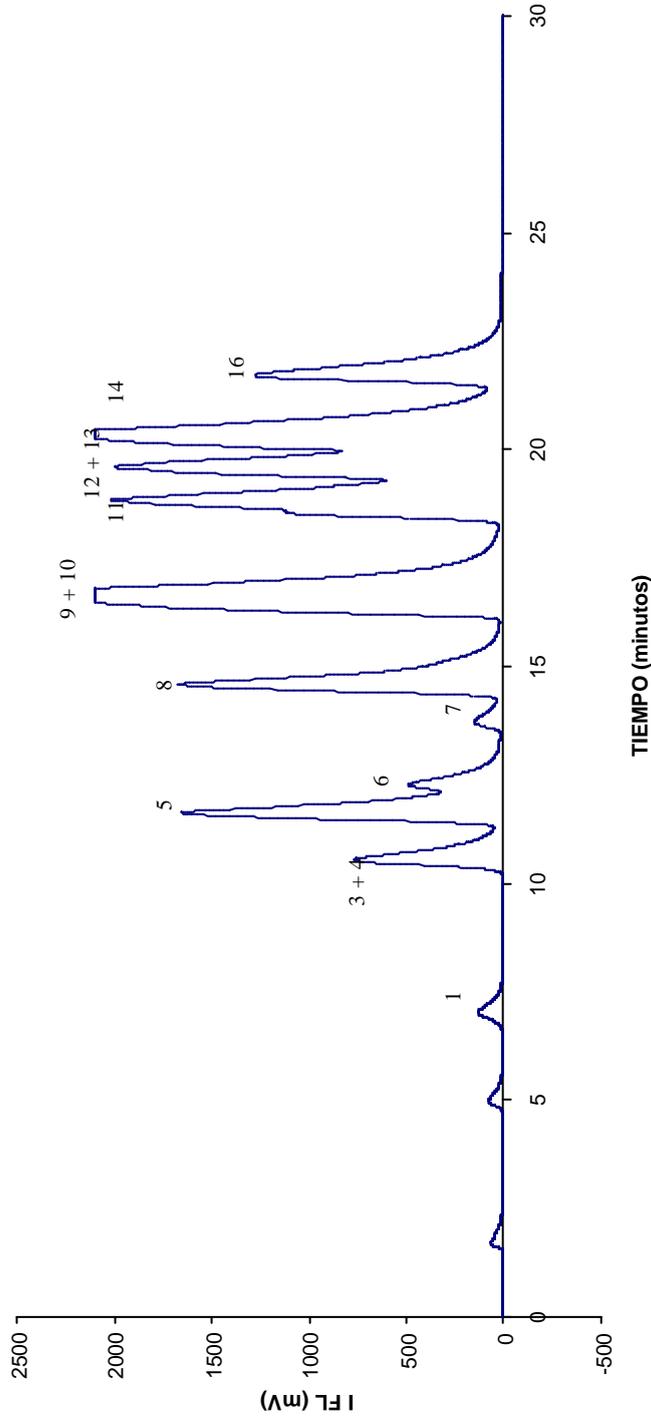


Figura 2.3. Cromatograma de una disolución estándar de los 15 EPA PAHs fluorescentes a una concentración de 5 mg/L obtenido con la columna de octadecilsilano de 5 μm de diámetro, con una longitud de 25 cm y un diámetro interno de 4,6 mm. Detección FL

Tabla 2.5. Condiciones en las que se realizó el cromatograma de la figura 2.3

Tipo de columna	Longitud: 25 cm D.I. : 4,6 mm Relleno: octadecilsilano Tamaño de partícula : 5 µm		
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Agua	% Acetonitrilo
	0	40	60
	5	40	60
	20	0	100
	25	0	100
	35	50	50
Flujo	1,5 mL/min		
Detección	FL ?excitación: 280 nm ?emisión: 389 nm		

Tabla 2.6. Identificación de los picos del cromatograma de la figura 2.2

n° de pico	Tiempo de retención (min)	PAH
1	7,01	naftaleno
3 + 4	10,54	acenafteno + fluoreno
5	11,62	fenantreno
6	12,27	antraceno
7	13,71	fluoranteno
8	14,57	pireno
9 + 10	16,79	benzo[a]antraceno + criseno
11	18,83	benzo[b]fluoranteno
12 + 13	19,59	benzo[k]fluoranteno + benzo[a]pireno
14	20,44	dibenzo[a,h]antraceno
16	21,71	indeno[1,2,3-cd]pireno

16 EPA PAHs en una disolución estándar de concentración 10000 ng/mL

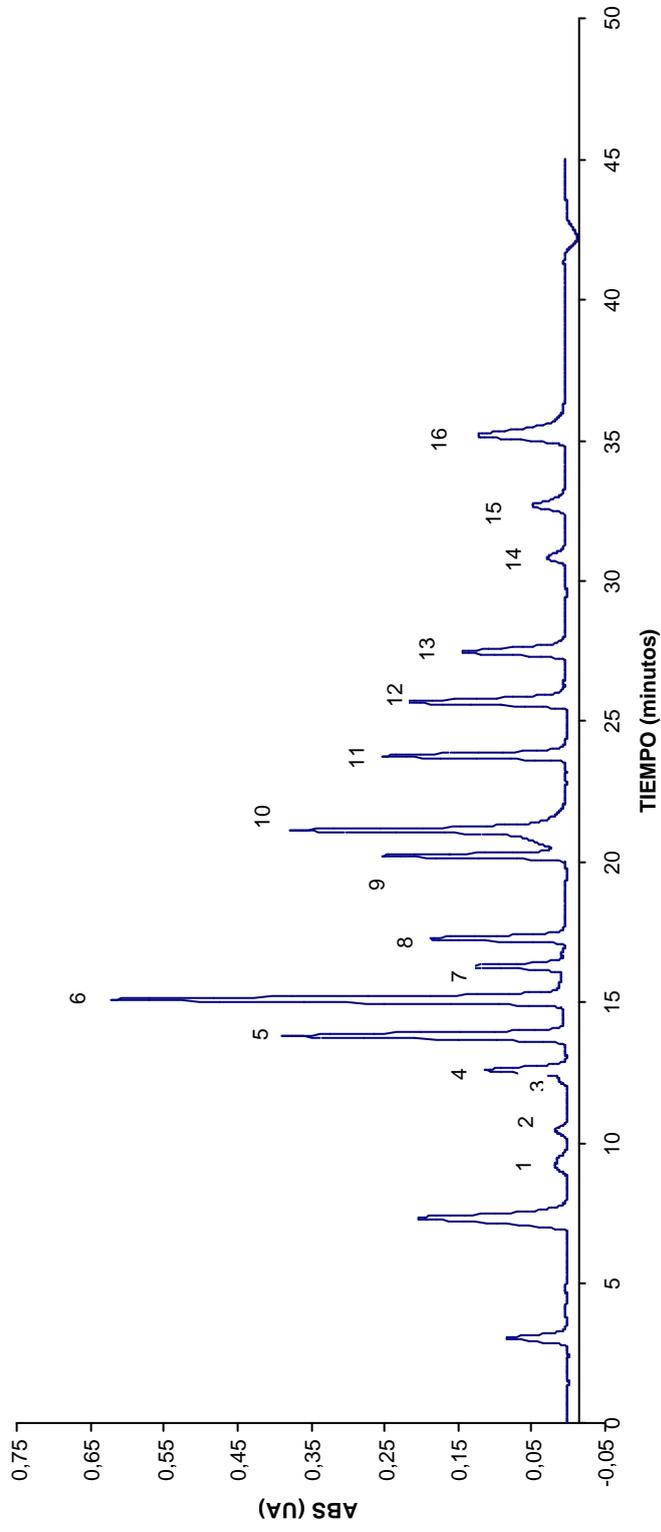


Figura 2.4. Cromatograma de una disolución estándar de los 16 EPA PAHs a una concentración de 10000 ng/mL obtenido con la columna LichroCART 250-3 Lichrospher PAH. Detección UV-DAD

Tabla 2.7. Condiciones en las que se realizó el cromatograma de la figura 2.4

Tipo de columna	Longitud: 25 cm D.I. : 4,6 mm Relleno: octadecilsilano modificado Tamaño de partícula : 3 µm		
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Agua	% Acetonitrilo
	0	40	60
	3	40	60
	15	0	100
	35	0	100
	37	40	60
	50	40	60
Flujo	0,5 mL/min		
Detección	UV-DAD (254 nm)		

Tabla 2.8. Identificación de los picos del cromatograma de la figura 2.4

nº de pico	Tiempo de retención (min)	PAH
1	9,17	naftaleno
2	10,45	acenaftileno
3	12,24	acenafteno
4	12,61	fluoreno
5	13,81	fenantreno
6	15,09	antraceno
7	16,29	fluoranteno
8	17,28	pireno
9	20,21	benzo[a]antraceno
10	21,12	criseno
11	23,79	benzo[b]fluoranteno
12	25,71	benzo[k]fluoranteno
13	27,49	benzo[a]pireno
14	30,83	dibenzo[a,h]antraceno
15	32,69	benzo[g,h,i]perileno
16	35,20	indeno[1,2,3-cd]pireno

15 EPA PAHs fluorescentes en una disolución estándar de concentración 100 ng/mL

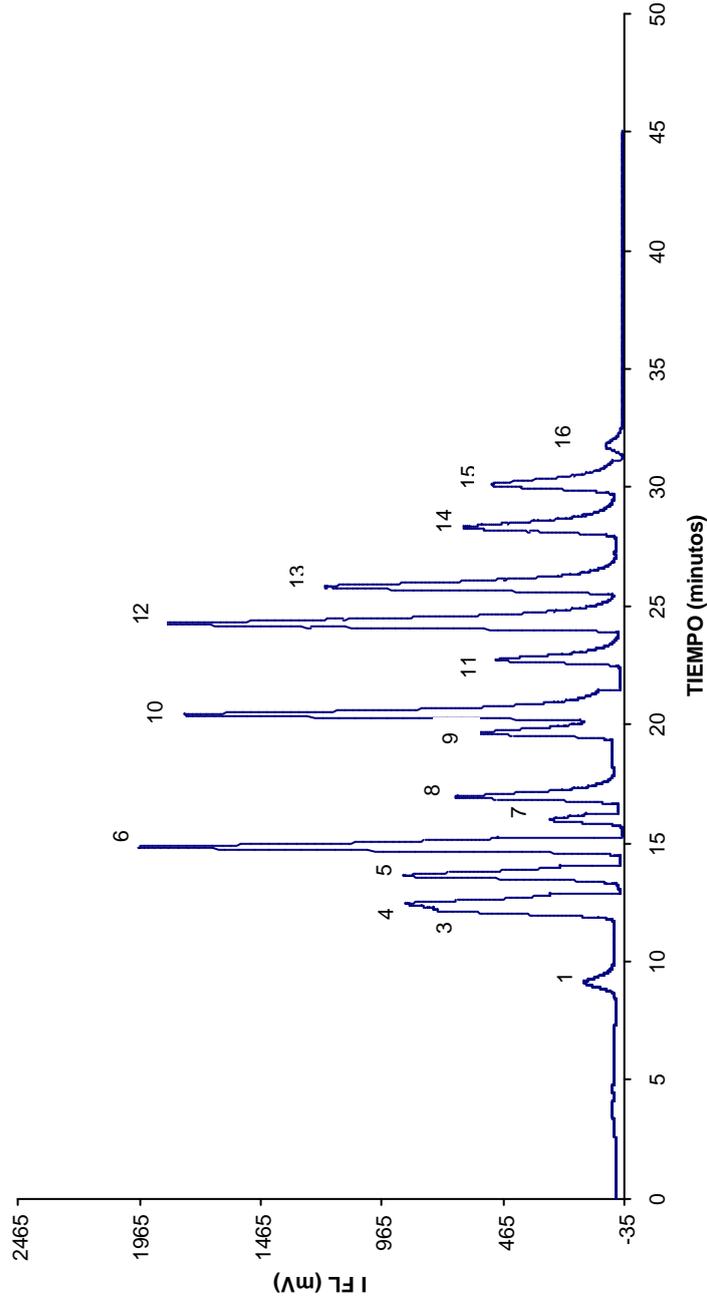


Figura 2.5. Cromatograma de una disolución estándar de los 15 EPA PAHs fluorescentes a una concentración de 100 ng/mL obtenido con la columna LichroCART 250-3 Lichrospher PAH. Detección FL

Tabla 2.9. Condiciones en las que se realizó el cromatograma de la figura 2.5

Tipo de columna	Longitud: 25 cm D.I. : 4,6 mm Relleno: octadecilsilano modificado Tamaño de partícula : 3 µm		
Composición de la fase móvil	Tiempo (min)	% Agua	% Acetonitrilo
	0	40	60
	3	40	60
	15	0	100
	35	0	100
	37	40	60
	50	40	60
Flujo	0,5 mL/min		
Detección	FL		
	λ _{ex} (nm)	λ _{em} (nm)	PAHs medidos
	280	330	naftaleno acenafteno fluoreno
	246	370	fenantreno
	250	406	antraceno
	280	450	fluoranteno
	270	390	pireno
	265	380	benzo[a]antraceno criseno
	290	430	benzo[b]fluoranteno benzo[k]fluoranteno benzo[a]pireno
	290	410	dibenzo[a,h]antraceno benzo[g,h,i]perileno
300	500	indeno[1,2,3-cd]pireno	

Tabla 2.10. Identificación de los picos del cromatograma de la figura 2.4

nº de pico	Tiempo de retención (min)	PAH
1	9,11	naftaleno
2		acenaftileno
3	12,21	acenafteno
4	12,43	fluoreno
5	13,63	fenantreno
6	14,83	antraceno
7	15,99	fluoranteno
8	16,95	pireno
9	19,65	benzo[a]antraceno
10	20,42	criseno
11	22,73	benzo[b]fluoranteno
12	24,25	benzo[k]fluoranteno
13	25,81	benzo[a]pireno
14	28,31	dibenzo[a,h]antraceno
15	30,12	benzo[g,h,i]perileno
16	31,73	indeno[1,2,3-cd]pireno

- Optimización de la composición de la fase móvil

Para optimizar la composición de la fase móvil se han tenido en cuenta las recomendaciones bibliográficas sobre el uso de mezclas acetonitrilo/agua. Debido a que es necesario conseguir una adecuada resolución de los 16 PAHs que se analizan, se han estudiado varios gradientes de composición de la fase móvil. En todos los casos se comienza con un porcentaje elevado de agua para terminar con una fase móvil compuesta exclusivamente por el disolvente menos polar (acetonitrilo).

Durante la primera parte del gradiente, en la que hay un porcentaje elevado de agua, la polaridad de la fase móvil es alta. De esta manera se consigue eluir, sin que solapen con los analitos, posibles interferentes que tengan una elevada polaridad.

En primer lugar se eluye el naftaleno y en último el indeno[1,2,3-cd]pireno. El resto de los compuestos estudiados se eluye en orden creciente de pesos moleculares, esto se puede relacionar con un aumento del carácter apolar de los mismos.

Las mejores resoluciones se obtienen con el gradiente que se presenta en la *Tabla 2.11*. El flujo fue, durante todo el tiempo de inyección, de 0,5 mL/min. El gradiente que se presenta fue el utilizado tanto con detección UV-DAD como con FL.

Tabla 2.11. Composición de la fase móvil empleada para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos

Tiempo (min)	% Agua	% Acetonitrilo	Flujo (mL/min)
0	40	60	0,5
3	40	60	0,5
15	0	100	0,5
35	0	100	0,5
37	40	60	0,5
50	40	60	0,5

- Optimización de la detección

Debido a las propiedades fluorescentes de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, el uso del detector de fluorescencia resulta muy adecuado. No obstante, también puede utilizarse con buenos resultados un detector de absorción UV. En el presente trabajo se han usado tanto un detector ultravioleta con fila de diodos (UV-DAD) como un detector de fluorescencia programable (FL). El acenaftileno, al no ser fluorescente, sólo podrá ser detectado mediante el uso del detector UV-DAD.

Con el detector UV-DAD hemos podido correlacionar cada pico con el espectro ultravioleta de cada compuesto (*Figuras 2.6 a 2.21*). El cromatograma lo hemos monotorizado a 254 nm por ser la longitud de onda a la que se observa una mejor absorbancia en el conjunto de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados.

Con el detector de fluorescencia programable irradiamos la muestra a la longitud de onda de máxima excitación del analito que llega al detector en cada momento, midiendo a la longitud de onda de máxima emisión del mismo. De esta forma se consigue un notable aumento de la sensibilidad en la detección. En la *Tabla 2.12* se indican los valores de las longitudes de onda de máxima excitación y emisión, así como los PAHs que se miden a esas longitudes de onda. Cuando los PAHs se eluyen demasiado cerca unos de otros, es necesario elegir una longitud de onda de excitación y emisión válida para varios de estos compuestos.

Tabla 2.12. Longitudes de onda de excitación y emisión usadas en la determinación de PAHs por fluorescencia

λ excitación (nm)	λ emisión (nm)	PAHs medidos
280	330	naftaleno acenafteno fluoreno
246	370	fenantreno
250	406	antraceno
280	450	fluoranteno
270	390	pireno
265	380	benzo[a]antraceno criseno
290	430	benzo[b]fluoranteno benzo[k]fluoranteno benzo[a]pireno
290	410	dibenzo[a,h]antraceno benzo[g,h,i]perileno
300	500	indeno[1,2,3-cd]pireno

Figura 2.6. Espectro UV del naftaleno

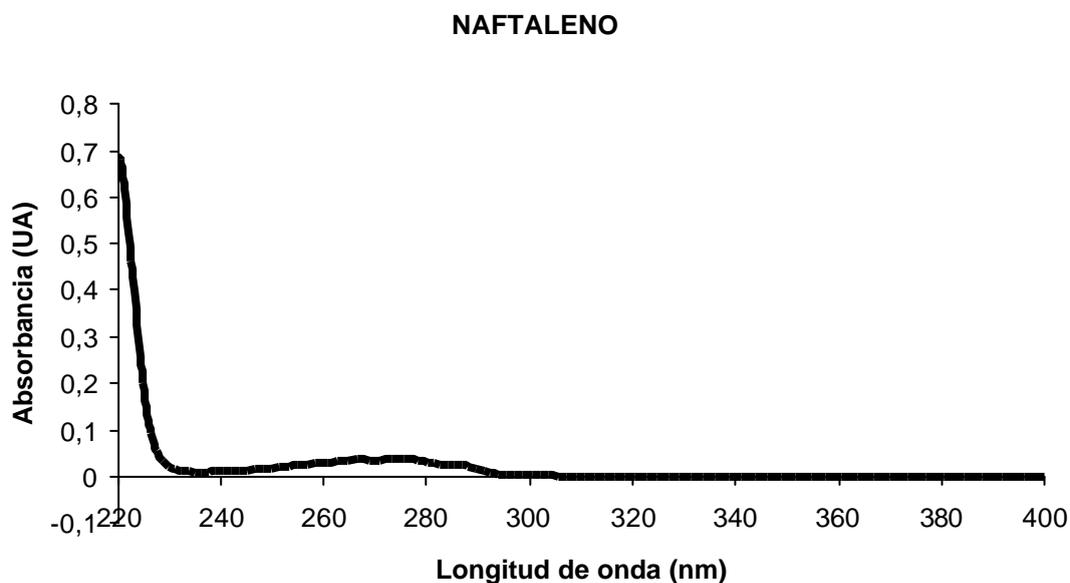


Figura 2.7. Espectro UV del acenaftileno

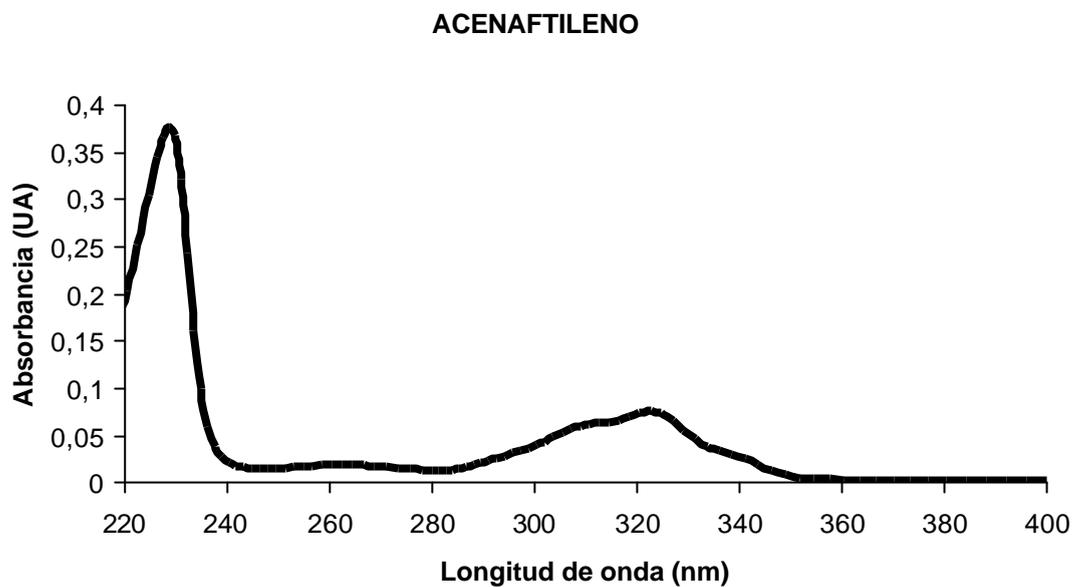


Figura 2.8. Espectro UV del acenafteno

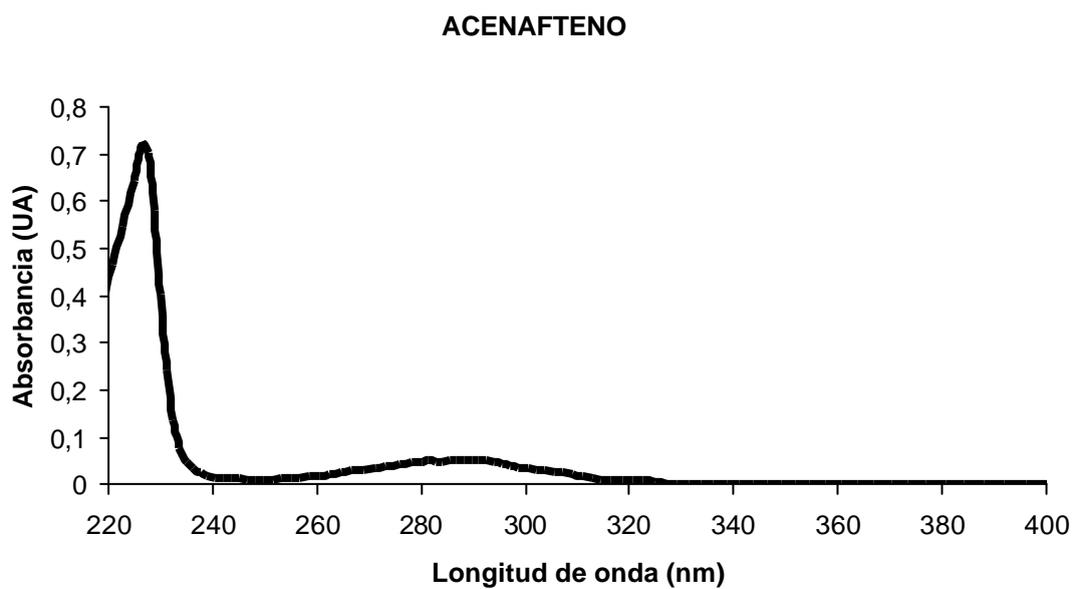


Figura 2.9. Espectro UV del fluoreno

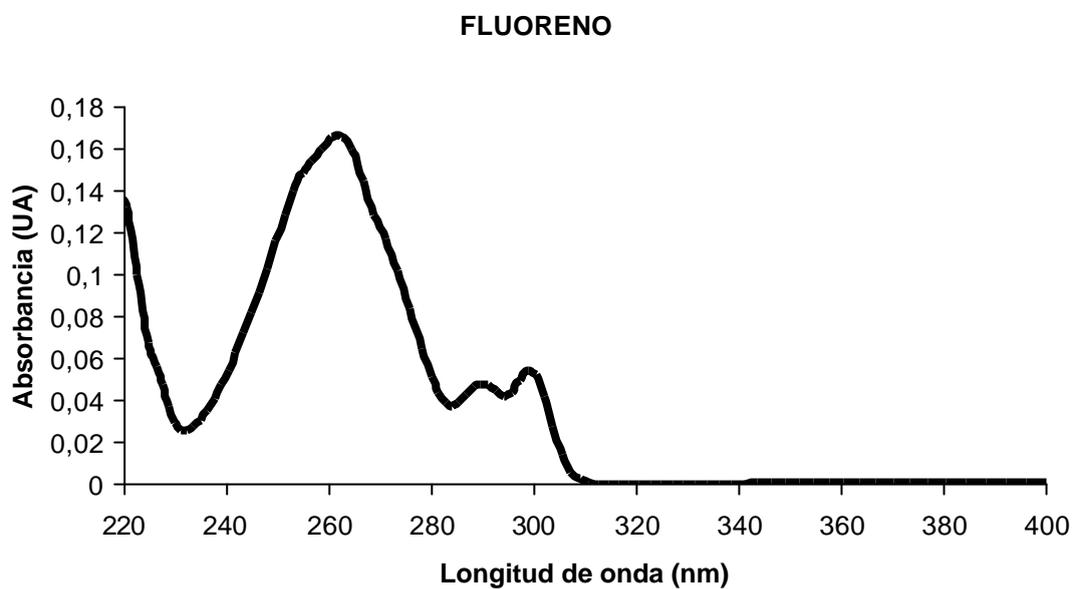


Figura 2.10. Espectro UV del fenantreno

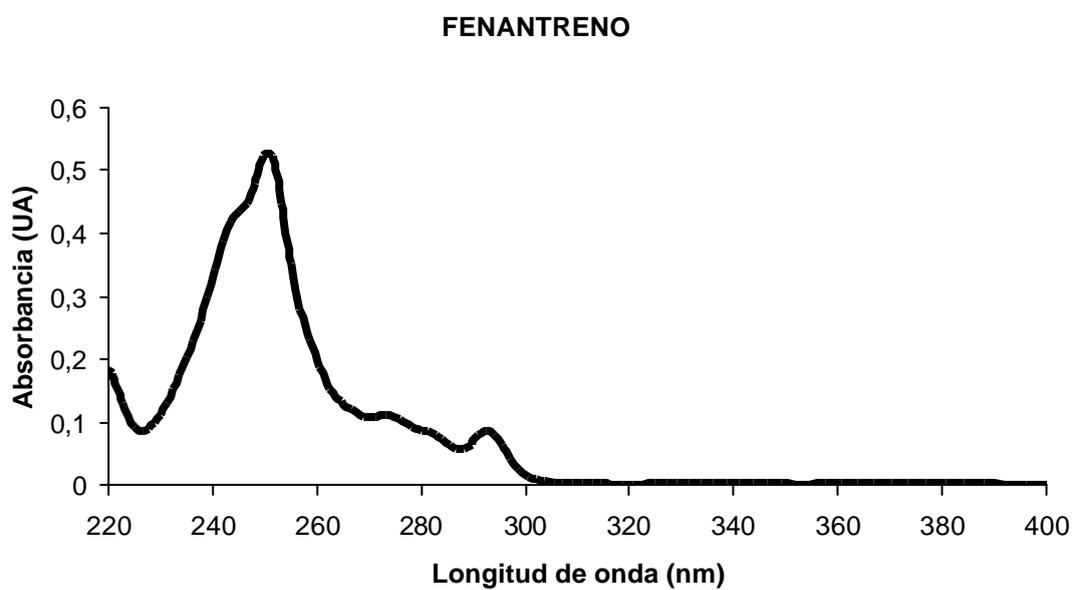


Figura 2.11. Espectro UV del antraceno

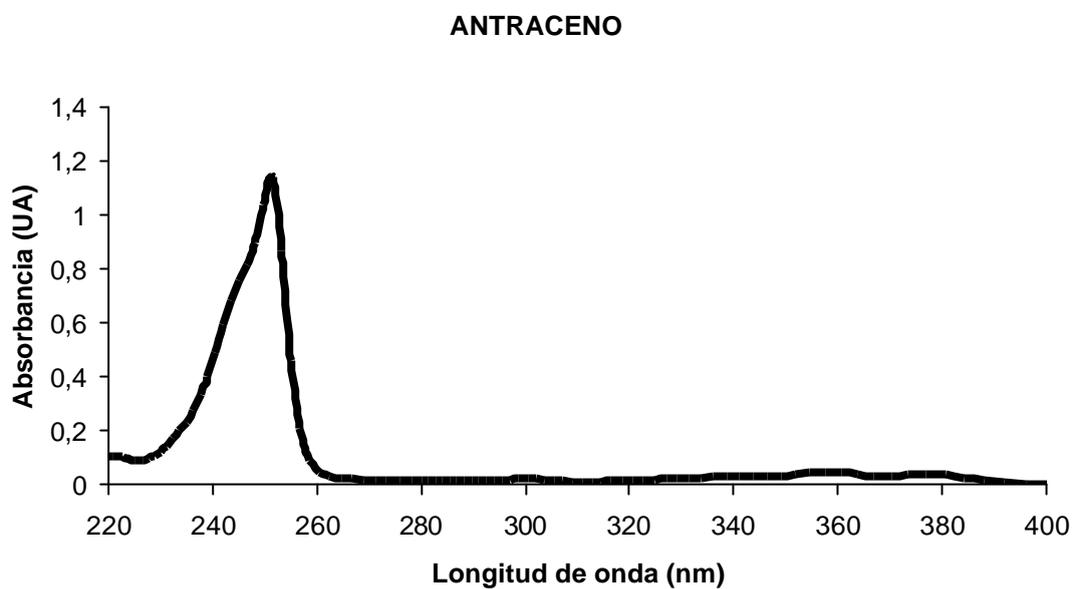


Figura 2.12. Espectro UV del fluoranteno

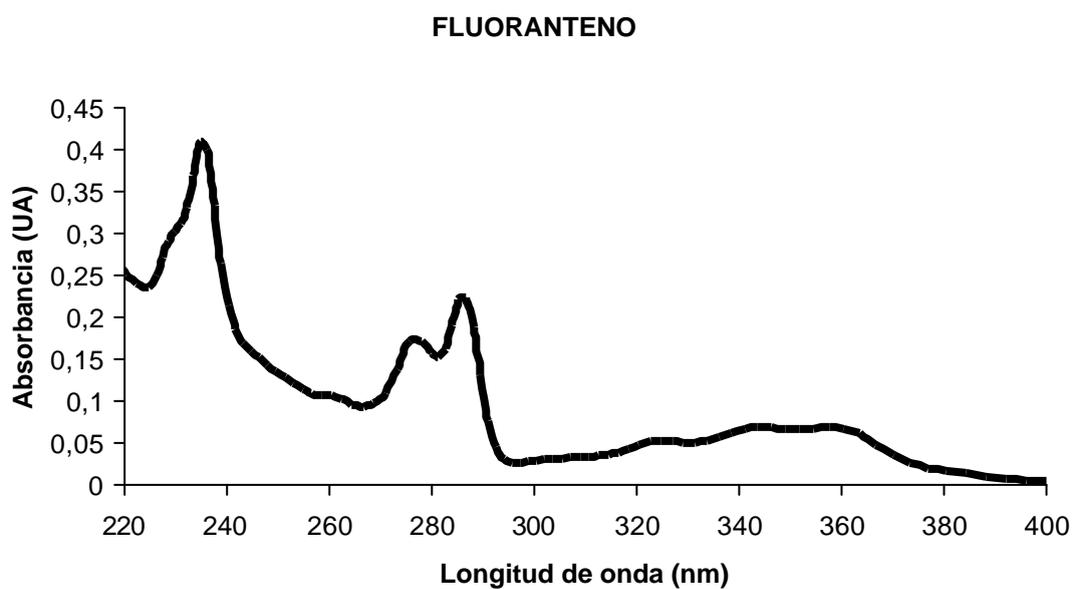


Figura 2.13. Espectro UV del pireno

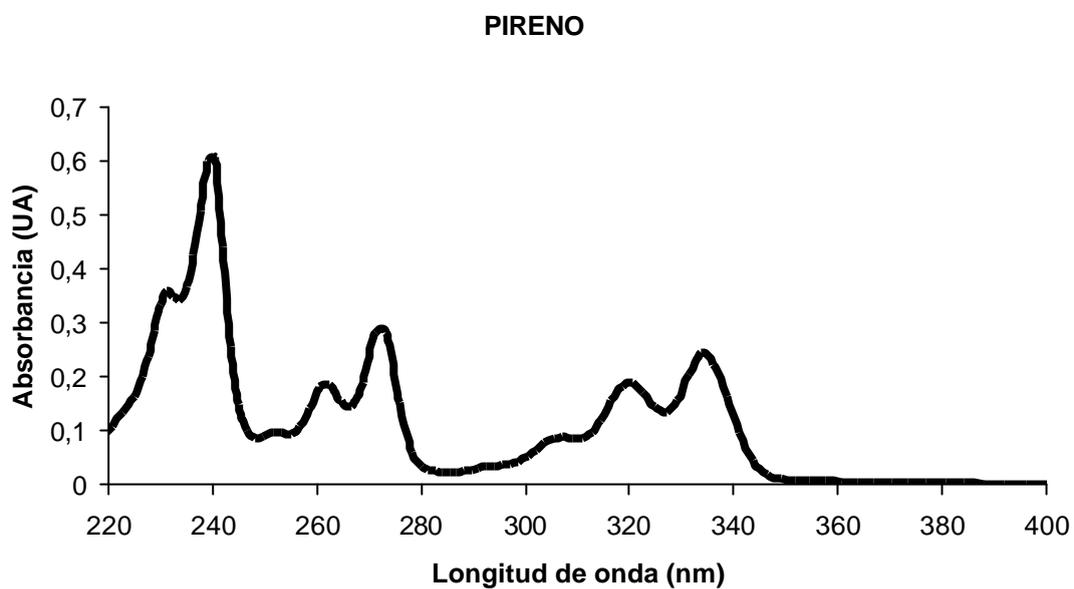


Figura 2.14. Espectro UV del benzo[a]antraceno

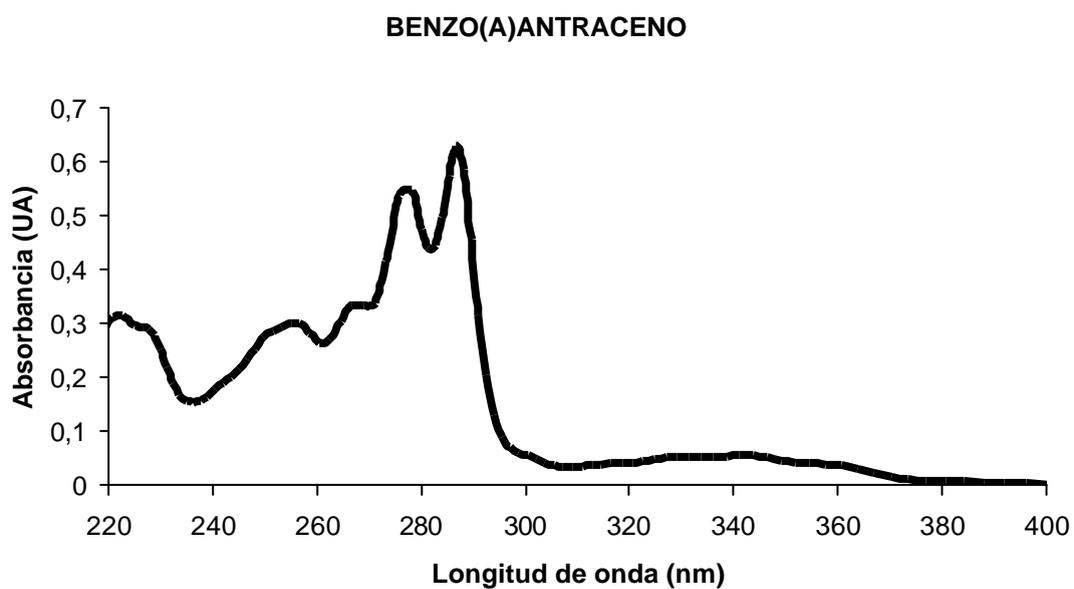


Figura 2.15. Espectro UV del criseno

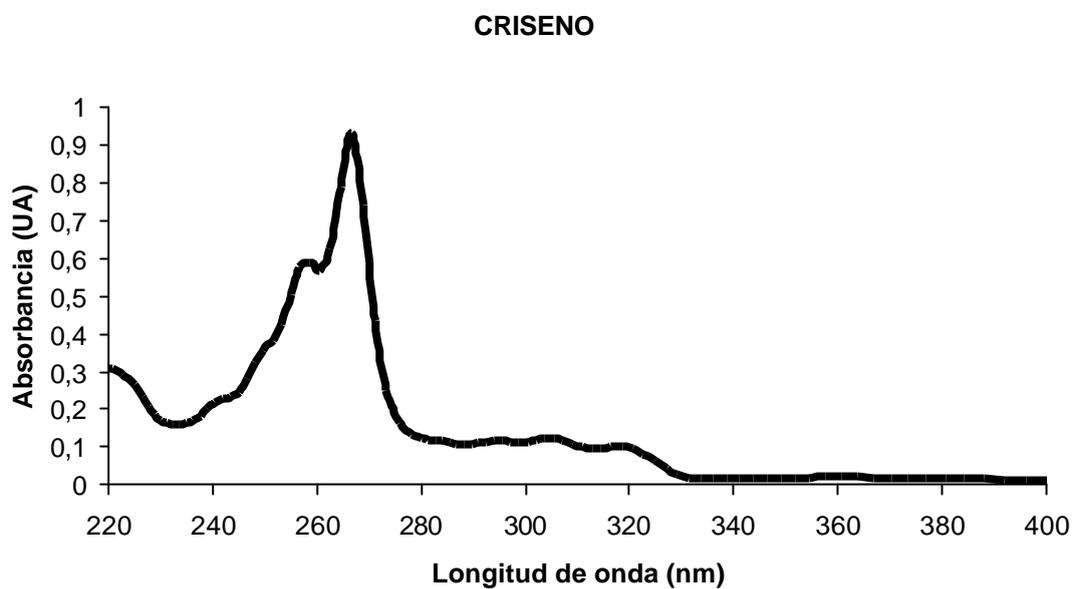


Figura 2.16. Espectro UV del benzo[b]fluoranteno

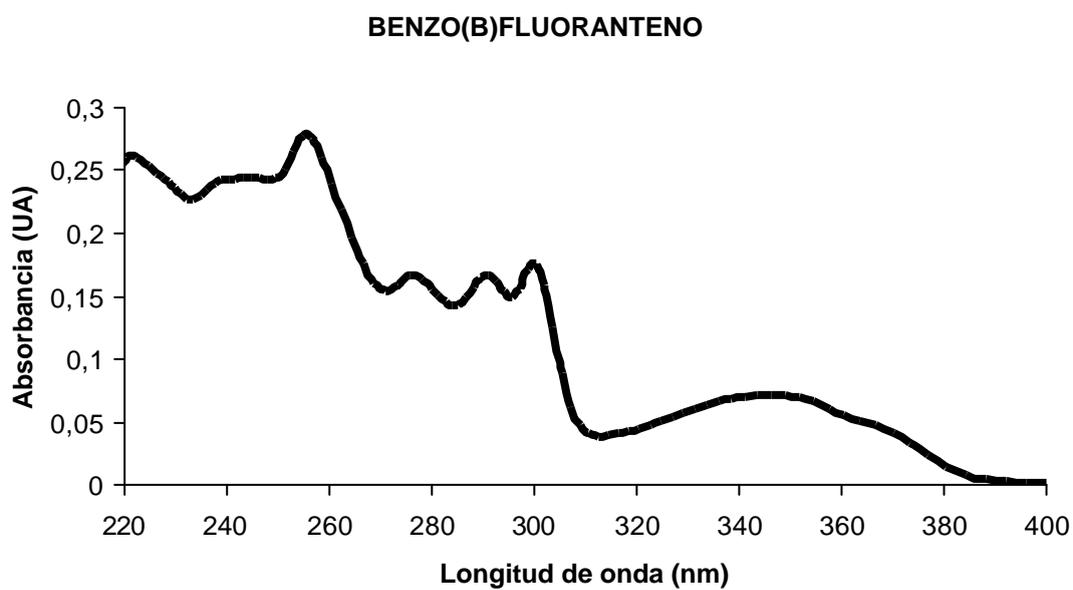


Figura 2.17. Espectro UV del benzo[k]fluoranteno

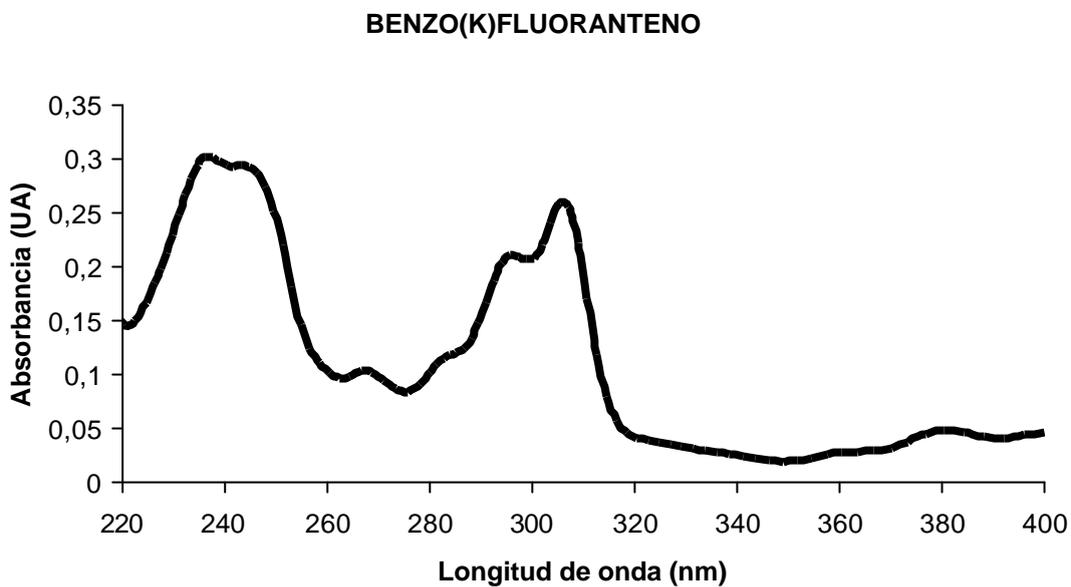


Figura 2.18. Espectro UV del benzo[a]pireno

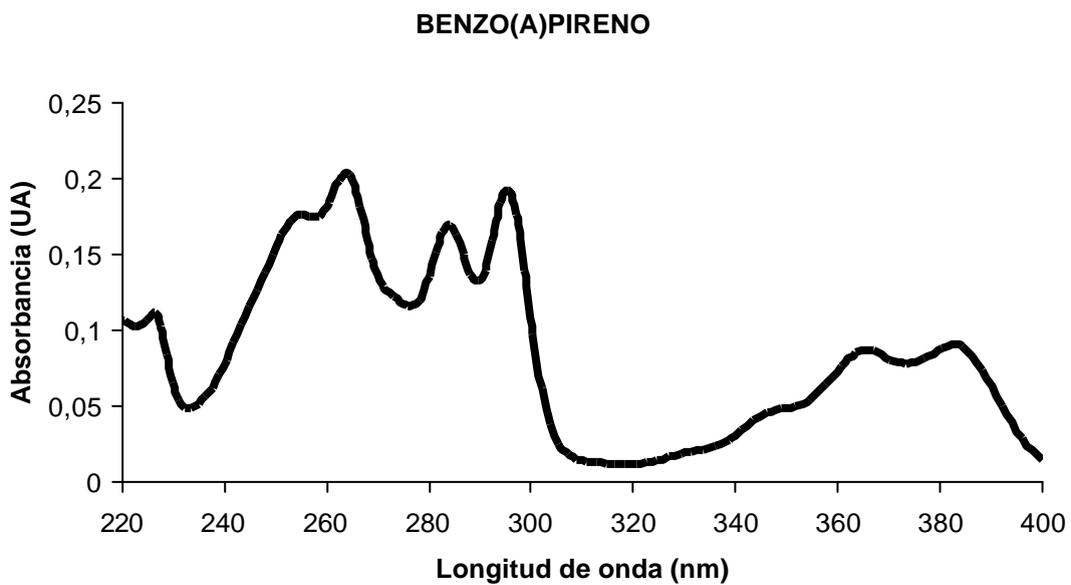


Figura 2.19. Espectro UV del dibenzo[a,h]antraceno

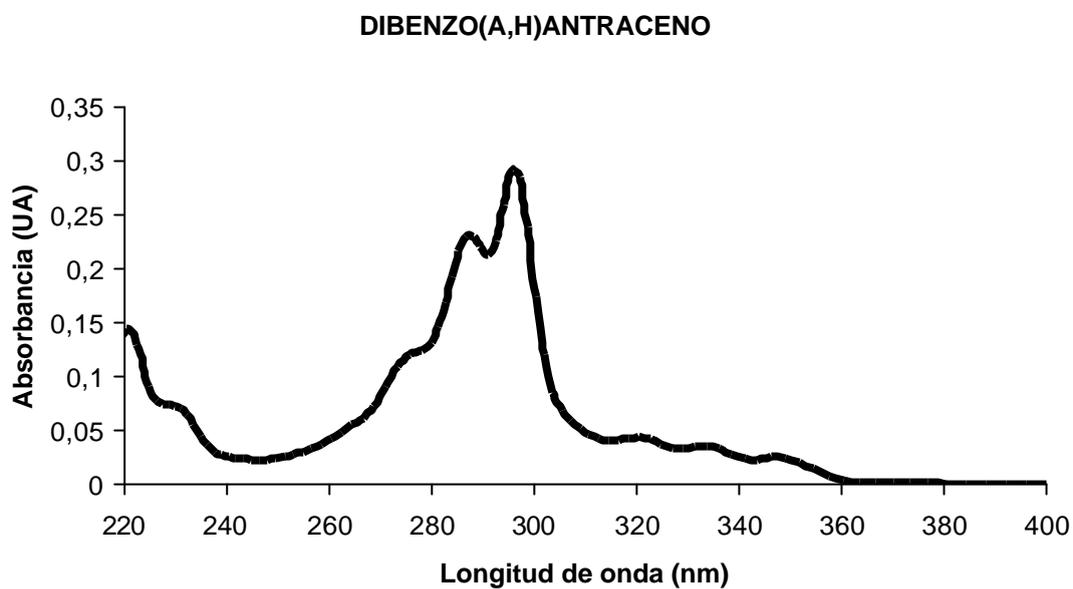


Figura 2.20. Espectro UV del benzo[g,h,i]perileno

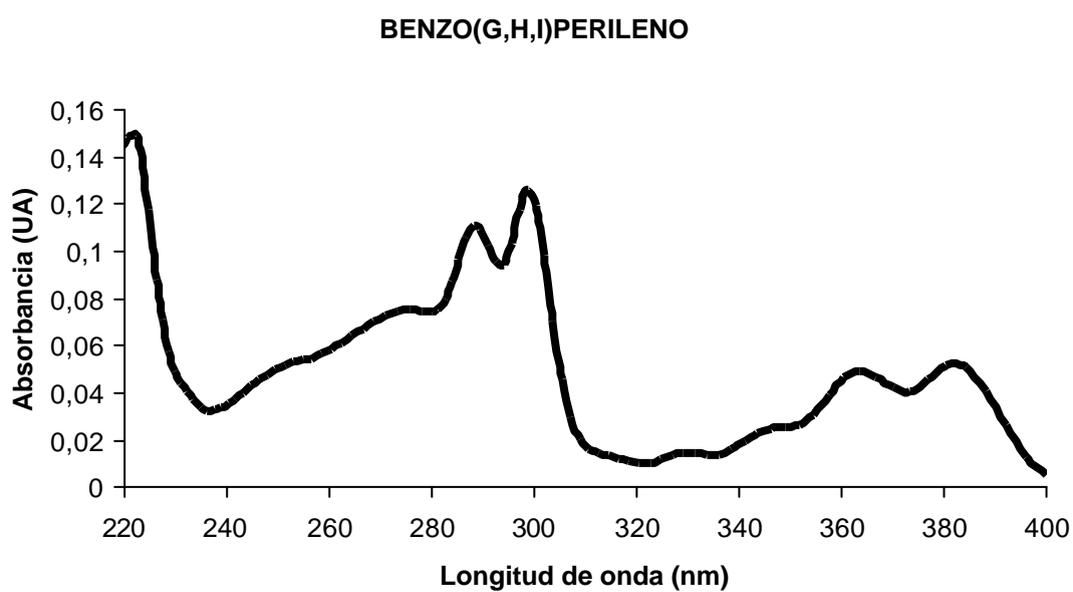
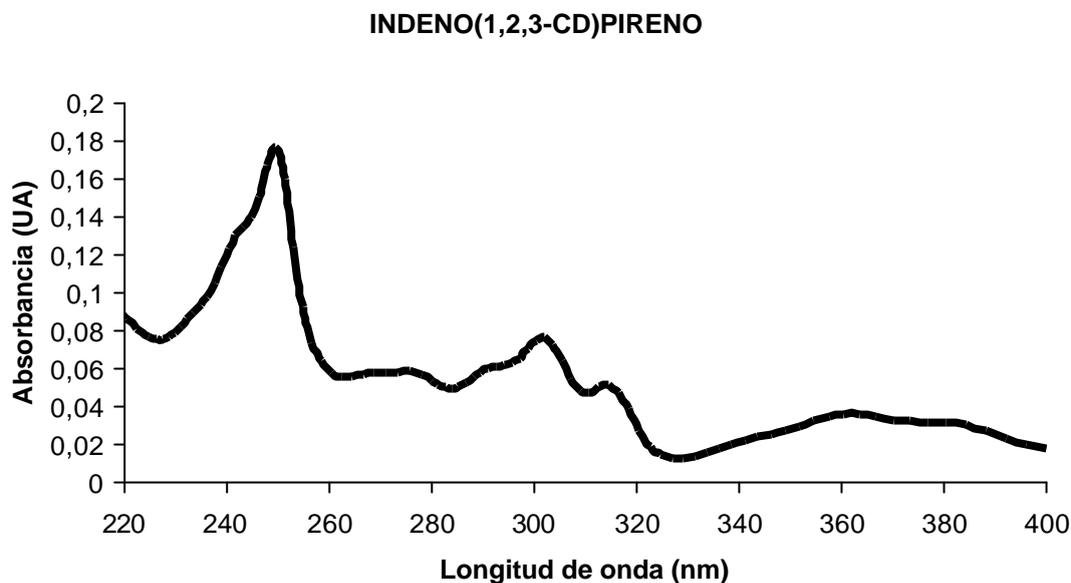


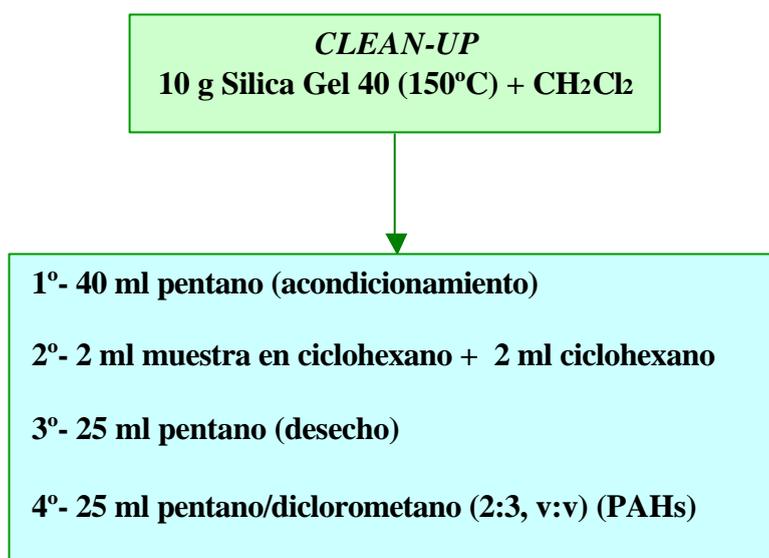
Figura 2.21. Espectro UV del indeno[1,2,3-cd]pireno



5.2 Limpieza de la muestra

Se procedió según se indica en el apartado 3.2 (Figura 2.22). En este procedimiento se siguen las recomendaciones del método 3630C de la US EPA⁴.

Figura 2.22. Clean-up de la muestra



5.3 Extracción

Se optimizaron 3 parámetros de extracción: potencia de microondas, volumen de extractante y tiempo de extracción.

Para realizar esta optimización de la metodología analítica propuesta, se siguió un procedimiento en el que se fijaron dos parámetros de extracción variándose el restante. Así se pudieron elegir las condiciones óptimas para cada uno de los parámetros.

La optimización se realizó mediante el uso de lodos secos y tamizados a través de un tamiz con una luz de malla de 1 mm, procedentes de la estación depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera (Cádiz).

Tanto la cantidad de lodo utilizado para cada extracción (0,5000 g) como la naturaleza de la mezcla extractante (n-hexano/acetona 1:1, v:v) se mantuvieron fijos en todos los experimentos realizados. No se realizó clean-up de las muestras y la determinación de los PAHs se realizó mediante HPLC-FL.

- Optimización de la potencia de radiación

El primer parámetro en optimizar fue la potencia de radiación microondas. Las muestras se extrajeron a potencias que van desde 50 a 400 W. El volumen de mezcla extractante n-hexano/acetona (1:1) se fijó en 20 mL y el tiempo de extracción en 10 minutos.

La mayoría de los compuestos presentaron extracciones máximas a 150 W, luego es esa potencia la que elegimos como potencia de extracción.

- Optimización del volumen de extractante

El segundo parámetro en optimizar fue el volumen de disolvente necesario para la extracción. Los volúmenes que se emplearon variaron entre 5 y 40 mL. El tiempo de extracción fue de 10 minutos y la potencia de extracción de 150 W.

Todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos encontrados en el lodo presentaron extracciones máximas con 20 ml de mezcla extractante.

- Optimización del tiempo de extracción

El último parámetro en optimizar fue el tiempo de extracción. Para ello se variaron los tiempos entre 0,5 y 30 minutos. El volumen de extractante se fijó en 20 mL y la potencia de extracción en 150 W.

Todos los PAHs estudiados tuvieron extracciones máximas a 2 minutos.

- Resultados obtenidos en la optimización del proceso de extracción

Para asegurarnos que los parámetros elegidos son los correctos se volvió a realizar un ensayo en el que se varió la potencia de radiación entre 50 W y 400 W, manteniéndose fijo el tiempo de extracción en 2 minutos y el volumen de extractante en 20 mL. De nuevo, se obtuvieron los mejores resultados, es decir, la mayoría de los PAHs se extrajeron en mayor proporción, al utilizar una potencia de 150 W.

También se realizó otro ensayo en el que se varió el volumen de extractante manteniéndose fija la potencia de radiación (150 W) y el tiempo de extracción (2 minutos). Los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentes en el lodo volvieron a tener extracciones máximas cuando el volumen de mezcla extractante empleada fue de 20 mL.

En la *Figura 2.23* se presenta la optimización de la potencia de radiación manteniendo fijo el volumen de extractante en 20 mL y el tiempo de extracción en 2 minutos.

En la *Figura 2.24* se presenta la optimización del volumen de extractante manteniendo fija la potencia de radiación en 150 W y el tiempo de extracción en 2 minutos.

En la *Figura 2.25* se presenta la optimización del tiempo de extracción manteniendo fija la potencia de radiación en 150 W y el volumen de extractante en 20 mL.

Las pérdidas de hidrocarburos aromáticos policíclicos observadas cuando se aumentó la potencia de la radiación o el tiempo de extracción, pueden relacionarse con una degradación térmica de estos compuestos debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en el interior de los reactores donde se lleva a cabo la extracción^{5, 6}. Por otro lado, las disminuciones en la concentración de PAHs observadas al aumentar el volumen de extractante, pueden relacionarse con pérdidas asociadas a la volatilización de estos compuestos en el paso de evaporación de la muestra, ya que se necesita un mayor tratamiento de ésta^{5, 7}.

ESTUDIO DE LA POTENCIA DE RADIACIÓN MICROONDAS

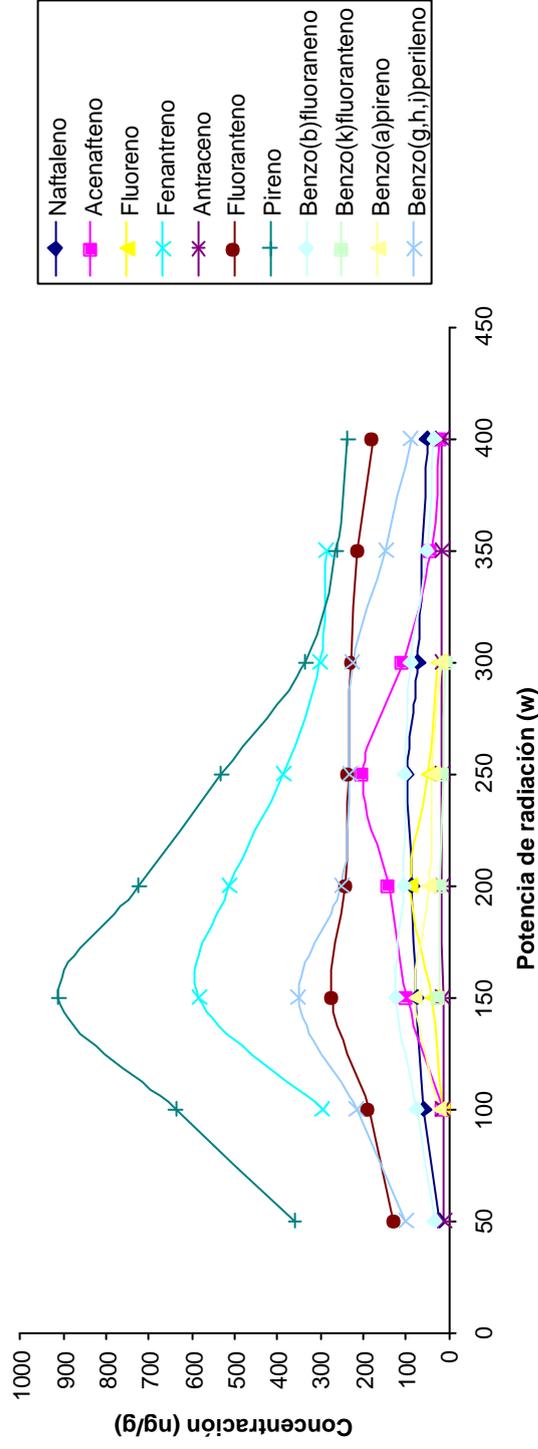


Figura 2.23. Optimización de la potencia de extracción ($V = 20 \text{ mL}$; $t = 2 \text{ minutos}$)

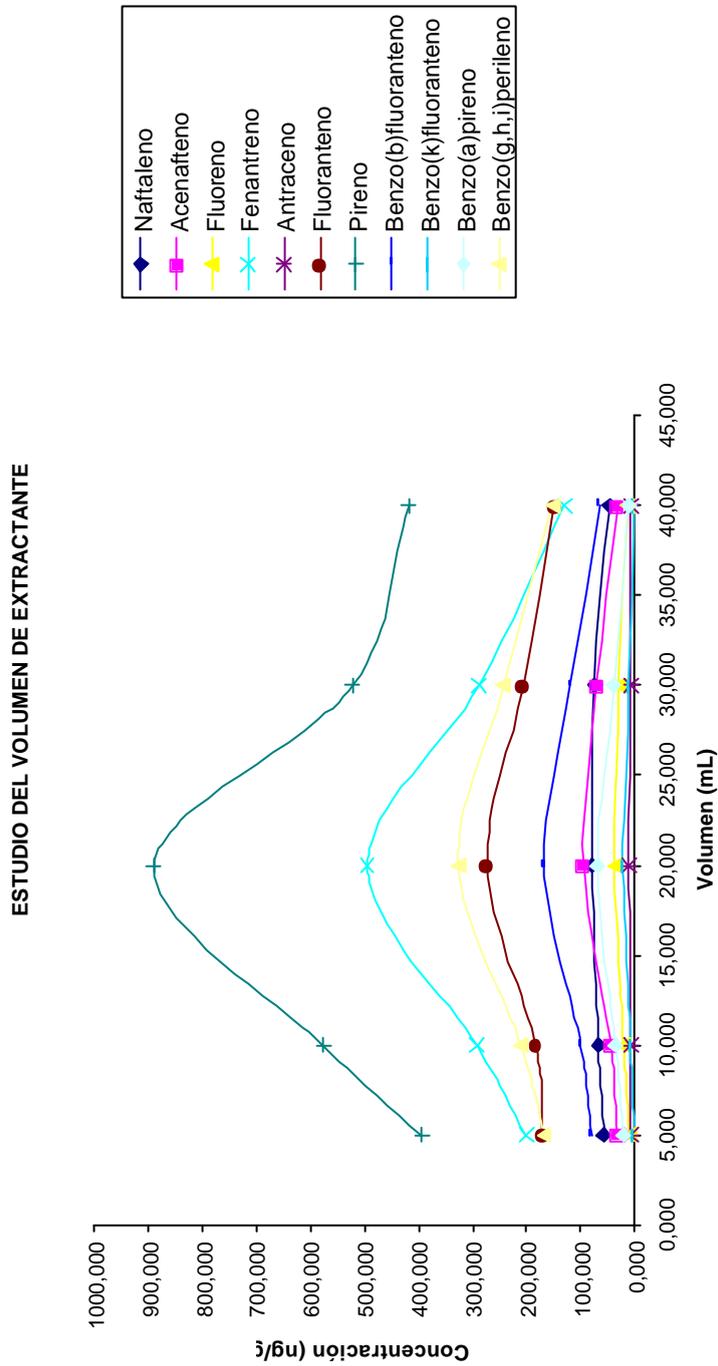


Figura 2.24. Optimización del volumen de extracción ($P = 150 \text{ W}$; $t = 2 \text{ minutos}$)

ESTUDIO DEL TIEMPO DE EXTRACCIÓN

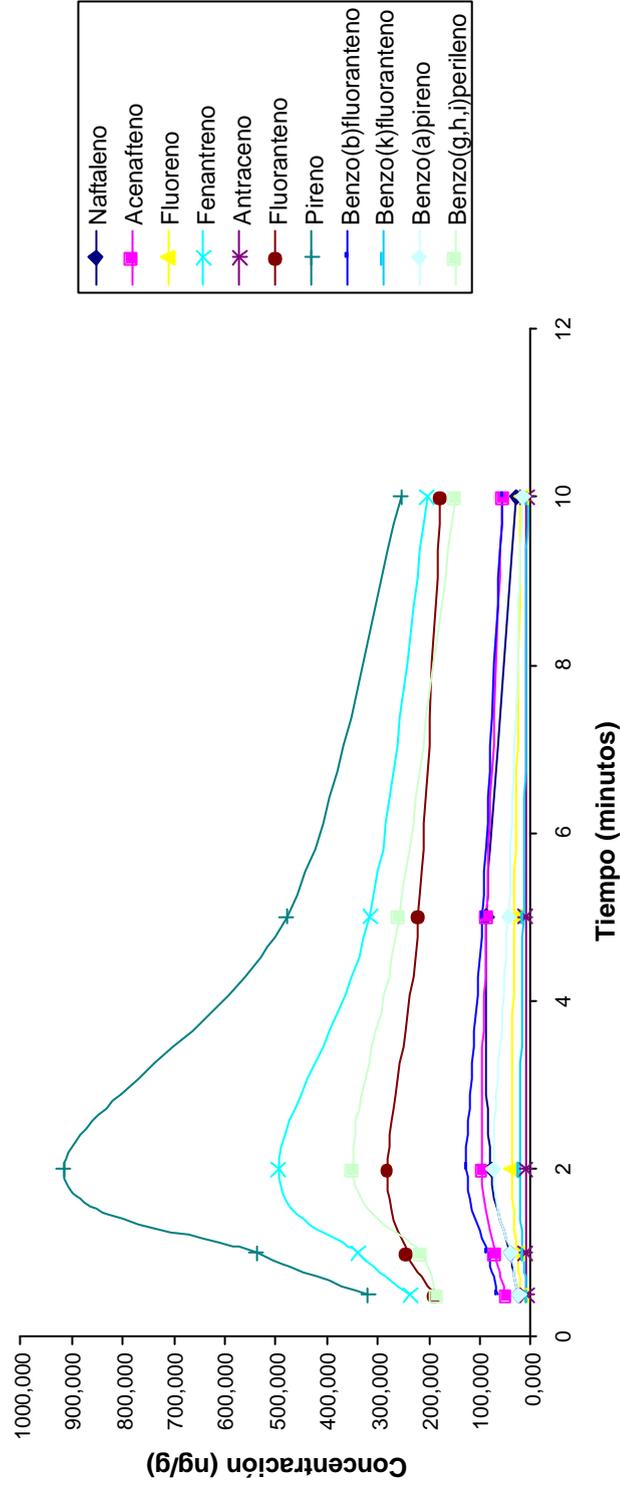


Figura 2.25. Optimización del tiempo de extracción ($P = 150 \text{ W}$; $V = 20 \text{ mL}$)

6. METODOLOGÍA ANALÍTICA PROPUESTA

Como resultado de la optimización de la extracción y determinación del método de análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de depuradoras de aguas residuales, la nueva metodología propuesta se presenta a continuación y en la *Figura 2.26*. El paso de *clean-up* de la muestra no se realizó ya que, como veremos en el apartado dedicado a la validación del método con el material de referencia CRM 088, éste no produce mejoras en los cromatogramas de las muestras, de acuerdo con la bibliografía^{8,9}.

- Tratamiento de la muestra:

Tras la realización del programa de toma de muestras, éstas fueron secadas en estufa a temperatura no superior a 40 °C. A continuación se homogenizaron mediante molienda en mortero de ágata. Finalmente se tamizaron las muestras haciéndolas pasar a través de un tamiz de 1 mm de paso de malla para eliminar partículas extrañas como piedras, rocas, fragmentos plásticos y piezas metálicas. Las muestras tamizadas se conservaron en frigorífico a 4 °C hasta su análisis. Todos los PAHs son sensibles a la fotodegradación, por ello, se evitó la exposición de las muestras a la luz del sol o cualquier otro tipo de luz potente durante su almacenamiento y tratamiento.

- Extracción de los hidrocarburos aromáticos policíclicos del lodo:

Se pesan 0,5000 g de lodo seco y tamizado a través de un tamiz con una luz de malla de 1 mm, sobre un reactor de teflón. Se le añaden 20 mL de mezcla extractante n-hexano/acetona (1:1), se introducen cada uno de los reactores (6 en total) en el carrusel y se sellan los reactores.

Se programa el equipo para que realice la extracción durante 2 minutos a una potencia constante de 150 W. Se conecta el aspirador de gases y se comienza la extracción. Transcurrido el programa se detiene la ventilación y se dejan enfriar los reactores hasta temperatura ambiente.

A continuación se abren los reactores con precaución y se filtra la solución con la ayuda de un embudo con un tapón de algodón de vidrio trasvasándola a un matraz de 50 mL (el algodón de vidrio es previamente lavado con n-hexano y acetona). Para asegurarnos que no queda analito en las paredes del reactor, se lava éste con n-hexano y acetona y se trasvasa el contenido a través del embudo con tapón de algodón de vidrio al matraz de 50 mL donde se recogió el extracto.

- Determinación mediante HPLC-FL y HPLC-UV-DAD

La muestra se trasvasa a un recipiente adecuado para su evaporación con nitrógeno y se procede a esta evaporación. Se van añadiendo pequeños volúmenes de acetonitrilo (para asegurarnos que el extracto final está disuelto en acetonitrilo), hasta un volumen final inferior a 1 mL. Hay que evitar la evaporación total del disolvente.

Seguidamente, el extracto se microfiltra directamente sobre un matraz de 1 mL y se enrasa con acetonitrilo. La muestra microfiltrada es inyectada en el cromatógrafo. Previamente a este paso, la fase móvil ha debido ser burbujeada con helio durante 15 minutos para eliminar el oxígeno disuelto, ya que éste podría hacer disminuir la fluorescencia de los PAHs hasta 10 veces. Así mismo, se ha debido esperar el tiempo necesario para obtener una buena línea base.

La columna utilizada es la LiChroCART 250-3 LiChrospher PAH. La fase móvil es una mezcla acetonitrilo/agua que sigue el gradiente indicado en la *Tabla 2.11*. Si la detección es mediante fluorescencia se utiliza el programa de longitudes de onda indicado en la *Tabla 2.12*. Si la detección es mediante el detector UV-DAD, el cromatograma se monitorizará a 254 nm.

- Cálculo y expresión de los resultados

La cuantificación de las concentraciones de PAHs se realizó mediante el método de calibración externa. Los resultados se expresan como $\mu\text{g/Kg}$ de lodo seco.

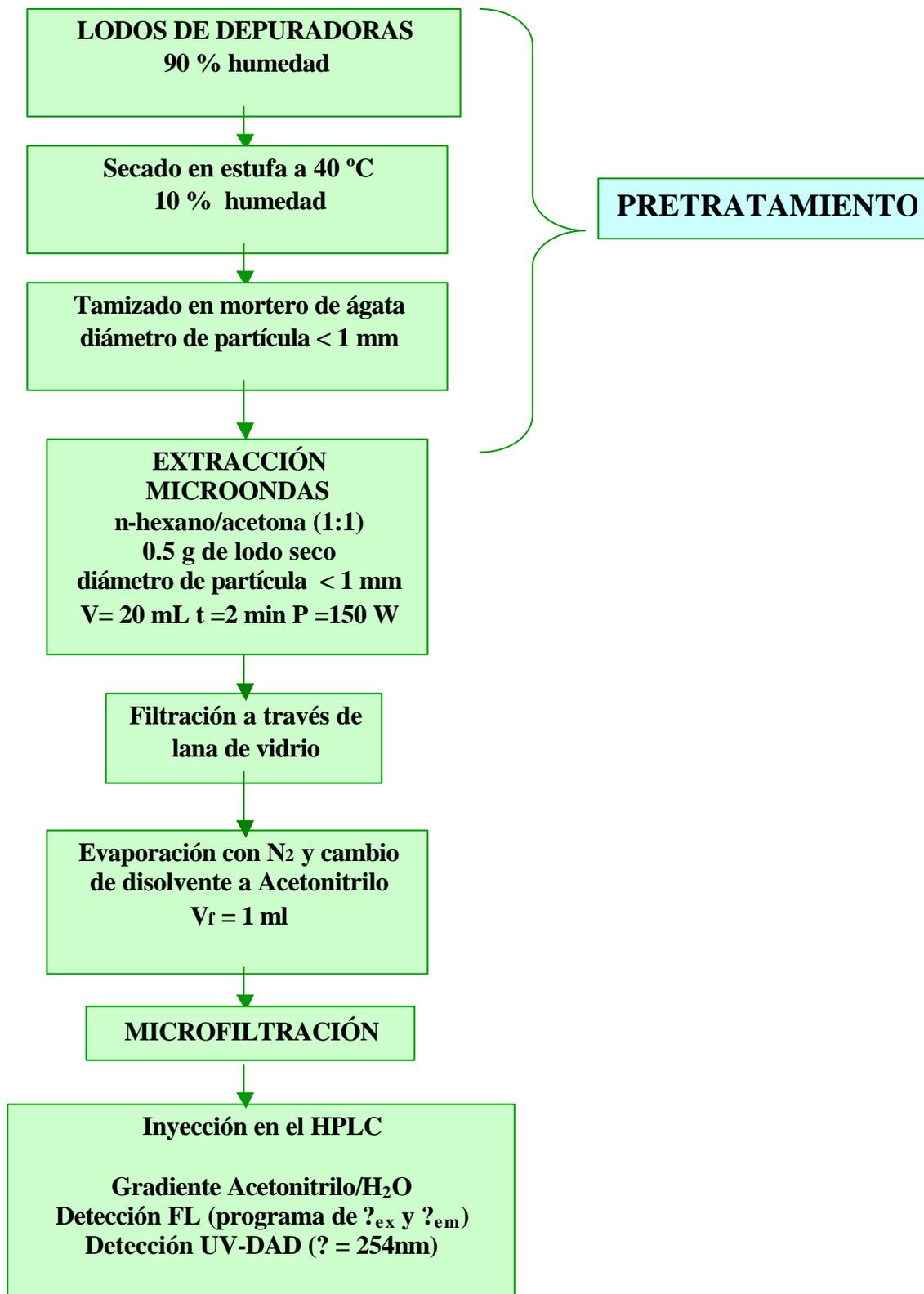
Es necesario calcular la humedad de los lodos secados a 40 °C. Para ello se pesan 0,2500 g de lodos sobre un crisol de porcelana previamente tarado y se dejan en estufa a 105 °C durante, al menos, 12 horas. Pasado este tiempo se pasan a un desecador donde se dejan enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. A continuación se realiza la pesada repitiéndola hasta que ésta sea constante. Así, la humedad puede expresarse como:

$$\text{Humedad (\%)} = (P_0 - P_1) \times P_0^{-1} \times 100$$

P_0 es el peso del crisol con lodo seco a 40 °C

P_1 es el peso de la cápsula con lodo después del secado a 105 °C

Figura 2.26. Metodología analítica empleada en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de depuradoras de aguas residuales



7. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA

Para confirmar que la metodología analítica propuesta para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos es correcta, se llevó a cabo un proceso de validación.

La definición ISO de validación aplicada a los métodos analíticos podría interpretarse como el proceso mediante el cual queda establecido, por estudios experimentales, que la capacidad del método satisface los requisitos para la aplicación analítica requerida. Grosso modo podríamos decir que la validación consiste en comprobar que el método “funciona”.

Existe una gran variedad de documentación acerca de la validación de los métodos analíticos^{7, 10-14} y numerosas organizaciones¹⁵⁻¹⁷ promueven su difusión e importancia, como la AOAC (Association of Official American Chemists), EPA (Environmental Protection Agency), FDA (Food and Drug Administration), ICH (International Conference on Harmonization), USP (United States Pharmacopeia), EURACHEM (EUROpean Analytical CHEMistry)...

Sobre cómo hay que hacer la validación, la AOAC siempre ha apoyado los ensayos colaborativos (*inter-laboratory*) como la vía de validar un método analítico, pero en muchos casos (como es el de el presente trabajo) esto no es posible y ha de realizarse aisladamente (*in-house o intralaboratory*).

Se estudiaron la precisión de las determinaciones cromatográficas así como del método propuesto, los rangos lineales, los límites de detección y los límites de cuantificación y, por último, se llevó a cabo el análisis del material de referencia CRM 088 BCR para comprobar la exactitud.

7.1 Precisión de las determinaciones cromatográficas y del método propuesto

La precisión describe la reproducibilidad de los resultados, esto es, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más mediciones repetidas, o que se han realizado exactamente de la misma forma¹⁸. En general, la precisión de un método analítico se obtiene con facilidad simplemente repitiendo la medición.

Para describir la precisión de un conjunto de datos se usan principalmente tres parámetros: desviación estándar, varianza y coeficiente de variación.

- Media de la población (μ), desviación estándar de la población (σ) y varianza de la población (σ^2).

La media de la población, o media límite, de un conjunto de repeticiones se define por medio de la ecuación:

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

x_i : valor de la i-ésima medición

N: el número de mediciones

Tal como indica esta ecuación, la media de un conjunto de medidas se aproxima a la media de la población cuando N se aproxima a infinito. Es importante añadir que en ausencia de error, μ es el valor verdadero de la cantidad medida.

La desviación estándar de la población y la varianza de la población proporcionan medidas estadísticamente significativas de la precisión de una población de datos.

$$s = \sqrt{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

x_i : valor de la i-ésima medición

\bar{x} : media de la población

N: número de mediciones

Obsérvese que la desviación estándar de la población es la raíz cuadrática media de las desviaciones individuales respecto a la media de la población. Presenta las mismas unidades que la propia medida.

La varianza (s^2) es el cuadrado de la desviación estándar. Tiene la propiedad de que se combinan de forma aditiva.

- Media de la muestra (\bar{x}), desviación estándar de la muestra (s) y varianza de la muestra (s^2).

La media de la muestra es la media, o promedio, de un conjunto finito de datos. Ya que en este caso N es un número finito, \bar{x} suele diferir algo de la media de la población \bar{x} y, por tanto, del valor verdadero de la cantidad medida.

La desviación estándar de una muestra de datos de tamaño limitado viene dada por la ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

x_i : valor de la i-ésima medición

\bar{x} : media de la muestra

N: número de mediciones, siendo N – 1 el número de grados de libertad

- Desviación estándar relativa (RSD) y coeficiente de variación (CV).

Las desviaciones estándar relativas suelen aportar más información que las desviaciones estándar absolutas. La desviación estándar relativa de una muestra de datos viene dada por:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 10^z$$

Cuando $z = 2$, la desviación estándar relativa se expresa como tanto por ciento; cuando es 3, en tanto por mil. En el primer caso, la desviación estándar relativa también se denomina coeficiente de variación (CV) de los datos. O sea:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

Cuando se trata de una población de datos se usan s y μ en lugar de s y \bar{x} .

7.1.1. Repetitividad y reproducibilidad de la determinación cromatográfica

La precisión de la determinación cromatográfica fue evaluada mediante el análisis, por quintuplicado, de una disolución estándar de los 16 EPA PAHs a una concentración de 100 ng/mL en el caso de la detección por fluorescencia y de 1000 ng/mL en el caso de la detección UV-DAD. Se hicieron 5 medidas independientes de cada muestra en el mismo día.

La repetitividad de la determinación cromatográfica, expresada como desviación estándar relativa (%), varió entre 0,17 para el benzo[k]fluoranteno y 8,82 para el pireno para la detección por fluorescencia y entre 0,05 para el fluoreno y 8,71 para el indeno[1,2,3-cd]pireno para la detección por UV-DAD (*Tabla 2.13*). Estos datos están de acuerdo con los datos por otros autores¹⁹, por ejemplo, la US EPA da valores límite de desviación estándar relativa que varían entre 2 para el dibenzobenzo[a,h]antraceno y 45,1 para el acenaftileno.

Tabla 2.13. Repetitividad del proceso cromatográfico

PAHs	% RSD (FL) (n=5)	%RSD (UV) (n=5)
naftaleno	1,96	0,54
acenaftileno		0,40
acenafteno	1,73	0,15
fluoreno	0,58	0,05
fenantreno	3,05	0,94
antraceno	8,48	2,72
fluoranteno	1,29	0,06
pireno	8,82	0,31
benzo[a]antraceno	6,61	1,59
criseno	4,43	6,66
benzo[b]fluoranteno	1,30	7,94
benzo[k]fluoranteno	0,17	8,41
benzo[a]pireno	1,03	7,10
dibenzo[a,h]antraceno	1,61	2,94
benzo[g,h,i]perileno	4,40	2,68
indeno[1,2,3-cd]pireno	5,95	8,71

La reproducibilidad del proceso cromatográfico fue estudiada durante dos semanas. Para el cálculo de la reproducibilidad de la determinación cromatográfica por fluorescencia se utilizó una disolución estándar que contenía los 16 PAHs de la US EPA a una concentración de 100 ng/mL, en el caso de detección UV-DAD la concentración de la disolución estándar fue de 500 ng/mL. Se realizaron 5 medidas independientes comparándose el coeficiente de variación obtenido experimental con el dado por la fórmula de Horwitz:

$$\%RSD \leq \frac{2^{1+0,5 \log c}}{2}$$

c: concentración del analito expresada como fracción decimal

W. Horwitz estableció esta relación empírica entre la concentración del analito presente en una muestra y su %RSD máximo tolerable a partir de datos acumulados de estudios de reproducibilidad. Los valores de %RSD obtenidos experimentalmente deben ser menores o iguales que los indicados por la fórmula de Horwitz.

En la *Tabla 2.14* se presentan los datos de reproducibilidad del proceso cromatográfico. %RSD experimental debe ser menor o igual a 11,31 según la fórmula de Horwitz para la determinación por HPLC-FL ya que la concentración de todos los PAHs en la disolución estándar es de 100 ng/mL. Este requisito se cumple para todos los PAHs analizados (excepto para el benzo[g,h,i]perileno y el indeno[1,2,3-cd]pireno). La concentración de la disolución analizada mediante HPLC-UV fue de 500 ng/mL, así que %RSD experimental debe ser menor o igual a 8,88 según la fórmula de Horwitz. Este requisito se cumple para todos los PAHs analizados (excepto para el antraceno, el fluoranteno y el criseno).

Tabla 2.14. Reproducibilidad de la determinación cromatográfica

PAH	% RSD (FL) (n=5)	%RSD (UV) (n=5)
naftaleno	3,40	3,88
acenaftileno		2,62
acenafteno	0,74	1,76
fluoreno	0,71	1,69
fenantreno	3,82	7,09
antraceno	0,25	9,76
fluoranteno	2,25	10,45
pireno	10,38	7,99
benzo[a]antraceno	11,16	6,51
criseno	7,85	10,31
benzo[b]fluoranteno	4,96	8,33
benzo[k]fluoranteno	2,10	7,34
benzo[a]pireno	7,98	7,28
dibenzo[a,h]antraceno	9,53	7,08
benzo[g,h,i]perileno	13,18	6,83
indeno[1,2,3-cd]pireno	15,80	7,02

7.1.2 Repetitividad de la metodología analítica propuesta

La repetitividad del método propuesto, expresado como desviación estándar relativa (%), se expone en la *Tabla 2.15*. Se analizaron porciones de muestra de 0,5000 g de lodo seco de la depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera, a las que se le adicionaron 10 µl de disolución patrón de los 16 PAHs de la US EPA a una concentración de 10 µg/ml para la detección por FL y 100 µl de la misma disolución de patrones para la detección por UV-DAD.

La adición de la disolución patrón a la muestra se realizó depositando en la muestra de lodo seco el volumen indicado en cada caso con una micropipeta, se agitó durante 10 minutos para que se homogenizara y, la muestra con la adición de patrón se almacenó a 4 °C durante 24 horas con el objetivo de que los analitos fueran adsorbidos en las cavidades porosas de la matriz.

El número de replicados fue de 5. Los coeficientes de variación tomaron valores que van desde 8,10 % en el caso del fenantreno hasta 15,38 % en el caso del dibenzo[a,h]antraceno cuando se usa el detector de fluorescencia, y entre 0,39 % para el pireno y 21,64 % para el benzo[k]fluoranteno cuando se utiliza el detector ultravioleta. Estos datos están en concordancia con los obtenidos por otros autores^{7, 9, 20-21}, por ejemplo, el grupo de trabajo “análisis de microcontaminantes orgánicos” de la French Standardization obtuvo coeficientes de variación para las reproducibilidades de muestras de lodos de depuradoras de aguas residuales de 11,3 para el fluoranteno, 21,1 para el benzo[b]fluoranteno y 28,5 para el benzo[a]pireno.

Ni benzo[a]antraceno ni criseno pudieron determinarse mediante detección por fluorescencia debido a que en la zona del cromatograma donde se eluyen estos compuestos, aparecen numerosas interferencias que no pueden ser eliminadas ni realizando algún tipo de procedimiento de limpieza de la muestra como los descrito con anterioridad. Esto está de acuerdo con la bibliografía encontrada^{8-9, 20}.

Tabla 2.15. Repetitividad del método propuesto para la determinación de PAHs en lodos de depuradoras de aguas residuales

PAH	% RSD (FL) (n=5)	%RSD (UV) (n=5)
naftaleno	11,57	3,20
acenaftileno		2,48
acenafteno	11,54	0,97
fluoreno	8,53	0,72
fenantreno	8,10	1,48
antraceno	11,57	14,51
fluoranteno	13,96	0,63
pireno	11,32	0,39
benzo[a]antraceno		2,62
criseno		15,07
benzo[b]fluoranteno	12,78	19,13
benzo[k]fluoranteno	13,38	21,64
benzo[a]pireno	11,19	18,25
dibenzo[a,h]antraceno	15,38	10,28
benzo[g,h,i]perileno	11,11	16,25
indeno[1,2,3-cd]pireno	13,17	13,08

7.2 Sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación, linealidad e intervalo dinámico

- Sensibilidad

La sensibilidad, definida como la pendiente de la curva de calibrado a una concentración determinada de analito, no se emplea como tal en los procedimientos de validación. En su lugar se utilizan parámetros inversamente relacionados con ella, como el límite de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ).

- Límite de detección

El límite de detección se define como la mínima cantidad/concentración detectable de analito, cuya señal analítica es igual al valor del blanco más 3 veces su desviación estándar:

$$Y_{LOD} = Y_B + 3 S_B$$

Y_{LOD} : límite de detección expresado como señal analítica

Y_B : señal del blanco

S_B : desviación estándar (%) del blanco

Si queremos expresar el límite de detección como concentración:

$$X_{LOD} ? \frac{3S_a}{b}$$

X_{LOD} : límite de detección expresado como concentración

S_a : desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de calibrado

b : pendiente de la recta de calibrado

- Límite de cuantificación

El límite de determinación o cuantificación es la cantidad mínima de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión, para lo cual la IUPAC establece que deberá presentar una señal igual a la del blanco más 10 veces su desviación estándar:

$$Y_{LOQ} = Y_B + 10 S_B$$

Y_{LOQ} : límite de cuantificación expresado como señal analítica

Y_B : señal del blanco

S_B : desviación estándar (%) del blanco

Si queremos expresar el límite de cuantificación como concentración:

$$X_{LOQ} = \frac{10S_a}{b}$$

X_{LOQ} : límite de cuantificación expresado como concentración

S_a : desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de calibrado

b : pendiente de la recta de calibrado

- Linealidad

La aceptación de la linealidad de la calibración metodológica a menudo se examina en términos del coeficiente de correlación, considerando lineal el calibrado si $r > 0,999$. Otro método de aceptación se basa en que la desviación estándar relativa de la pendiente no supere el 5 % (% RSD_b ? 5).

- Intervalo dinámico

El intervalo de valores de la concentración de analito correspondientes a los puntos de linealidad comprobada es el intervalo de trabajo, siempre que presenten un nivel aceptable de precisión y exactitud. Es decir, el valor mínimo del intervalo no puede ser inferior al límite de cuantificación establecido.

7.2.1 Aplicación a la metodología propuesta

Para la cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos se utilizó la calibración externa. Las rectas de calibrado se construyeron mediante disoluciones en acetonitrilo de la disolución estándar que contiene a los 16 PAHs de la US EPA.

En la *Tabla 2.16* se muestran LOD, LOQ, linealidad e intervalo dinámico para todos los hidrocarburos aromáticos policíclicos, tanto para la determinación HPLC-FL como para HPLC-UV-DAD.

Se aprecia una buena linealidad para todos los casos con coeficientes de regresión (r) que varían entre 0,9990 para el pireno y 0,9998 para el acenafteno, fluoreno, criseno, benzo**b**fluoranteno, benzo**a**pireno y dibenz**a,h**antraceno cuando la determinación se hace con el detector de fluorescencia. Cuando se utiliza el detector ultravioleta de fila de diodos, los coeficientes de regresión obtenidos se sitúan entre 0,995 para el fluoreno y 0,99990 para el benzo**b**fluoranteno, benzo**a**pireno e indeno**1,2,3-cd**pireno. Las desviaciones estándar relativa de las pendientes son, en todos los casos, menores al 5 %.

Los límites de detección se situaron entre 4 ng/mL para el benzo**b**fluoranteno y 12 ng/mL para el pireno para el caso de detección por fluorescencia y entre 13 ng/mL para el indeno**1,2,3-cd**pireno y 62 ng/mL para el naftaleno para el caso de detección ultravioleta.

Los límites de cuantificación variaron entre 14 ng/mL para el benzo**b**fluoranteno y 41 ng/mL para el pireno y entre 44 ng/mL para el indeno**1,2,3-cd**pireno y 205 ng/mL para el naftaleno cuando se utilizaron detección FL y UV-DAD respectivamente.

Tabla 2.16. Límites de detección (LODs), límites de cuantificación (LOQs), coeficientes de regresión (r), desviaciones estándar relativas de las pendientes (RSD_b) e intervalo dinámico para los 16 EPA PAHs

PAH		LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	r	RSD _b (%)	Intervalo lineal (ng/g)
Naftaleno	UV	62	205	0,998	4,00	200-1200
	FL	6	20	0,9997	0,98	25-400
Acenaftileno*	UV	31	103	0,9996	2,10	400-1200
Acenafteno	UV	39	114	0,9991	2,71	100-1200
	FL	5	16	0,9998	0,78	25-400
Fluoreno	UV	30	99	0,995	0,14	100-1200
	FL	5	17	0,9998	0,82	25-400
Fenantreno	UV	20	67	0,998	0,93	100-1200
	FL	6	19	0,9997	0,90	25-400
Antraceno	UV	22	75	0,9997	1,04	100-1200
	FL	5	15	0,9997	1,4	25-100
Fluoranteno	UV	17	57	0,9998	0,79	100-1200
	FL	5	18	0,9998	0,84	25-400
Pireno	UV	25	85	0,9997	1,18	100-1200
	FL	12	41	0,9990	1,96	25-400
Benzo <i>a</i> antraceno	UV	34	114	0,9994	1,58	100-1200
	FL	7	23	0,9997	1,03	50-400
Criseno	UV	25	83	0,9997	1,15	100-1200
	FL	5	16	0,9998	0,91	25-300
Benzo <i>b</i> fluoranteno	UV	17	56	0,99990	0,77	100-1200
	FL	4	14	0,9998	0,68	25-400
Benzo <i>k</i> fluoranteno	UV	18	59	0,9998	0,82	100-1200
	FL	5	18	0,9994	2,00	25-150
Benzo <i>a</i> pireno	UV	15	51	0,99990	0,71	100-1200
	FL	5	15	0,9998	0,74	25-400
Dibenzo <i>a,h</i> antraceno	UV	46	155	0,9990	3,00	200-1200
	FL	5	16	0,9998	0,76	25-400
Benzo <i>g,h,i</i> perileno	UV	19	62	0,9998	0,86	100-1200
	FL	10	34	0,9991	1,62	25-400
Indeno <i>1,2,3-cd</i> pireno	UV	13	44	0,99990	0,60	100-1200
	FL	6	22	0,9995	1,20	25-400

* El acenaftileno no es fluorescente

7.3 Exactitud. Análisis del Material de Referencia Certificado CRM 088 BCR

La validación de un método analítico debe asegurarnos la ausencia de error sistemático en la determinación (veracidad) y por lo tanto una buena disposición para garantizar la exactitud (toda vez que se comprueben niveles aceptables de la incertidumbre). Para establecer la veracidad de un método analítico existen distintas posibilidades, entre éstas, se encuentra el empleo de materiales de referencia certificados.

Para comprobar la veracidad de un método analítico usando un CRM conveniente, se determina el valor promedio y la desviación estándar del analito presente mediante ensayos replicados y se comparan con los correspondientes valores certificados de la media y desviación estándar. Si no hay diferencias estadísticamente significativas, se admite que el método es veraz (no contiene error sistemático).

También se calcularon los límites de confianza (LC) según la ecuación:

$$\text{LC para } \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

t es un parámetro estadístico que toma distintos valores según el nivel de probabilidad elegido y el número de grados de libertad.

7.3.1 Análisis del CRM 088 BCR según la metodología propuesta

Se tomaron 0,2500 g de CRM y se procedió a su análisis según la metodología propuesta. Pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno no pudieron ser cuantificados mediante HPLC-UV-DAD debido a la pequeña cantidad de muestra tomada, por lo que se repitió su análisis tomando 0,5 g del material de referencia certificado. Las concentraciones encontradas están en concordancia en ambos métodos y con el valor certificado del CRM (Tabla 2.17).

Las recuperaciones de los PAHs del CRM 088 se situaron entre un 69 % para el benzo[*k*]fluoranteno y un 110 % para el pireno cuando se utiliza el detector de fluorescencia y entre un 52 % para el indeno[1,2,3-*cd*]pireno y un 104 % para el benzo[*a*]antraceno cuando se utiliza el detector ultravioleta de fila de diodos. Estos valores obtenidos con el método propuesto están en concordancia con los valores certificados del material de referencia analizado y con los encontrados en la literatura^{7, 9, 20}.

En la *Tabla 2.18* se comparan las recuperaciones obtenidas en este trabajo sobre el CRM 088 al aplicar la detección por FL, con las obtenidas por otros autores⁷ al analizar por triplicado los PAHs extraídos de un lodo de depuradora de aguas residuales dopado aplicando distintas técnicas de extracción y midiendo la concentración de PAHs mediante HPLC-FL. También se comparan con el criterio de recuperaciones válidas adoptado por la EPA para extracciones de PAHs en suelos. Los resultados obtenidos en este trabajo son muy similares a los encontrados en la bibliografía.

En la *Tabla 2.19* se comparan las recuperaciones obtenidas en este trabajo sobre el material de referencia CRM 088 con las obtenidas por otros autores^{5, 10, 22-24} que han trabajado con materiales de referencia de matrices de suelos o sedimentos. Así mismo se indican los métodos de extracción y determinación utilizados por cada uno de los mismos. De nuevo, los resultados obtenidos con el método propuesto en este trabajo, tanto con detección FL como UV-DAD, están en concordancia con los encontrados en la bibliografía.

En la *Figura 2.27* se presenta un cromatograma del material de referencia CRM 088 BCR con detección por FL. Benzo[*a*]antraceno y criseno, como hemos comentado con anterioridad, no se pueden determinar debido al elevado número de interferentes que se eluyen conjuntamente con ellos²⁵⁻²⁷. El acenaftileno no es detectable mediante fluorescencia al ser sólo, débilmente fluorescente.

En la *Figura 2.28* se presenta un cromatograma del material de referencia CRM 088 BCR con detección por UV-DAD.

La identificación de cada pico se presenta en la *Tabla 2.20*.

Cada hidrocarburo aromático policíclico es identificado por comparación del tiempo de retención de éste con el obtenido al inyectar una disolución patrón en las mismas condiciones cromatográficas.

Tabla 2.17. Recuperaciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el material de referencia CRM 088 BCR

		Pireno	B ^a A ^a	B ^b F ^b	B ^k F ^c	B ^a P ^d	I ^{1,2,3-cd} P ^e
n ^f	UV	5	5	5	5	5	5
	FL	5		5	5	5	5
\bar{x} (ng/g)	UV	1520	969	1047	468	904	419
	FL	2373		1101	393	769	694
LC (ng/g)	UV	222	62	128	15	63	100
	FL	125		81	10	9	51
RSD(%)	UV	11,82	5,16	9,82	2,64	5,62	19,23
	FL	4,25		5,95	1,99	0,92	5,91
Recuperación (%)	UV	70,4	104,2	89,5	82,1	99,3	51,7
	FL	109,9		94,1	68,9	84,5	85,7
CriterioEPA (rec.%)	QC	52-115	33-143	24-159	11-162	17-163	D-171
Valor certificado (ng/g)		2160	930	1170	570	910	810

^aB^aA, Benzo^aantraceno

^bB^bF, Benzo^bfluoranteno

^cB^kF, Benzo^kfluoranteno

^dB^aP, Benzo^apireno

^eI^{1,2,3-cd}P, Indeno^{1,2,3-cd}pireno

^fn, número de replicados

Tabla 2.18. Recuperaciones y desviaciones estándar relativas de distintos métodos de extracción de PAHs en lodos de depuradoras. Análisis por HPLC-FL. (MAE analiza CRM 088, n=5; Soxhlet, ultrasonidos, SFE, FMWE y PLE analizan lodos dopados⁷, n = 3)

PAH	Criterio EPA de recuperación (%)	Método propuesto en este trabajo (MAE)		Extracción Soxhlet		Extracción por ultrasonidos		Extracción SFE		Extracción FMWE		Extracción PLE	
		Recuperación (%)	RSD (%)	Recuperación (%)	RSD (%)	Recuperación (%)	RSD (%)	Recuperación (%)	RSD (%)	Recuperación (%)	RSD (%)	Recuperación (%)	RSD (%)
Pireno	52-115	110	4	87	11	79	13	84	11	83	10	85	12
B[a]A	33-143			89	8	77	9	87	8	80	10	87	8
B[b]F	24-159	94	6	90	9	82	9	89	9	89	12	91	11
B[k]F	11-162	69	2	89	9	84	10	87	8	88	10	88	10
B[a]P	17-163	85	1	85	15	78	16	84	16	85	14	88	14
I[1,2,3-cd]P	D-171	86	6	86	13	80	12	84	11	87	11	89	13

MAE, extracción mediante radiación de microondas
 SFE, extracción mediante fluido supercrítico
 FMWE, extracción mediante radiación microondas a temperatura ambiente
 PLE, extracción líquida presurizada
 B[a]A, benzo[a]antraceno
 B[b]F, benzo[b]fluoranteno
 B[k]F, benzo[k]fluoranteno
 B[a]P, benzo[a]pireno
 I[1,2,3-cd]P, indeno[1,2,3-cd]pireno

Tabla 2.19. Recuperaciones y desviaciones estándar relativas de distintos métodos de extracción de PAHs en materiales de referencia de suelos y sedimentos. Comparación con los obtenidos en este trabajo para el material de referencia CRM 088 correspondiente a un lodo de depuradora de aguas residuales

PAH	Método 1		Método 2		Método 3		Método 4		Método 5		Método 6	
	Rec.(%)	RSD(%)										
Pireno	110	4	70	12	82	18	86	8	74	6	75	10
B[a]A			104	5	70	17	86	1	76	5	74	10
B[b]F	94	6	90	10								
B[k]F	69	2	82	3							49	9
B[a]P	85	1	99	6			78	5	73	2		
I[1,2,3-cd]P	86	6	52	19	114	5	112	5	95	5		

Método 1: Método propuesto en este trabajo. CRM 088 (lodo). Extracción microondas, determinación HPLC-FL

Método 2: Método propuesto en este trabajo. CRM 088 (lodo). Extracción microondas, determinación HPLC-UV-DAD

Método 3: Thompson et al.¹⁰. SRM 1941.a (sedimento marino). Extracción microondas, determinación GC-ECD

Método 4: Budzinski et al.²³. SRM 1941.a (sedimento marino). Extracción Soxhlet, detección GC-MS

Método 5: Budzinski et al.²³. SRM 1941.a (sedimento marino). Extracción microondas, detección GC-MS

Método 6: Lopez-Avila et al.²². ERA Lot. No. 323 (suelo). Extracción microondas, detección GC-MS

0,25g CRM 088

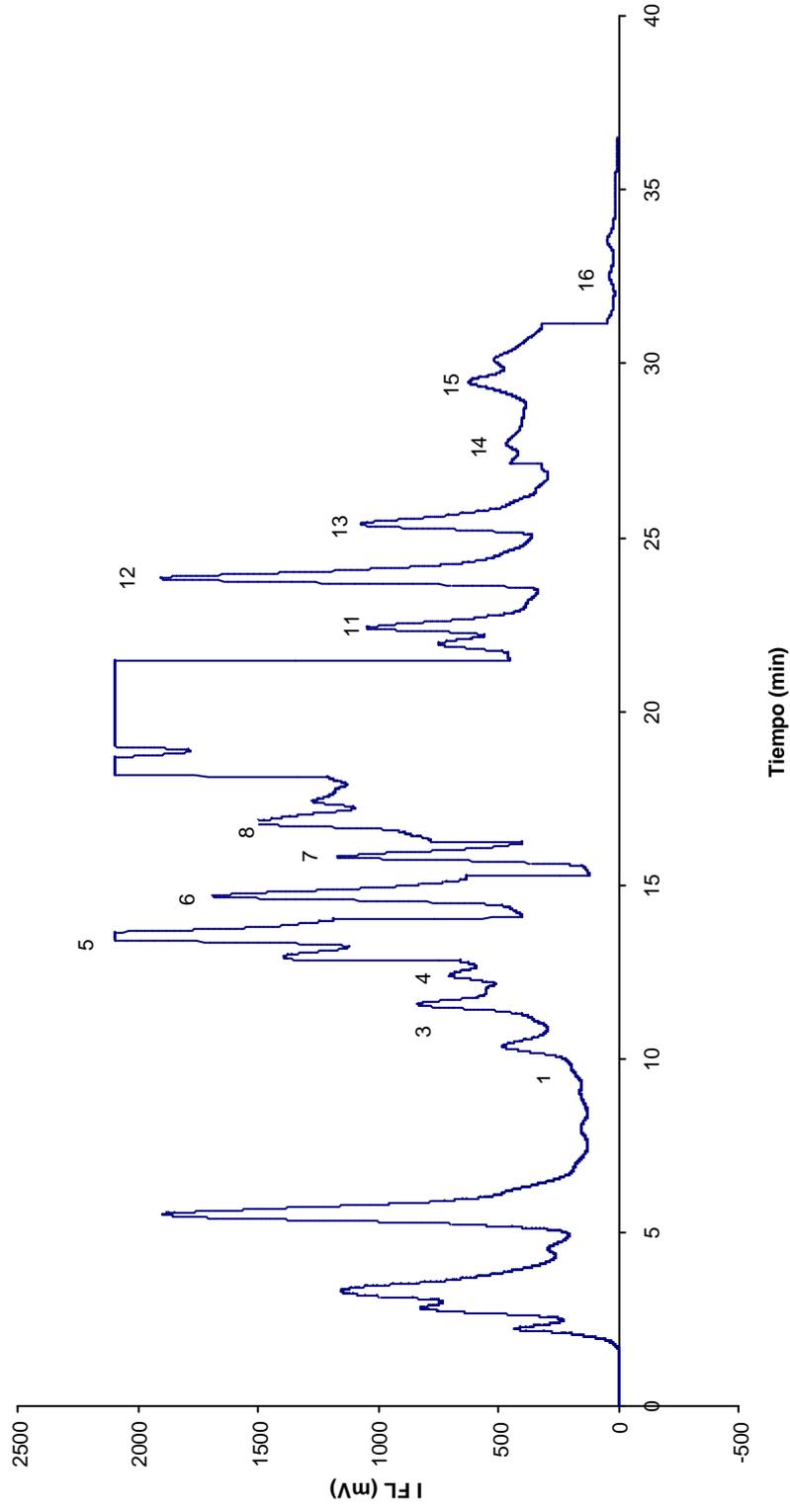


Figura 2.27. Cromatograma de 0,25 g de CRM 088 BCR. Detección por fluorescencia

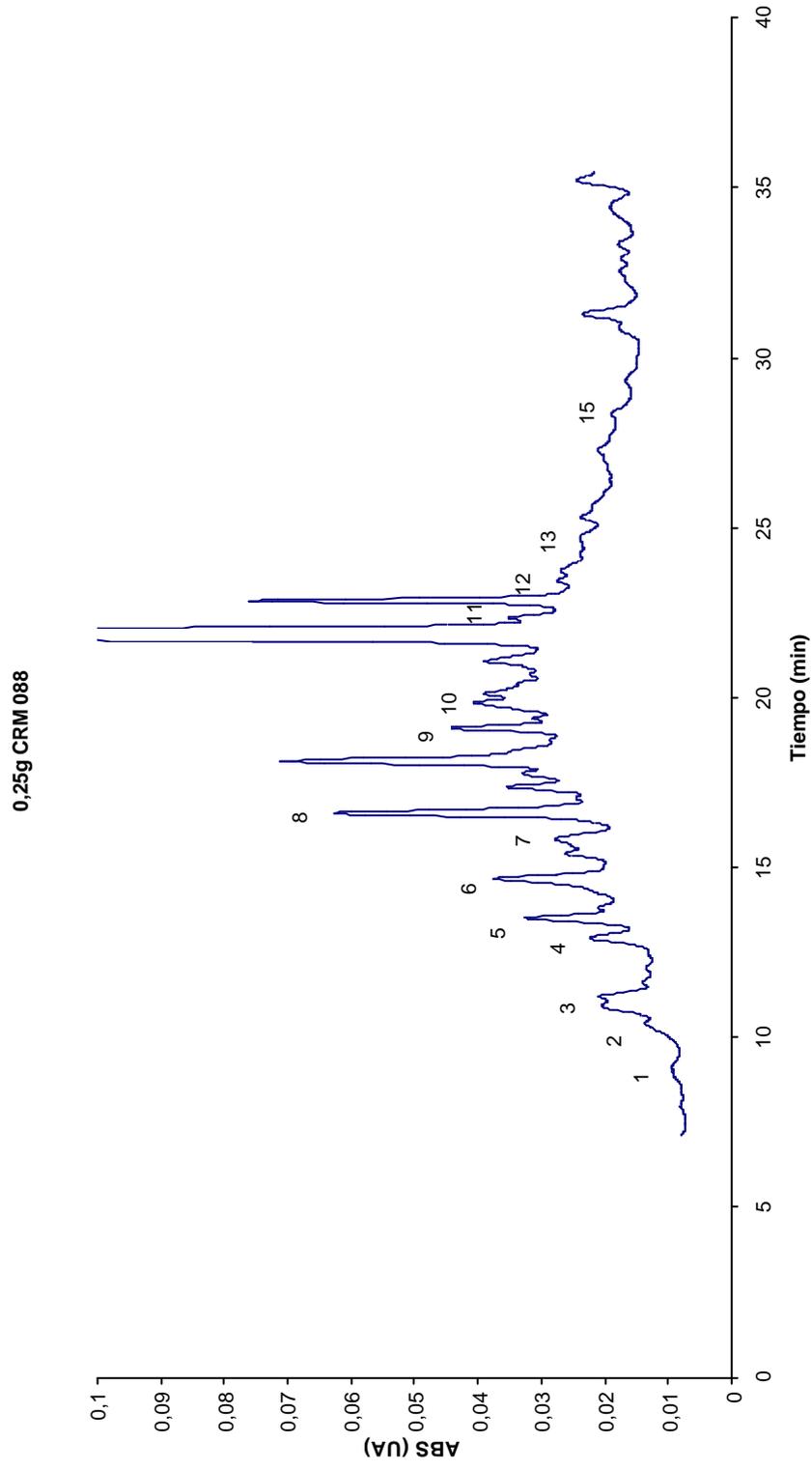


Figura 2.28. Cromatograma de 0,25 g de CRM 088 BCR. Detección por ultravioleta

Tabla 2.20. Identificación de los picos cromatográficos

n° de pico	PAH
1	naftaleno
2	acenaftileno
3	acenafteno
4	fluoreno
5	fenantreno
6	antraceno
7	fluoranteno
8	pireno
9	benzo[a]antraceno
10	criseno
11	benzo[b]fluoranteno
12	benzo[k]fluoranteno
13	benzo[a]pireno
14	dibenzo[a,h]antraceno
15	benzo[g,h,i]perileno
16	indeno[1,2,3-cd]pireno

- Análisis del CRM 088 BCR mediante adición estándar

El método de la adición estándar no resultó necesario para la cuantificación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos. Las recuperaciones obtenidas (las cuales variaron entre 71 % para el indeno[1,2,3-cd]pireno y 121 % para el benzo[k]fluoranteno) fueron muy semejantes a las obtenidas mediante calibración externa. Además, las pendientes de las rectas de calibrado obtenidas con ambos métodos fueron muy parecidas, mostrando entre ellas desviaciones estándar menores al 1% (entre 0,34% para el benzo[a]pireno y 0,98 % para el benzo[b]fluoranteno).

- Análisis del CRM 088 BCR con *clean-up*

El paso de limpieza de la muestra no fue necesario para la cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. De hecho, el análisis del CRM incluyendo esta operación dio lugar a recuperaciones menores (entre un 34 % para el benzo[a]pireno y un 43 % para el pireno) que cuando ésta no se llevó a cabo. La pérdida de PAHs es atribuida a una mayor manipulación de la muestra.

Con respecto a la eficacia del *clean-up*, éste no produjo mejoras en la zona del cromatograma donde se eluyeron los PAHs, las interferencias que aparecieron co-eluidas con el benzo[a]antraceno y el criseno y que no permitieron la identificación de estos por fluorescencia, no fueron eliminadas al realizar esta operación. La única ventaja observada fue la reducción en el tamaño del primer pico cromatográfico, lo que indica una eliminación de interferencias polares (*Figura 2.29*, la identificación de los picos viene dada por la *Tabla 2.20*).

7.4 Resultados obtenidos sobre la validación de la metodología analítica propuesta para la determinación de PAHs en lodos de depuradoras

Una vez validado el método, podemos concluir que el procedimiento para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos propuesto (apartado 5), es el que se va a seguir para la determinación de PAHs en los lodos muestreados para este trabajo, ya que ofrece parámetros de calidad adecuados para la determinación analítica de estos compuestos.

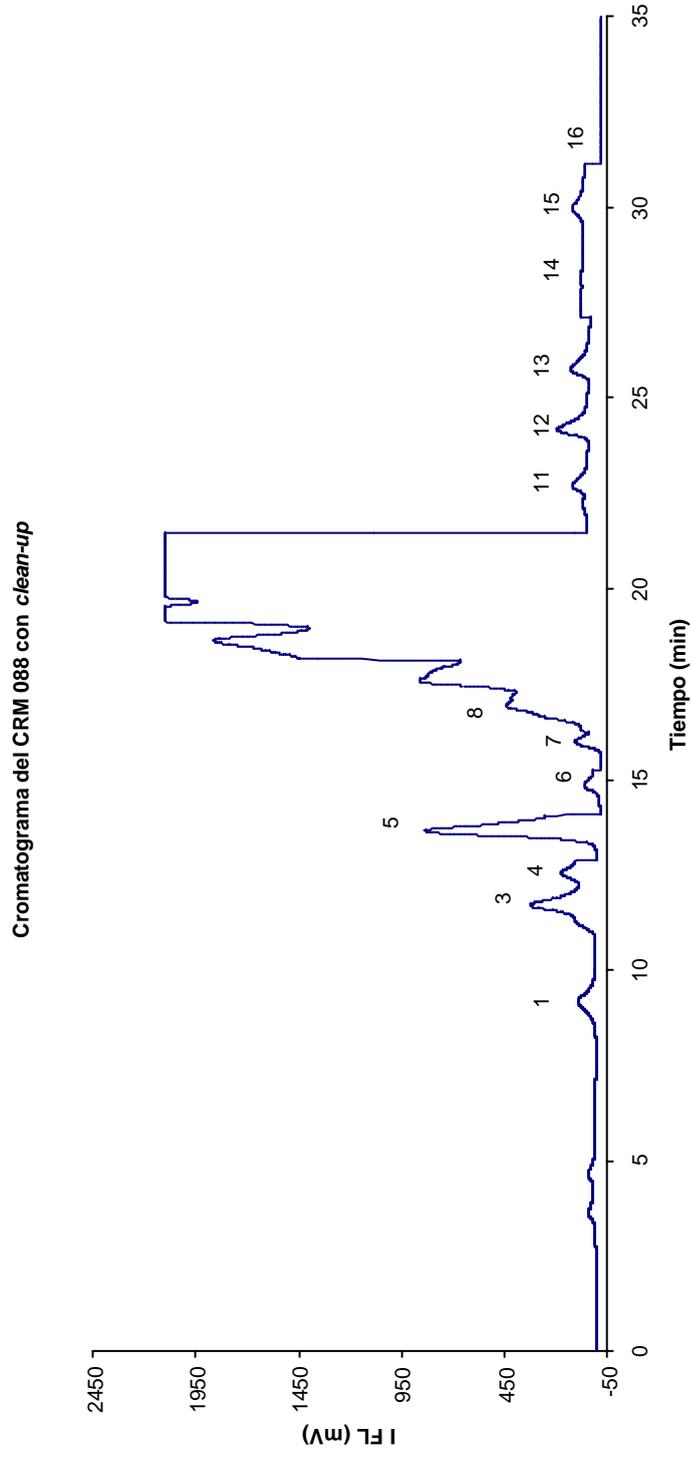


Figura 2.29. Cromatograma de 0,25 g de CRM 088 BCR al que se le ha realizado la operación de clean-up del extracto. Detección por Fluorescencia

8. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL LODO

Dentro de este grupo se engloban una serie de determinaciones analíticas que dan una idea general de la calidad del lodo.

8.1 Humedad a 105 °C

· Fundamento

Se determina la humedad a 105 °C evaluando la pérdida de peso del lodo tras secado a la temperatura mencionada.

· Instrumentación

- Estufa de desecación con selección de temperatura de 105 °C (Heraeus)
- Balanza analítica de 0,1 mg de precisión (Sartorius)

· Procedimiento

- Tarar un crisol de porcelana.
- Introducir una cierta cantidad exactamente pesada de lodo fresco.
- Secar a 105 °C en estufa.
- Dejar enfriar en un desecador.
- Pesar.
- Repetir el proceso de secado hasta pesada constante.

- Cálculo y expresión de los resultados

Expresar la humedad a 105 °C como porcentaje con respecto al sedimento secado al aire según la ecuación:

$$\text{Humedad (\%)} = (P_0 - P_1) \cdot P_0^{-1} \cdot 100$$

P_0 : peso de la cápsula con lodo (g)

P_1 : Peso de la cápsula con lodo después del secado a 105 °C (g)

8.2 Sólidos fijos y sólidos volátiles

- Fundamento

Por calcinación a 550 °C de la muestra de lodo se obtiene un residuo que nos permite estimar la composición mineral del lodo. Por otro lado, las pérdidas tras la ignición a 550 °C están en relación directa con la composición orgánica del fango.

- Instrumentación

- Horno mufla de rango de temperaturas 100-1000 °C (Selecta)

- Balanza analítica de 0,1 mg de precisión (Sartorius)

- Procedimiento

- Introducir la cápsula conteniendo una cierta cantidad exactamente pesada de lodo secado a 105 °C en un horno de mufla a temperatura de 550 ± 50 °C durante 60 minutos. El horno ha de estar a esta temperatura antes de introducir la muestra.

- Enfriar el filtro al aire hasta disminuir su temperatura. Pasar a un desecador.
- Pesar y repetir de nuevo la operación hasta que la pérdida de peso sea menor del 4 % del peso previo.
- Cálculo y expresión de los resultados

Expresar la cantidad de sólidos fijos y volátiles incinerados a 550 °C en porcentaje respecto al peso de lodo secado a 105 °C según las ecuaciones:

$$\% \text{ sólidos volátiles} = (M_1 - M_2) \cdot P^{-1} \cdot 100$$

M_1 : Peso de la cápsula con lodo (g)

M_2 : Peso de la cápsula con lodo después de la incineración (g)

P : Peso de la muestra de lodo secado a 105 °C (g)

$$\% \text{ de sólidos fijos} = (M_2 - M_0) \cdot P^{-1} \cdot 100$$

M_0 : Peso de la cápsula (g)

M_2 : Peso de la cápsula con lodo después de la incineración (g)

P : Peso de la muestra de lodo (g)

Los sólidos totales son la suma de los sólidos fijos y sólidos volátiles.

8.3 Metales

El análisis de los metales pesados (aluminio, cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, mercurio, manganeso, molibdeno, níquel, plomo, titanio y cinc) se realizó mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica por plasma. Previamente se realizó una digestión del lodo mediante un sistema de radiación microondas.

8.3.1 Análisis de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopía de emisión atómica mediante fuente de plasma acoplado inductivamente

· Fundamento

La espectroscopía de emisión²⁸ mediante fuente de plasma está basada en la atomización de la muestra (volatilización y descomposición de la muestra para producir un gas atómico) mediante un plasma, y la posterior detección de la energía desprendida como fotones de radiación visible o ultravioleta emitida tras la relajación de los electrones excitados al estado basal.

La principal singularidad de esta técnica la constituye su método de atomización: el plasma. Un plasma es una mezcla gaseosa que contiene concentraciones relativamente elevadas de cationes y electrones. En el plasma de argón que empleamos para el análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies cargadas, aunque también contribuyen los cationes de la muestra. Una vez formados los iones argón son capaces de absorber energía suficiente de una fuente externa para mantener la temperatura a un nivel, al cual una ionización posterior mantiene el plasma indefinidamente, llegándose a temperaturas de hasta 10000 K. Como fuente de energía externa se utiliza un generador de radiofrecuencia a través del cual fluye el argón. Es lo que se conoce como plasma acoplado inductivamente (ICP).

Como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas y los altos tiempos de residencia de los átomos de la muestra en el plasma, la atomización está muy cerca de ser completa y se encuentran pocas interferencias químicas, además tiene lugar en un ambiente químicamente inerte. Por otro lado, la temperatura de una sección transversal del plasma es relativamente uniforme tendiendo las curvas de calibración a permanecer lineales por varios órdenes de magnitud de concentración.

El sistema óptico lo componen un monocromador de rejilla para las regiones ultravioleta y visible y un fotomultiplicador que recoge la luz que pasa a través de la rendija de salida del monocromador de forma secuencial. El fotomultiplicador amplifica la señal, originando de 10^6 a 10^7 electrones por fotón. La corriente resultante se amplifica de nuevo electrónicamente y se mide.

· Reactivos

Todos los reactivos empleados han sido de la firma Merck, de calidad para análisis de trazas, y se ha usado agua desionizada mediante un sistema de resinas intercambiadoras Millipore Milli Q.

- Solución patrón de 1000 mg/L de Al. 1,759 g de $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada acidulada con una solución de ácido sulfúrico diluido hasta 1 L.
- Solución de 1000 mg/L de Cd. 1,000 g de Cd metálico en el mínimo volumen de una solución de HCl 1:1 y diluido a 1 L con HCl al 1 % (V/V).
- Solución patrón de 1000 mg/L de Co. 1,000 g de Co metálico en el mínimo volumen de una solución de HCl 1:1 y diluido a 1 L con HCl al 1 % (V/V).
- Solución patrón de 1000 mg/L de Cr. 3,735 g de cromato potásico en 1 L de agua desionizada.
- Solución patrón de 1000 mg/L de Cu. 1,000 g de Cu metálico en el mínimo volumen de HNO_3 y diluido a 1 L con HNO_3 al 1 % (V/V).

- Solución patrón de 1000 mg/L de Fe. 1,000 g de hilo de hierro en 50 mL de una solución de HNO₃ 1:1 y hasta 1 L de agua desionizada.
- Solución patrón de 1000 mg/L de Hg. 1,080 g de HgO en el mínimo volumen de una solución de HCl 1:1 y hasta 1 L con agua desionizada.
- Solución patrón de 1000 mg/L de Mn. 1,000 g de Mn metálico en el mínimo volumen de una solución de HNO₃ 1:1 y hasta 1 L con una solución de HCl al 1 % (V/V).
- Solución patrón de 1000 mg/L de Mo. 1,840 g de heptamolibdato amónico tetrahidratado en 1 L de hidróxido amónico al 1 % (V/V).
- Solución patrón de 1000 mg/L de Ni. 1,000 g de Ni metálico en el mínimo volumen de una solución de HNO₃ 1:1 y diluido a 1 L con HNO₃ al 1 % (V/V).
- Solución patrón de 1000 mg/L de Pb. 1,598 g de Pb(NO₃)₂ en HNO₃ al 1 % (V/V) y diluido a 1 L.
- Solución patrón de 1000 mg/L de Ti. 1,000 g de Ti metálico en 100 mL de una solución de HCl 1:1 y hasta 1 L con la misma solución de ácido.
- Solución patrón de 500 mg/L de Zn. 0,500 g de Zn metálico en el mínimo volumen posible de una solución de HCl 1:1 y diluido a 1 L con una solución del mismo ácido al 1 % (V/V).
- Ácido nítrico concentrado (65 % V/V).
- Ácido clorhídrico concentrado (37 % V/V).
- Ácido fluorhídrico concentrado (40 % V/V).
- Ácido bórico (99,8 %)

· Instrumentación

Todo el material volumétrico empleado en las operaciones metodológicas para esta determinación se lava con agua, se mantiene 24 horas sumergido en una solución de ácido nítrico al 20 % (V/V) y luego se enjuaga repetidas veces con agua desionizada.

- Mortero de ágata.

- Tamiz de paso de malla de 1 mm.

- Estufa de desecación con selección de temperatura de 105 °C (Heraeus).

- Desecador.

- Balanza analítica de 0,1 mg de precisión (Sartorius).

- Sistema de digestión por microondas Milestone Ethos 900. El equipo cuenta con un sistema de seguridad consistente en aspiración de gases. El sistema de control cuenta con un procesador para la selección de los tiempos de radiación, potencia, periodos de ventilación y de enfriamiento.

- Rotor HPR 1000/6 para la digestión simultánea de 6 muestras bajo alta presión. Cada una de las vasijas de teflón es de 120 mL de capacidad. Cuentan con un sistema de seguridad consistente en una anilla de teflón para evitar sobrepresiones en el interior. Cada vasija está protegida por un cuerpo externo de teflón de alta densidad.

- Espectrómetro de emisión mediante fuente de plasma acoplado inductivamente Applied Research Laboratories comercializado por Fisons Instruments con el modelo 3410+. Los elementos esenciales que lo constituyen y las condiciones de operación se recogen en la *Tabla 2.21*.

Tabla 2.21. Características instrumentales del espectrómetro de emisión mediante plasma y condiciones de operación

Sistema Monocromador	- Modelo 3410 equipo 468 - Fotomultiplicador R955-1 - Distancia focal 100 mm a 546,07 nm - Rendija 2400 líneas · mm ⁻¹
Plasma	Tangencial
Generador de Radiofrecuencias	Modelo 750 W a 27,12 MHz
Energía Generada	650 W
Energía Reflejada	0 – 10 W
Flujo Total de Argón	9,1 L/min
Presión de Argón	80 psi
Flujo de Soporte de Plasma Tangencial de Argón (presión)	7,5 L/min (28 psi)
Flujo de Plasma (presión)	0,8 L/min (23 psi)
Flujo de Gas Portador (presión)	0,8 L/min (40 psi)
Nebulizador	Concéntrico de vidrio tipo Meinhard
Flujo de Gas Portador	0,8 L/min
Aspiración de la Muestra	2,3 mL/min
Sistema de Adquisición de Datos	Programa informático Fisons Instruments 3410 Clónico Mi 486
Ordenador	Epson LX 800
Impresora	

· Procedimiento

- Pesar 0,5 g de muestra seca a 105 °C y tamizada a 1 mm sobre un matraz de reacción.
- Añadir 2–3 mL de agua Milli-Q a cada uno de los reactores.
- Con precaución, añadir 5 mL de ácido nítrico, 1 mL de ácido clorhídrico y 4 mL de ácido fluorhídrico. Agitar suavemente. Introducir cada una de las vasijas en el carrusel. Sellar los reactores.
- Programar el equipo de microondas con las consignas de tiempo y potencia de radiación indicadas en la *Tabla 2.22*.

Tabla 2.22. Programa de tiempo y potencia de radiación para la digestión de las muestras de lodos por microondas

Paso	Tiempo (minutos)	Potencia (W)
1	6	250
2	6	400
3	6	650
4	6	250
5	5	0

- Transcurrido el programa, detener la ventilación. Dejar enfriar los reactores en el interior del equipo durante 10 minutos. Tras ello, enfriar el carrusel en baño de agua hasta temperatura ambiente.
- Abrir los reactores. Con precaución, lavar la tapa superior y el cuerpo de los reactores con agua Milli-Q, recogiendo sobre la disolución. Dejar enfriar y añadir 2,0 g de ácido bórico.
- Trasvasar la disolución a un matraz de 50 mL, lavando el reactor con agua desionizada. Enrasar la disolución.

- Determinar mediante espectroscopía de emisión con plasma los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn. En la *Tabla 2.23* se recogen las longitudes de onda seleccionadas para cada elemento.

La decisión de tomar una longitud de onda determinada se adoptó mediante barrido previo del espectro completo para cada metal. En esta decisión se evaluó fundamentalmente la selectividad que lleva asociada y en un segundo término la sensibilidad y límite de detección que se pueden obtener.

Tabla 2.23. Longitudes de onda seleccionadas, rango lineal, sensibilidad, límites de detección y reproducibilidad en lodos para la medida de los metales Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn por espectroscopía de emisión mediante plasma acoplado inductivamente

Elemento	Longitud de onda (nm)	Rango lineal (mg/L)	Sensibilidad (Kcuen. L/mg)	Límite de detección (mg/L)	RSD (%) n=6
Al	396,152	0-1000	1,05	0,028	30,05
Cd	226,502	0-10	8,90	0,0034	n.d.
Co	228,616	0-10	4,30	0,0070	n.d.
Cu	324,754	0-10	5,60	0,0054	1,13
Cr	267,716	0-10	4,20	0,0071	8,48
Fe	259,940	0-1000	4,20	0,0071	8,68
Mn	257,610	0-10	22,0	0,0062	5,23
Hg	194,227	0-10	1,20	0,025	n.d.
Mo	202,030	0-10	3,80	0,0079	6,52
Ni	231,604	0-10	1,90	0,015	5,86
Pb	220,353	0-10	0,70	0,042	18,21
Ti	334,941	0-100	7,90	0,0038	5,03
Zn	213,856	0-10	17,0	0,0018	6,75

n.d.; no detectado en el lodo

· Cálculo y expresión de los resultados

La cuantificación se realiza mediante calibración externa. Los resultados se expresan en mg/Kg de lodo en materia seca.

9. MÉTODOS MATEMÁTICOS EMPLEADOS EN LA INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

9.1 Análisis estadístico elemental

Para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos se utilizaron algunas herramientas estadísticas²⁹ muy útiles en el esclarecimiento de importantes poblaciones de datos como las generadas en este trabajo. A continuación se describen todos los parámetros y métodos de análisis estadístico empleados.

9.1.1 Estadística descriptiva

Entre las distintas formas de cálculo del valor medio, la más extendida es la media aritmética (\bar{x}) o simplemente media, que se obtiene sumando todas las mediciones y dividiendo por el número realizado de las mismas (n). Expresado matemáticamente:

$$\bar{x} = \sum x_i \cdot n^{-1}$$

Variación o dispersión de una serie de datos numéricos es el grado con que se extienden alrededor de su valor medio. Las medidas de dispersión empleadas son:

- Amplitud total (A_t) o recorrido, es la diferencia entre el valor máximo y mínimo ($X_{\max} - X_{\min}$) de una serie de mediciones. Es un parámetro estadístico muy sencillo que sólo depende de los valores extremos, sin utilizar los valores intermedios.

$$A_t = X_{\max} - X_{\min}$$

- La desviación estándar (s), es la medida más utilizada de dispersión de los datos con respecto al valor medio. Ésta se define por la fórmula:

$$s = \left(\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \cdot (n-1)^{-1} \right)^{1/2}$$

El cuadrado de la desviación estándar es una cantidad estadística muy importante, conocida como varianza. La particularidad de este concepto estadístico estriba en que la varianza de una suma o diferencia de cantidades independientes es igual a la suma de las varianzas.

Las nuevas variables obtenidas a partir de los datos originales, media y desviación estándar, se denominan datos tipificados o normalizados (Z) y vienen dados por la expresión:

$$Z = (x - \bar{x}) \cdot s^{-1}$$

9.1.2 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 (una relación entre variables tal que el incremento del valor de una supone el decremento de la otra con la que se relaciona). Un valor de $+1,00$ representa una correlación positiva perfecta. Un valor de $0,00$ quiere decir que no existe relación entre las variables.

El coeficiente de correlación más frecuentemente utilizado es el denominado coeficiente de Pearson, r , también llamado de correlación lineal o de correlación momento – producto. El valor de la correlación no depende de las unidades utilizadas para cada variable.

9.2 Análisis estadístico multivariante

Se pretende con este análisis encontrar una estructura interna de los datos experimentales obtenidos no accesible a primera vista³⁰⁻³¹. Para ello se emplearon el análisis factorial o de componentes principales y el análisis cluster³²⁻³³.

9.2.1 Análisis factorial o de componentes principales

Una vez construida la matriz de correlación de los datos para buscar las asociaciones entre las variables, alguna de las cuales se correlacionarán significativamente, se realiza un análisis factorial o de componentes principales. Con este se persigue encontrar una serie de variables latentes, menor en número a las que componen la matriz, combinaciones lineales de las primeras. Cada una de esas nuevas variables, factores o componentes principales, tendrán un significado en función del porcentaje de varianza explicado por cada uno de ellos y de la participación de las variables originales en los mismos. Esto se calcula matemáticamente mediante un programa informático, por un procedimiento iterativo, que nos define los autovalores de la matriz, los autovectores asociados (cada uno de los cuales representa un componente principal de la matriz de correlación), las varianzas interpretadas por cada uno de ellos, sus factores de carga y las coordenadas de cada una de las observaciones, en función de los componentes principales seleccionados.

Con ello, cada una de las M variables (x_i) queda interpretada en función de los componentes principales obtenidos ($F_1, F_2, F_3 \dots$) de la forma:

$$X_i = a_i F_1 + b_i F_2 + c_i F_3 + \dots$$

siendo a_i, b_i, c_i, \dots los factores de carga de los componentes principales para la variable i.

Por último, se realiza la rotación de ejes, por el método normal Varimax, con objeto de proporcionar una nueva situación de los mismos que permita una representación más sencilla. Así, se obtienen los varivalores y varivectores, en los que las variables originales participan de forma más evidente.

Este tipo de análisis nos permite la representación de mapas de posición de las variables (determinaciones analíticas) y mapas de posición de casos (puntos de muestreo), donde se representa cada uno de los parámetros y muestras respectivamente en función de los componentes principales seleccionados.

9.2.2 Análisis clúster

El análisis clúster engloba un conjunto de algoritmos que permiten una clasificación en estructuras con significado de cualquier conjunto de observaciones realizadas.

Considerada una matriz de datos $X = (X_{ij})$ donde X_{ij} es el valor de la variable j en el i -ésimo individuo, y cada una de las filas y columnas formadas por M y N observaciones y variables, respectivamente, el análisis clúster determina M o N subconjuntos, según proceda, de tal forma que cada individuo o variable pertenezca a una, y sólo una, de estas clases, en base a una medida de similitud entre los puntos que representan a cada una de las observaciones o variables correspondientes.

Una vez fijado el criterio de similitud a utilizar (“distancia”), el programa une el primer elemento suministrado con el más cercano a él. Ambos se dice que se han formado a un nivel que es la distancia a la que se encuentran; de esta forma son considerados como un nuevo elemento cuyos valores o coordenadas se calculan como la media de las correspondientes a las iniciales.

A partir de ahí, cada elemento unitario se relacionará con el más cercano y, en su defecto, con los elementos ya formados por la combinación de varios, los cuales irán enlazándose sucesivamente con el que se formó en primer lugar hasta concluir el clúster. La media de cada interacción se calcula ponderada con el número de los grupos que se une en un paso dado.

Se ha aplicado un método jerarquizado de tipo aglomerativo para el análisis clúster.

Los resultados de este tratamiento se expresan de forma tabulada y en gráficos denominados dendogramas que permiten una rápida e intuitiva visualización, asimilándose los distintos grados de agrupación.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. APHA-AWWA-WPCF; Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Editorial Díaz de Santos, 1992.
2. RODIER, J.; Análisis de aguas (I). 6ª edición, 1981.
3. LOTI, G. And GALOPPINI, C.; Análisis químico agrario. Edición Alambra, 1986.
4. EPA Method 3630 C.
5. PINO, V.; AYALA, J. H.; AFONSO, A. M. and GONZÁLEZ, V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media. *Journal of Chromatography A*, 2000, **869**, 515.
6. CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Department of toxic substances control, hazardous materials laboratory. Environmental technology certification program: Microwave-accelerated reaction system, model MARS-X, for the extraction of organic pollutants from solid matrices. Certificate number 01-01-035, December 2000.
7. MIEGE, C.; DUGAY, J. and HENNION, M. C.; Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, **995**, 87.
8. NOORDKAMP, E. R.; GROTENBUIJS, J. T. C. and RULKENS, W. H.; Selection of an efficient extraction method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil and sediment. *Chemosphere*, 1997, **35**, 1907.
9. MANOLI, E.; SAMARA, C.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste waters and sewage sludge: Extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection. *Chromatographia*, 1996, **43**, 135.

10. THOMPSON, S.; BUDZINSKI, H.; LEMENACH, K.; LETELLIER, M. and GARRIGUES, P. Multi-residue analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorobiphenyls, and organochlorine pesticides in marine sediments. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 196.
11. PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE-GARCÍA, J. L. and LUQUE DE CASTRO, M. D. Automated fast extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron capture detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, **994**, 159.
12. SHABIR, G. A. Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. *Journal of Chromatography A*, 2002, **1**, 000-000 (article in press).
13. NOGUEZ MÉNDEZ, N. A.; QUIRINO BARREDA, C. T.; DEL CASTILLO GARCÍA, B.; ROJAS OVIEDO, I.; RUBIO MARTÍNEZ, A. y RETCHIKIMAN CORONA, B. Diseño y validación de un método analítico por cromatografía líquida de alta eficacia para la cuantificación de tolbutamida, acetamida y propianamida en dispersiones sólidas. *Ars Pharmaceutica*, 2000, **41**, 347-355.
14. PRADOS-ROSALES, R. C.; LUQUE GARCÍA, J. L. and LUQUE DE CASTRO, M. D. Rapid analytical method for the determination of pesticides residues in sunflower seeds based on focused microwave-assisted soxhlet extraction prior to gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2003, **993**, 121-129.
15. EURACHEM GUIDE. The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation an related topics.
<http://w.w.w.eurachem.bam.de/guides/valid.pdf>
16. ICH. Guidance for industry. Q2B validation of analytical procedure: methodology.
<http://w.w.w.fda.gov/cder/guidance/index.htm>

17. PRICHARD, E. Quality in the analytical chemistry laboratory. ACOL, Wiley & Sons, 1995.
18. SKOOG, D. A. and LEARY, J. J. Análisis instrumental. McGraw-Hill, 4^a edición, 1998.
19. EPA Method 8310
20. MANGAS, E.; VAQUERO, M. T.; COMELLAS, L. and BROTO-PUIG, F.; Analysis and fate of aliphatic hydrocarbons, linear alkylbenzenes, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils. Chemosphere, 1998, **36**, 61.
21. XP X 33-012. French Standardization; Analysis of organic micropollutants.
22. LOPEZ-AVILA and RICHARD YOUNG; Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments. Analytical Chemistry, 1994, **66**, 1097.
23. BUDZINSKI, H.; LETELLIER, M.; GARRIGUES, P. and LE MENACH, K.; Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments. Study of moisture effect. Journal of Chromatography A, 1999, **837**, 187.
24. LOPEZ-AVILA, V.; YOUNG, R.; BENEDICTO, J.; HO, P. and KIM, R. Extraction of organic pollutants from solid samples using microwave energy. Anal. Chem., 1995, **67**, 2096.
25. LETELLIER, M. and BUDZINSKI, H.; Influence of sediment grain size on the efficiency of focused microwave extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. Analyst, 1999, **124**, 5.

26. WINGEN, L. M.; LOW, J. C. and FINLAYSON-PITTS, B. J. Chromatography, absorption, and fluorescence: A new instrumental analysis experiment on the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in cigarette smoke. *Journal of Chemical Education*, 1998, **75**, 1599.

27. DUPONT, G.; DELTEIL, C.; CAMEL, V. and BERMOND, A. The determination of polychlorinated biphenyls in municipal sewage sludge using microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 1999, **124**, 453-458.

28. SKOOG, D. A.; WEST, D. M. and HOLLER, F. J. *Química analítica*. 6ª edición, Méjico, 1995.

29. MILLER, J. C. and MILLER, J. N. *Estadística para química analítica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 2ª edición, Méjico, 1993.

30. KENDALL, M. *Multivariate análisis*. Griffin, London, 1975.

31. MURTAGH, H. H. *Multivariate analysis*. Reidel Publishing Co., 1987.

32. ANDERBERG, M. R. *Cluster analysis for applications*. Academic Press, New York, 1973.

33. MASSART, D. L. and KAUFMAN, L. *The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis*. Wiley, New York, 1983.

CAPÍTULO 3

PRESENTACIÓN y DISCUSIÓN de RESULTADOS

1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos según el siguiente orden de contenidos:

- En primer lugar se analizará individualmente la evolución temporal de cada uno de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos muestreados durante un año en los distintos tipos de lodos, tanto primarios como secundarios, digeridos y compostados. A continuación se estudiará la evolución de forma conjunta de la suma de todos ellos, de nuevo, diferenciando entre los distintos tipos de lodos. De este modo se pretende realizar una diferenciación entre los meses en los que los lodos poseen una mayor concentración de estos compuestos y los meses de menor concentración de los mismos, buscando las posibles causas de estas variaciones.
- Seguidamente se presenta un estudio de la presencia de cada PAH en cada uno de los meses estudiados. El objetivo de éste, es averiguar cuales son los hidrocarburos aromáticos policíclicos que aparecen a mayor concentración tanto a lo largo del proceso de depuración como a lo largo del periodo de muestreo.
- A continuación se presenta un apartado de consideraciones generales acerca de los datos obtenidos, realizándose un estudio comparativo de las legislaciones existentes que regulan el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de depuradoras.
- También se realizará un estudio de los parámetros de caracterización humedad, sólidos fijos y sólidos volátiles en las muestras de lodos, con el objetivo de analizar la evolución de los mismos a lo largo del proceso de depuración y durante los meses muestreados.

- Se estudiará la presencia de metales en los lodos muestreados con el fin de averiguar los que aparecen a mayor concentración tanto a lo largo del año como del proceso de depuración. Así mismo se realizarán las consideraciones legales oportunas.
- Finalmente, se tratarán mediante criterios estadísticos los resultados obtenidos con el objetivo de analizar las posibles relaciones existentes entre hidrocarburos aromáticos policíclicos así como entre el resto de parámetros estudiados.

2. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados de la estación depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera entre los meses de mayo de 2002 y abril de 2003.

En las *Figuras 3.1-3.8* se muestran algunos cromatogramas representativos, tanto con detección de fluorescencia como UV, de lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados procedentes de la EDAR de Jerez de la Frontera. En la *Tabla 2.27* se muestra la relación entre el número de cada pico del cromatograma y el hidrocarburo aromático policíclico al que corresponde.

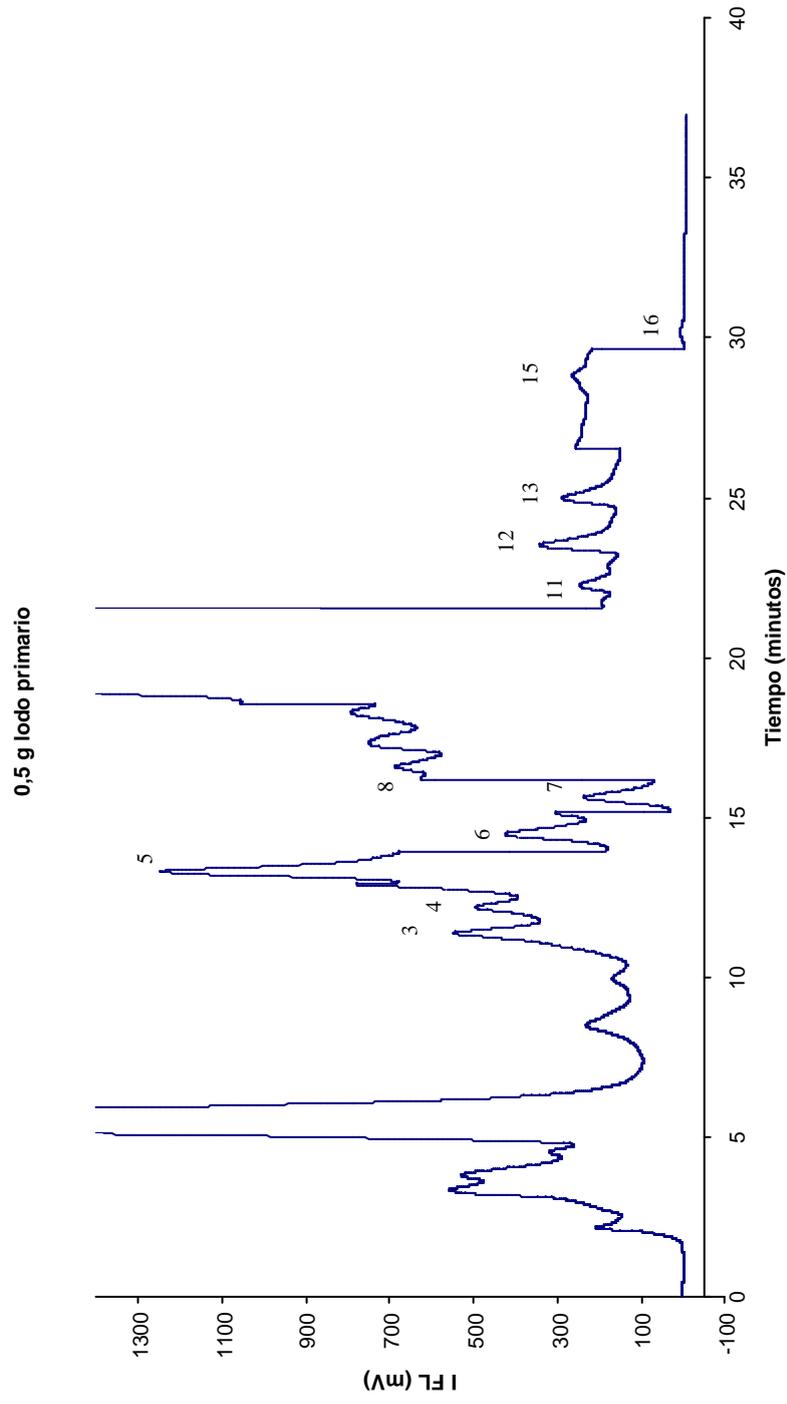


Figura 3.1. Cromatograma de 0,5 g de lodo primario procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección por fluorescencia

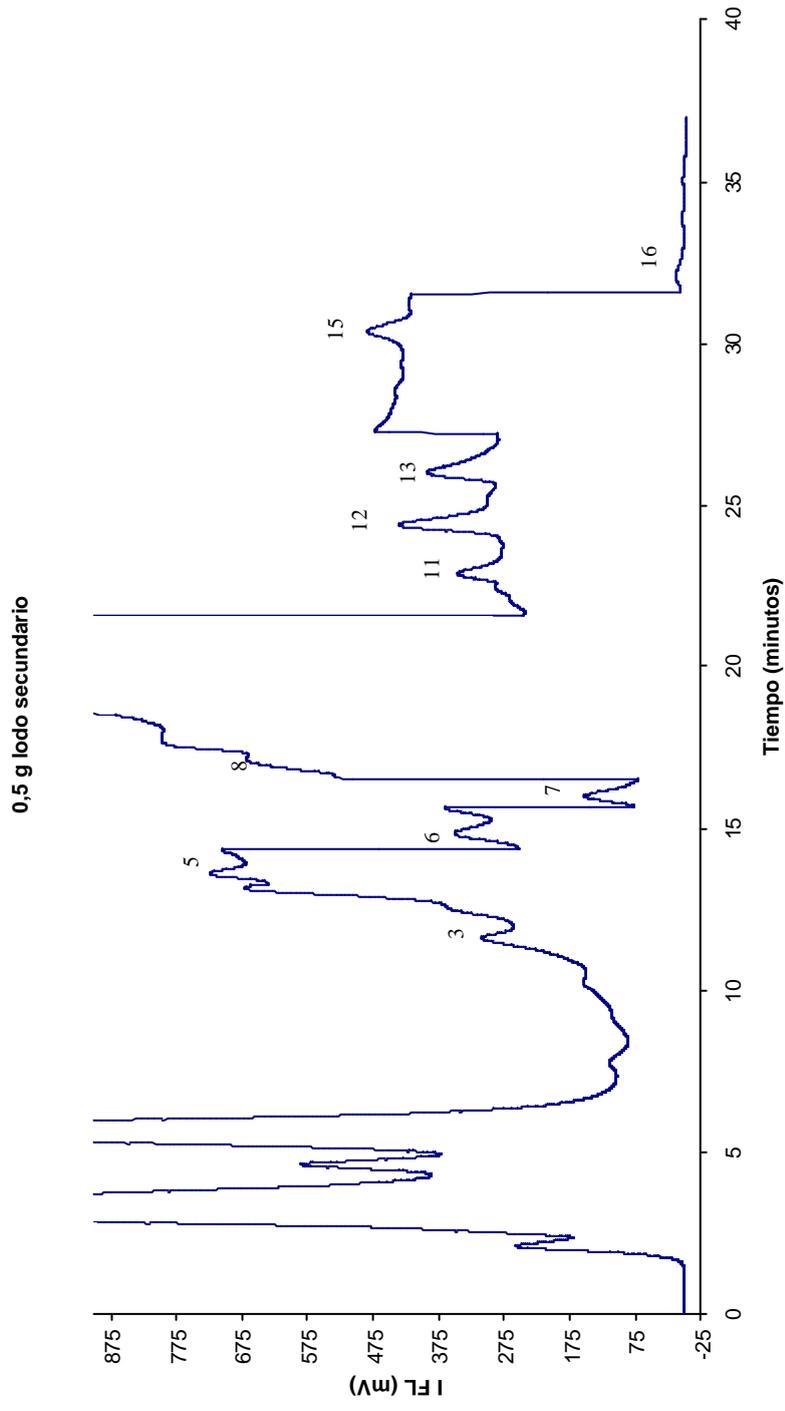


Figura 3.2. Cromatograma de 0,5 g de lodo secundario procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección por fluorescencia

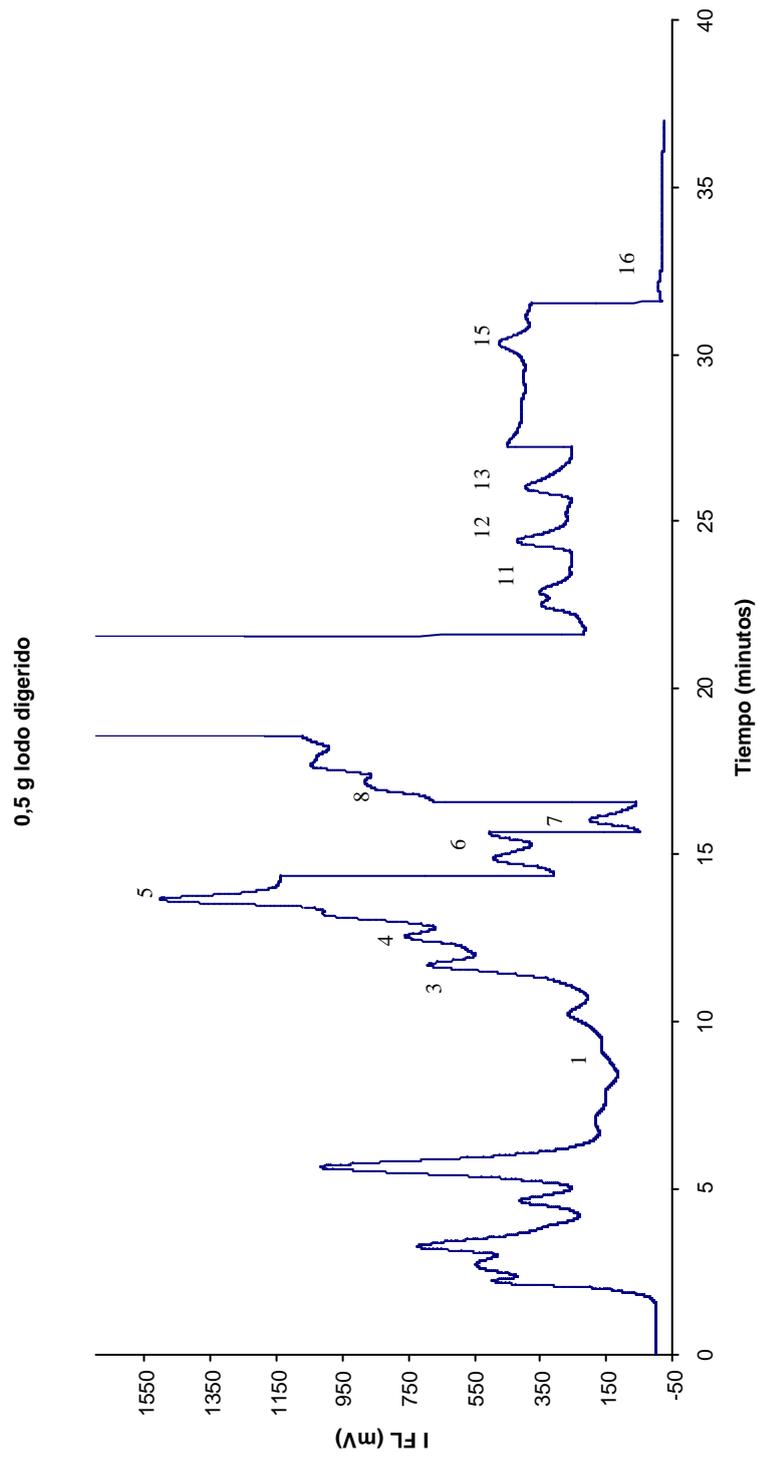


Figura 3.3. Cromatograma de 0,5 g de lodo digerido procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección por fluorescencia

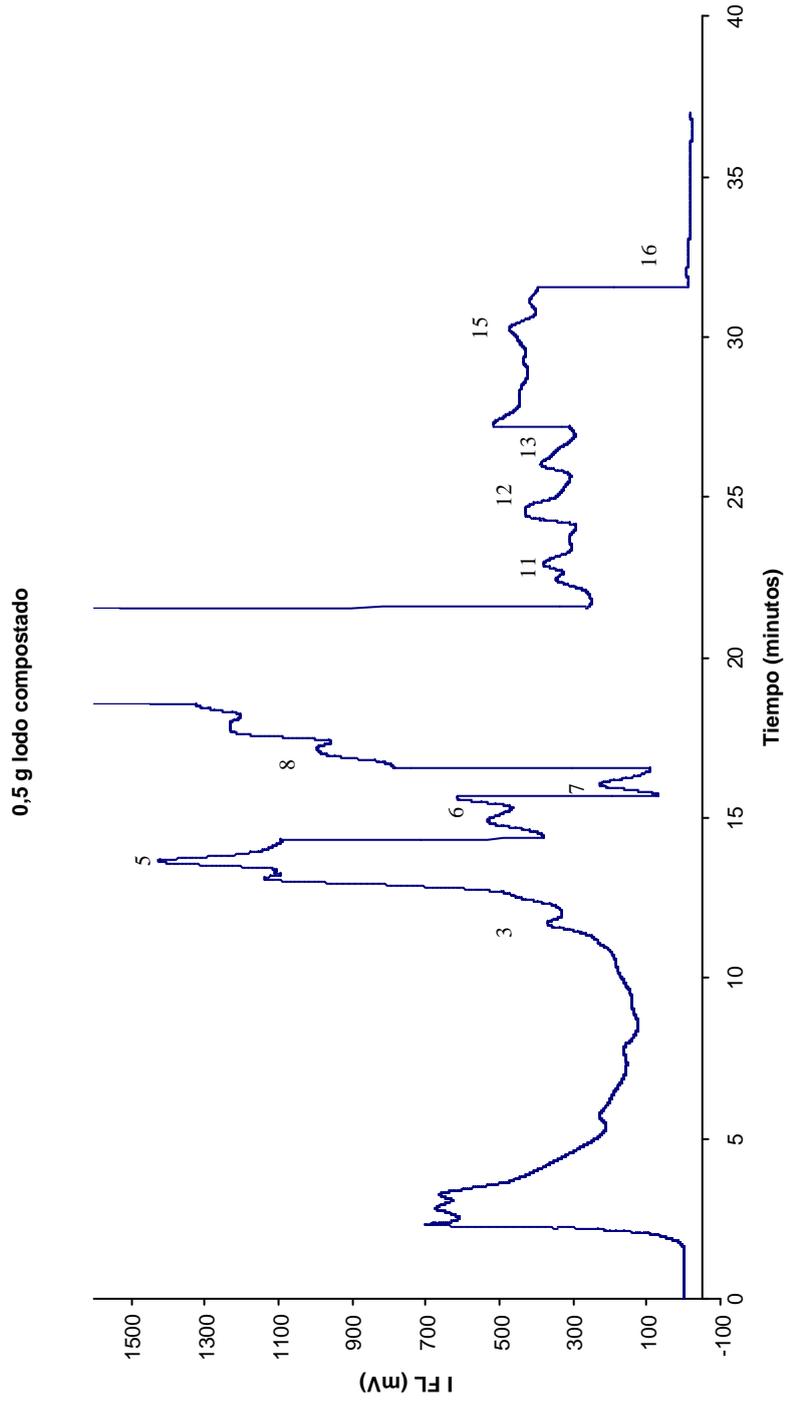


Figura 3.4. Cromatograma de 0,5 g de lodo compostado procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección por fluorescencia

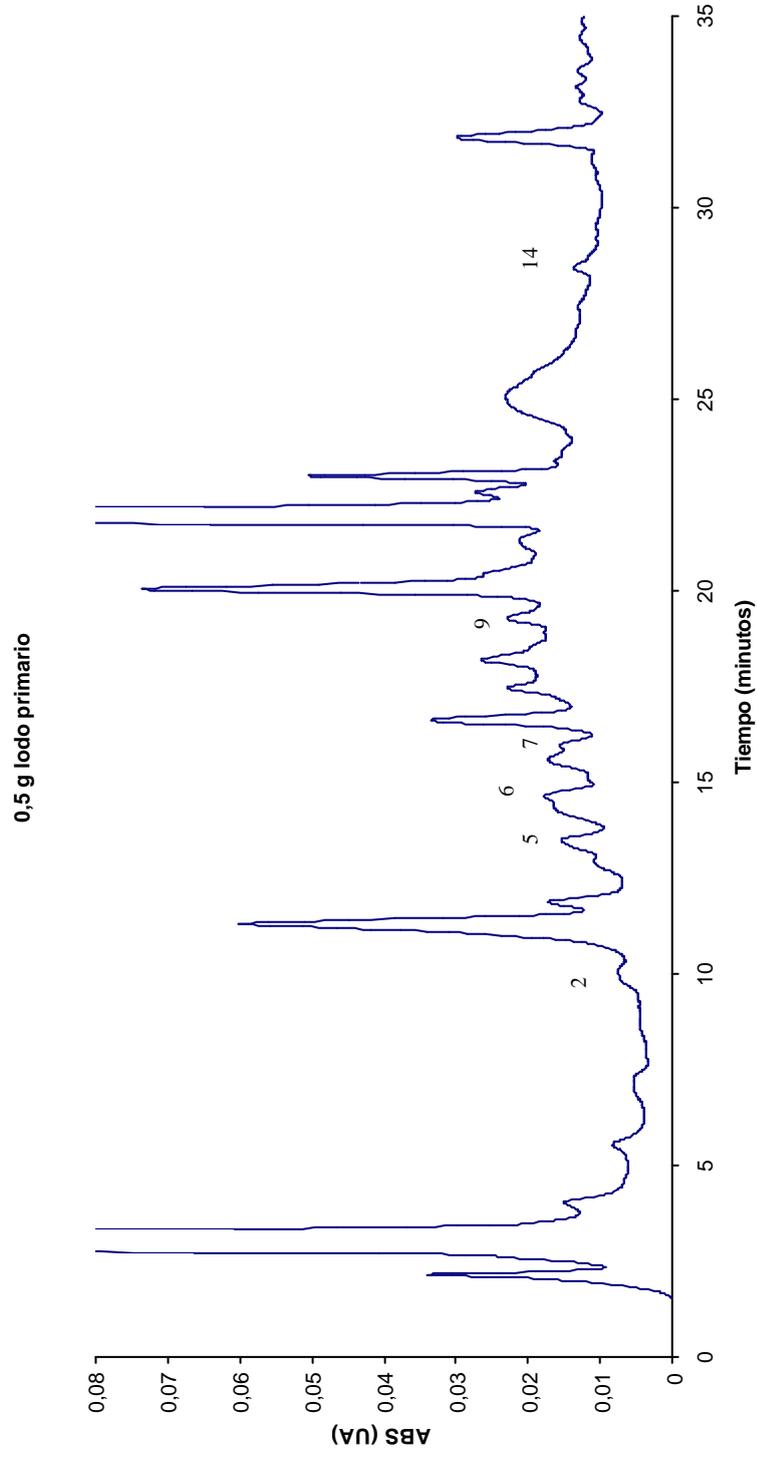


Figura 3.5. Cromatograma de 0,5 g de lodo primario procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección ultravioleta

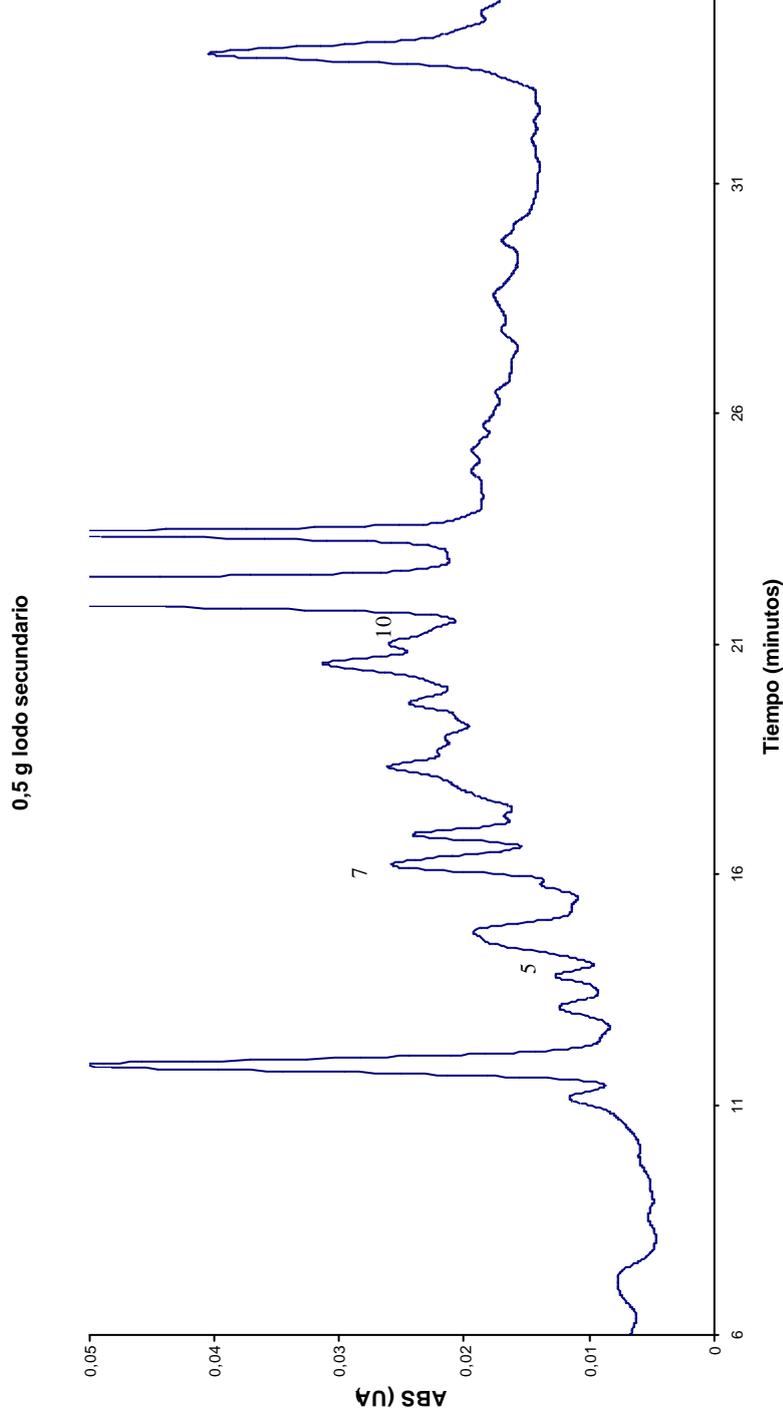


Figura 3.6. Cromatograma de 0,5 g de lodo secundario procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección ultravioleta

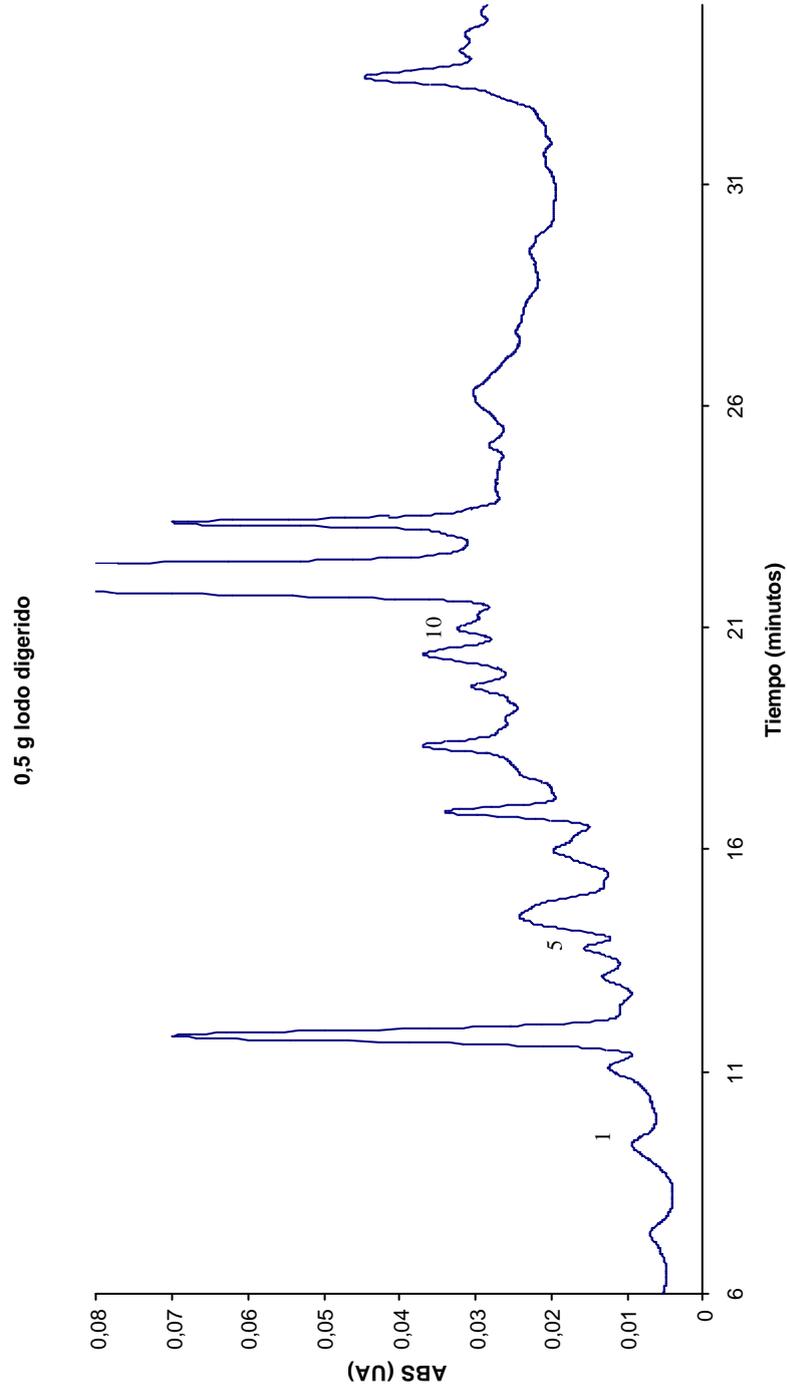


Figura 3.7. Cromatograma de 0,5 g de lodo digerido procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección ultravioleta

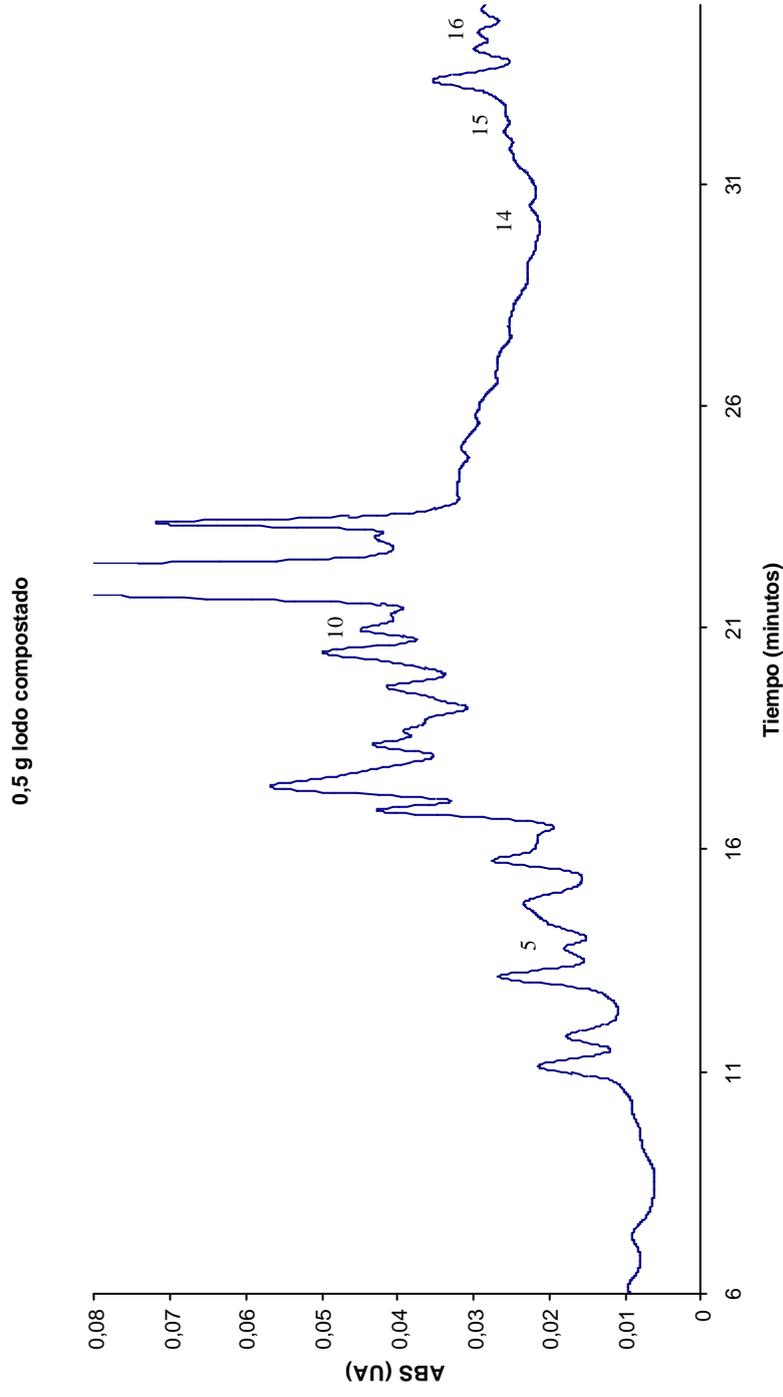


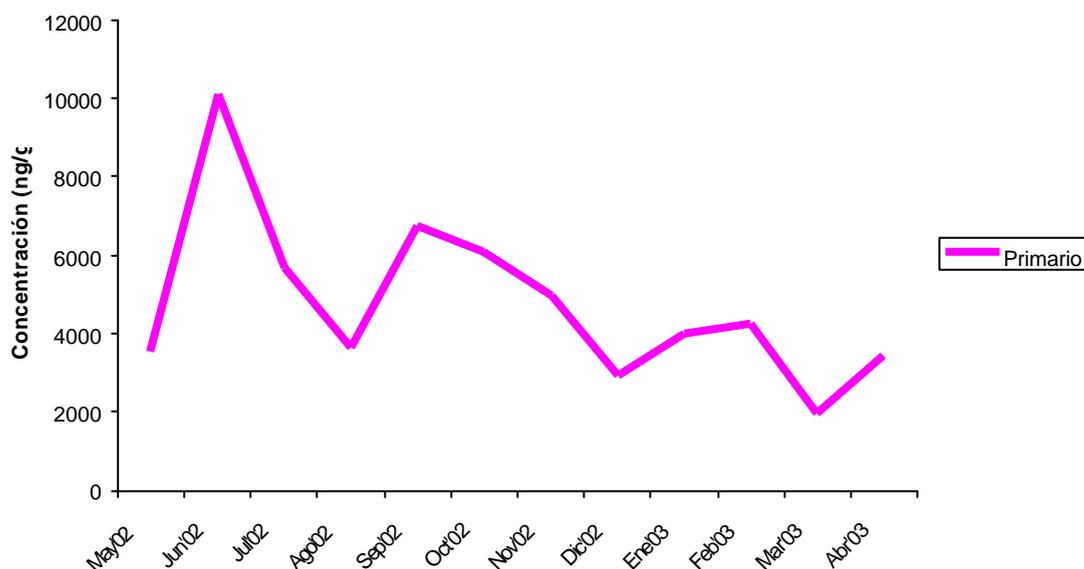
Figura 3.8. Cromatograma de 0,5 g de lodo compostado procedente de la EDAR de Jerez de la Frontera (Cádiz). Detección ultravioleta

2.1 Evolución temporal de los PAHs

En este apartado se estudian, tanto individualmente como en conjunto, la evolución a lo largo del tiempo de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. En las *Tablas 3.1-3.16* y en las *Figuras 3.10-3.25* se presentan los resultados obtenidos para cada uno de éstos y en la *Figura 3.26* la evolución del conjunto de los 16 PAHs analizados.

En los lodos primarios, que son los que están más influenciados por las condiciones externas al proceso de depuración, es donde se puede observar con mayor claridad la evolución de los PAHs a lo largo del periodo de tiempo muestreado (*Figura 3.9*). Se aprecia que la concentración de PAHs es más elevada en los meses de verano, debido a la escasez de lluvia, lo que produce una mayor concentración de estos compuestos en los lodos.

Figura 3.9. Evolución temporal de los PAHs en los lodos primarios



A continuación se expone la evolución temporal de cada uno de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos estudiados. Como se ha comentado en el párrafo anterior, en general se observa una concentración más elevada de PAHs en los meses estivales. No obstante, se aprecia una subida en la concentración de los hidrocarburos aromáticos más volátiles en los meses de septiembre y octubre de 2002. Según algunos autores¹, los PAHs más volátiles poseen un origen industrial, de modo que este aumento de concentración podría asociarse con el aporte de PAHs debido a la industria bodeguera de la zona, ya que es precisamente en estos meses cuando se encuentran en máxima actividad debido a la vendimia y el posterior tratamiento de la uva recolectada.

Los PAHs benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno son los de mayor peso molecular y han sido asociados en la bibliografía² a un origen doméstico de los mismos. Así, podemos apreciar en estos seis compuestos que la concentración de los mismos tiende a ser constante a lo largo del año, aunque con una evolución marcada por la meteorología, con máximos de concentración en los meses estivales y mínimos en los de invierno, observándose, además, una disminución de los mismos en los meses de noviembre y marzo-abril, lo cual puede deberse a las primeras lluvias otoñales y primaverales, respectivamente.

· Naftaleno

En la *Tabla 3.1* y en la *Figura 3.10* se recogen las concentraciones encontradas de naftaleno en los lodos.

Las concentraciones de este hidrocarburo son más elevadas en los meses de verano que en los de invierno debido, como se ha comentado con anterioridad, a la climatología de la zona. Sin embargo, en los meses de septiembre y octubre se observa un fuerte incremento en la concentración de los mismos que puede ser asociada a la actividad bodeguera de la región.

· Acenaftileno

En la *Tabla 3.2* y en la *Figura 3.11* se recogen las concentraciones encontradas de acenaftileno en los lodos.

Sólo se ha detectado acenaftileno en tres de las muestras analizadas por lo que no se puede realizar un estudio acerca de la evolución temporal de este hidrocarburo.

· Acenafteno

En la *Tabla 3.3* y en la *Figura 3.12* se recogen las concentraciones encontradas de acenafteno en los lodos.

Al igual que en el caso del naftaleno, las concentraciones de este hidrocarburo son más elevadas en los meses de verano observándose, del mismo modo, un aumento de concentración del mismo en el mes de octubre relacionado, con probabilidad, al incremento de la actividad de las industrias bodegueras de la zona.

· Fluoreno

En la *Tabla 3.4* y en la *Figura 3.13* se recogen las concentraciones encontradas de fluoreno en los lodos.

Aunque las concentraciones son más elevadas en los meses de verano que en los de invierno, de nuevo el máximo de concentración se encuentra en el mes de octubre de 2002.

· Fenantreno

En la *Tabla 3.5* y en la *Figura 3.14* se recogen las concentraciones encontradas de fenantreno en los lodos.

La concentración de este hidrocarburo tiende a ser constante durante todo el año, si bien es cierto, que como ocurre con el resto de PAHs, se aprecia una disminución del mismo durante los meses de invierno debido al régimen lluvioso característico de esa época del año.

· Antraceno

En la *Tabla 3.6* y en la *Figura 3.15* se recogen las concentraciones encontradas de antraceno en los lodos.

La concentración de este hidrocarburo está claramente marcada por la climatología de la zona, dándose las concentraciones máximas en los meses de verano y las mínimas en los de invierno.

· Fluoranteno

En la *Tabla 3.7* y en la *Figura 3.16* se recogen las concentraciones encontradas de fluoranteno en los lodos.

Al igual que como ocurre con el fenantreno, la concentración de fluoranteno tiende a ser constante durante todo el año, no observándose variaciones muy acusadas en la concentración del mismo.

· Pireno

En la *Tabla 3.8* y en la *Figura 3.17* se recogen las concentraciones encontradas de pireno en los lodos.

El pireno es el hidrocarburo aromático policíclico que se encuentra en mayor concentración en la mayoría de las muestras analizadas. La evolución de este PAH a lo largo del periodo muestreado parece estar influenciada tanto por el factor climático como por el industrial, ya que aunque de forma genérica se aprecian concentraciones mayores de pireno en los meses estivales, se encuentra una importante concentración del mismo en los meses de septiembre y octubre, meses, que como se ha comentado con anterioridad, son los de máxima actividad de la industria bodeguera característica de la zona.

· Benzo[a]antraceno

En la *Tabla 3.9* y en la *Figura 3.18* se recogen las concentraciones encontradas de benzo[a]antraceno en los lodos.

La concentración de este hidrocarburo es mayor en los meses de verano que en los de invierno. La climatología es el factor predominante en la evolución del mismo.

· Criseno

En la *Tabla 3.9* y en la *Figura 3.19* se recogen las concentraciones encontradas de criseno en los lodos.

Aunque la concentración de criseno no presenta grandes variaciones durante todo el año, se aprecia un incremento de la concentración de éste durante los meses de enero, febrero y abril, cuyas causas, son difíciles de determinar al ser el único compuesto que presenta este comportamiento.

· Benzo[b]fluoranteno

En la *Tabla 3.11* y en la *Figura 3.20* se recogen las concentraciones encontradas de benzo[b]fluoranteno en los lodos.

Como se ha comentado con anterioridad, la evolución temporal de este hidrocarburo vienen marcada por la climatología de la zona, apreciándose los máximos de concentración en los meses de verano.

· Benzo[k]fluoranteno

En la *Tabla 3.12* y en la *Figura 3.21* se recogen las concentraciones encontradas de benzo[k]fluoranteno en los lodos.

Las concentraciones de este hidrocarburo en los lodos son muy bajas, si bien, puede apreciarse la presencia del mismo en los meses de climatología más favorable.

· Benzo[a]pireno

En la *Tabla 3.13* y en la *Figura 3.22* se recogen las concentraciones encontradas de benzo[a]pireno en los lodos.

Al igual que en el caso del benzo[b]fluoranteno, la climatología es el factor más influyente en la evolución de la concentración del mismo.

· Dibenzo[a,h]antraceno

En la *Tabla 3.14* y en la *Figura 3.23* se recogen las concentraciones encontradas de dibenzo[a,h]antraceno en los lodos.

El comportamiento es análogo al caso anterior.

· Benzo[g,h,i]perileno

En la *Tabla 3.15* y en la *Figura 3.24* se recogen las concentraciones encontradas de benzo[g,h,i]perileno en los lodos.

La evolución del benzo[g,h,i]perileno es prácticamente constante a lo largo del año, si bien es cierto el incremento de la concentración del mismo en el mes de junio.

· Indeno[1,2,3-cd]pireno

En la *Tabla 3.16* y en la *Figura 3.25* se recogen las concentraciones encontradas de indeno[1,2,3-cd]pireno en los lodos.

Se puede apreciar una evolución del mismo, dándose las concentraciones más bajas en los meses de mayor régimen de precipitaciones (noviembre-diciembre; marzo-abril).

Tabla 3.1. Concentración de naftaleno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	895	790	604	1583	1103	416	n.d.	1632	402	476	522
	%	12	11	8	21	15	6	4	3	0	3	5
SECUNDARIO	ng/g	741	982 (1132)*	364	1140	2515	319	230	445	n.d.	322	493
	%	11	12	4	13	30	4	3	5	0	4	6
DIGERIDO	ng/g	584	878	685	1169	1103	234	358	439	n.d.	336	n.d.
	%	9	14	11	18	17	4	6	7	0	5	0

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.2. Concentración de acenaftileno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	897	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	%	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
SECUNDARIO	ng/g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DIGERIDO	ng/g	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	596	n.d.	n.d.	n.d.	608
	%	0	0	0	0	0	0	49	0	0	0	51

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.3. Concentración de acenafteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO												
ng/g	189	337	355	329	380	438	227	131	121	n.d.	n.d.	n.d.
%	8	13	14	13	15	17	9	5	5	0	0	0
SECUNDARIO												
ng/g	326	138	297	n.d.	250	470	437	121	149	137	n.d.	n.d.
%	14	6	13	0	11	20	19	5	6	6	0	0
DIGERIDO												
ng/g	221	306	474	n.d.	383	509	240	163	178	313	n.d.	n.d.
%	8	11	17	0	14	18	9	6	6	11	0	0

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.4. Concentración de fluoreno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO												
ng/g	n.d.	203	207	191	191	258	157	71	68	<LOQ	n.d.	n.d.
%	0	15	15	14	14	19	12	5	5	0	0	0
SECUNDARIO												
ng/g	217	n.d.	152	81	90	326	523	n.d.	156	n.d.	269	359
%	10	0	7	4	4	15	24	7	0	0	12	17
DIGERIDO												
ng/g	162	204	312	320	242 (205)*	352	192	135	139	246	205	234
%	6	7	11	12	9	13	7	5	5	9	7	9

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.5. Concentración de fenantreno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g 351 (291)*	1180	741	n.d.	705	540	657	313	336	598	379	500
	% 6	19	12	0	11	9	10	5	5	9	6	8
SECUNDARIO	ng/g 489	489	n.d.	222 (224)*	n.d.	495	n.d.	200	205	384	n.d.	1271
	% 13	13	0	6	0	13	0	5	5	10	0	34
DIGERIDO	ng/g 784	943	n.d.	1013 (1464)*	n.d.	965	724	440	429	730	948	752
	% 10	12	0	13	0	12	9	6	6	9	12	10

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.6. Concentración de antraceno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g <LOQ	66	64	58	30	28	37	<LOQ	33	44	26	35
	% 0	16	15	14	7	7	9	0	8	10	6	8
SECUNDARIO	ng/g 45	28	72	n.d.	n.d.	24	27	<LOQ	26	39	35	50
	% 13	8	21	0	0	7	8	0	8	11	10	14
DIGERIDO	ng/g 40	44	92	86	54	50	37	<LOQ	34	46	50	49
	% 7	8	16	15	9	9	6	0	6	8	9	8

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.7. Concentración de fluoranteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Febr'03	Mar'03	Abr'03	
PRIMARIO	ng/g	119	248	183	199	248	200	278 (214)*	143	226 (188)*	236	169	157
	%	5	10	8	8	10	8	12	6	9	10	7	7
SECUNDARIO	ng/g	298	137	187	94	n.d.	217	239	121	146	245	153	146
	%	15	7	9	5	0	11	12	6	7	12	8	7
DIGERIDO	ng/g	193	217	n.d.	338	518 (608)*	387	264 (252)*	197 (185)*	217	282	297	241 (225)*
	%	6	7	0	11	16	12	8	6	7	9	9	8

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.8. Concentración de pireno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03	
PRIMARIO	ng/g	578	2304	1261	975	1825	1328	1063 (1382)*	708	725	1134	702	n.d.
	%	5	18	10	8	14	11	8	6	6	9	6	0
SECUNDARIO	ng/g	924	1275	2401	866	n.d.	2502	n.d.	837	628	784	1136	1781 (1986)*
	%	7	10	18	7	0	19	0	6	5	6	9	14
DIGERIDO	ng/g	1384	1472	n.d.	1911	n.d.	1452	1178	824	953	1246	1677 (1450)*	1690 (1720)*
	%	10	11	0	14	0	11	9	6	7	9	12	12

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.9. Concentración de benzo[a]antraceno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	512	262	496	617	354	352	282	n.d.	251	n.d.	358
	%	15	8	14	18	10	10	8	0	7	0	10
SECUNDARIO	ng/g	n.d.	n.d.	n.d.	492	396	465	491	n.d.	305	n.d.	666
	%	0	0	0	17	14	17	17	0	11	0	24
DIGERIDO	ng/g	892	n.d.	312	846	1413	1317	n.d.	n.d.	373	n.d.	360
	%	15	0	5	14	24	22	0	0	6	0	6

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.10. Concentración de criseno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	449	198	483	332	328	462	194	302	668	884	1101
	%	8	4	9	6	6	9	4	6	12	16	20
SECUNDARIO	ng/g	n.d.	554	409	n.d.	238	913	248	353	608	316	n.d.
	%	0	15	11	0	7	25	7	10	17	9	0
DIGERIDO	ng/g	351	233	408	396	594	268	101	n.d.	684	383	1003
	%	7	4	8	8	11	5	2	0	13	7	16

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.11. Concentración de benzo[b]fluoranteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	132	637	211	n.d.	166	199 (157)*	143	198	238	104	177
	%	6	27	9	0	7	8	6	8	10	4	7
SECUNDARIO	ng/g	167	315	341 (346)*	139	133	431 (422)*	138	156	302	122	197
	%	6	11	12	5	5	15	5	5	10	4	7
DIGERIDO	ng/g	308	335	457	349 (424)*	390	214	129	183	263	252	236
	%	9	10	14	11	12	7	4	6	8	8	7

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.12. Concentración de benzo[k]fluoranteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	<LOQ	93	<LOQ	36	38	n.d.	<LOQ	45	37	<LOQ	<LOQ
	%	0	37	0	14	15	0	0	18	15	0	0
SECUNDARIO	ng/g	<LOQ	45	60	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	65	<LOQ	<LOQ
	%	0	26	35	0	0	0	0	0	38	0	0
DIGERIDO	ng/g	45	49	90	65	73	41	<LOQ	44	59	49	47
	%	8	9	16	12	13	7	0	8	10	9	8

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.13. Concentración de benzo[a]pireno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03	
PRIMARIO	ng/g	<LOQ	437	120	112	128	96	75	65	122 (141)*	136	<LOQ	89
	%	0	32	9	8	9	7	5	5	9	10	0	6
SECUNDARIO	ng/g	65	188	210	68	76	70	<LOQ	<LOQ	67	183	39	77
	%	6	18	20	7	7	7	0	0	6	18	4	7
DIGERIDO	ng/g	191	202	340 (289)*	218	268	132	77	52	120 (172)*	165	147	128
	%	9	10	17	11	13	6	4	3	6	8	7	6

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.14. Concentración de dibenzo[a,h]antraceno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03	
PRIMARIO	ng/g	n.d.	728	199	184	129	189	97	143	185	198	63	n.d.
	%	0	34	9	9	6	9	5	7	9	9	3	0
SECUNDARIO	ng/g	97	361	281	106	n.d.	101	n.d.	n.d.	n.d.	286	74	n.d.
	%	7	28	22	8	0	8	0	0	0	22	6	0
DIGERIDO	ng/g	360	373	483	396	369	209	n.d.	99	172	240	259	n.d.
	%	12	13	16	13	12	7	0	3	6	8	9	0

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.15. Concentración de benzo[g,h,i]perileno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	342	2255	442 (498)*	n.d.	531	401	340	517	595	298	602
	%	5	32	6	0	8	6	5	7	9	4	9
SECUNDARIO	ng/g	388	1127	696	365	350	290	203	240	313	815	490
	%	7	20	12	7	6	5	4	4	6	15	9
DIGERIDO	ng/g	1100	1198	1219	897	1157	638	467	358	532	719	771
	%	11	12	12	9	12	6	5	4	5	7	8

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Tabla 3.16. Concentración de indeno[1,2,3-cd]pireno en lodos primarios, secundarios y digeridos

	May'02	Jun'02	Jul'02	Ago'02	Sep'02	Oct'02	Nov'02	Dic'02	Ene'03	Feb'03	Mar'03	Abr'03
PRIMARIO	ng/g	<LOQ	257	139	n.d.	122	115	66	214	113	<LOQ	64
	%	0	22	12	0	10	10	6	18	10	0	6
SECUNDARIO	ng/g	73	n.d.	n.d.	141	n.d.	<LOQ	<LOQ	n.d.	248	<LOQ	n.d.
	%	16	0	0	31	0	0	0	0	54	0	0
DIGERIDO	ng/g	152	96	189	194	190 (198)*	132	53	154 (122)*	202 (211)*	69	<LOQ
	%	10	6	13	13	9	4	3	10	14	5	0

* Detección UV

n.d.: no se detecta

<LOQ: menor que el límite de cuantificación

Figura 3.10 (a). Concentraciones de naftaleno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

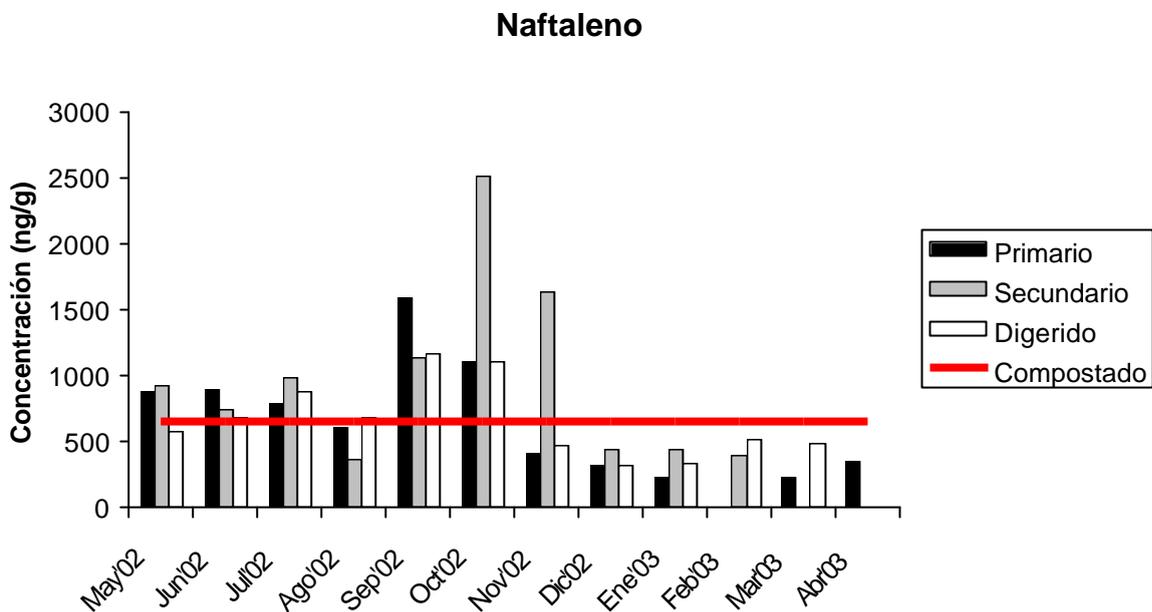


Figura 3.10 (b). Porcentaje de naftaleno en lodos primarios, secundarios y digeridos

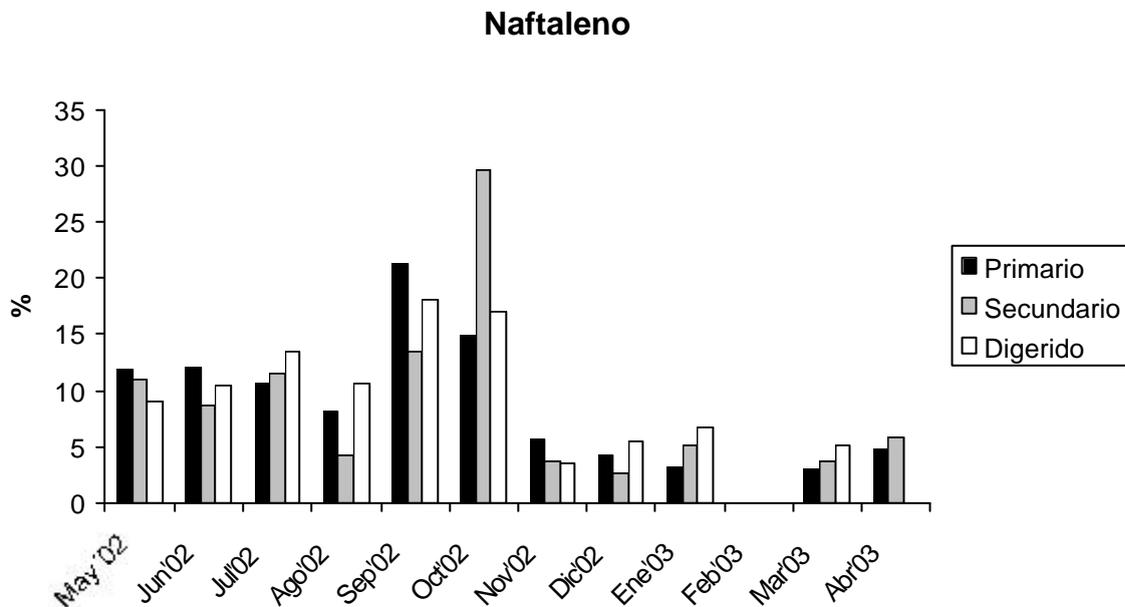


Figura 3.11 (a). Concentraciones de acenaftileno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

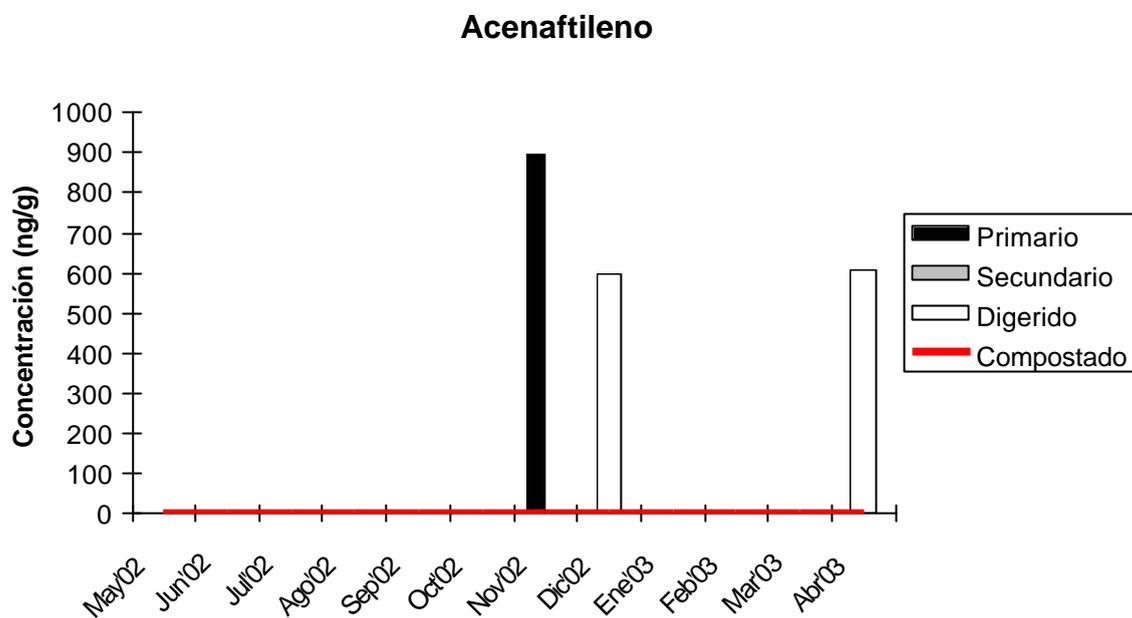


Figura 3.11 (b). Porcentaje de acenaftileno en lodos primarios, secundarios y digeridos

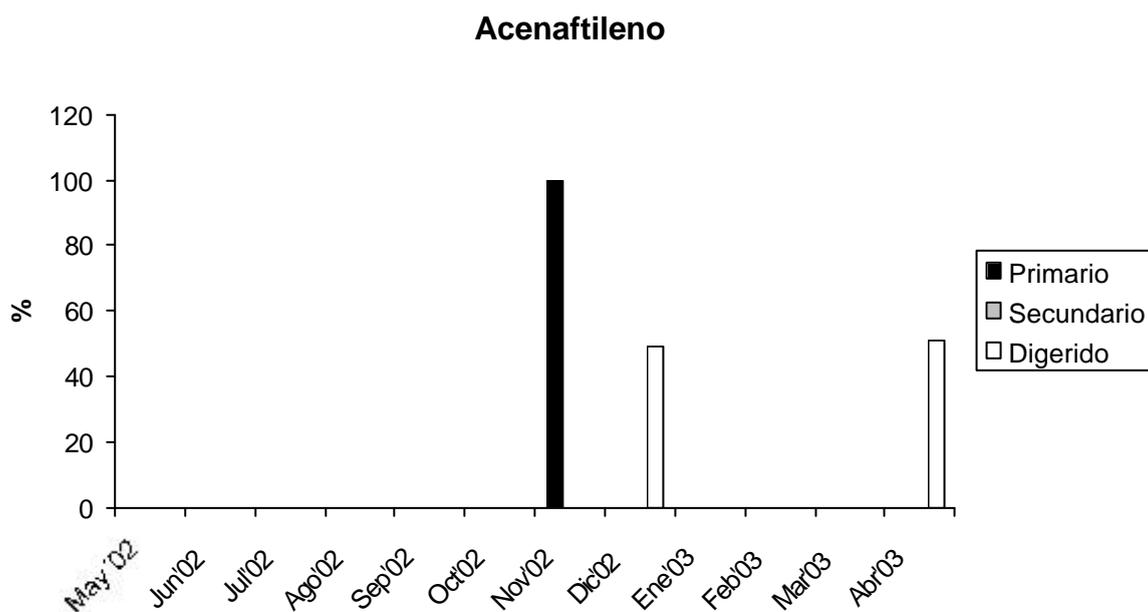


Figura 3.12 (a). Concentraciones de acenafteno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

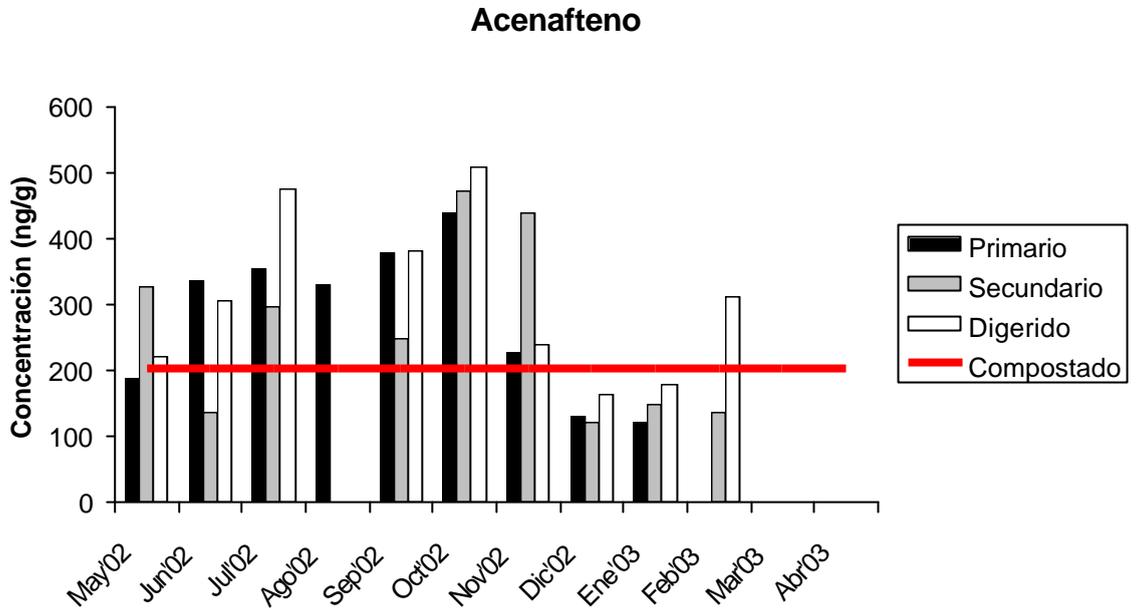


Figura 3.12 (b). Porcentaje de acenafteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

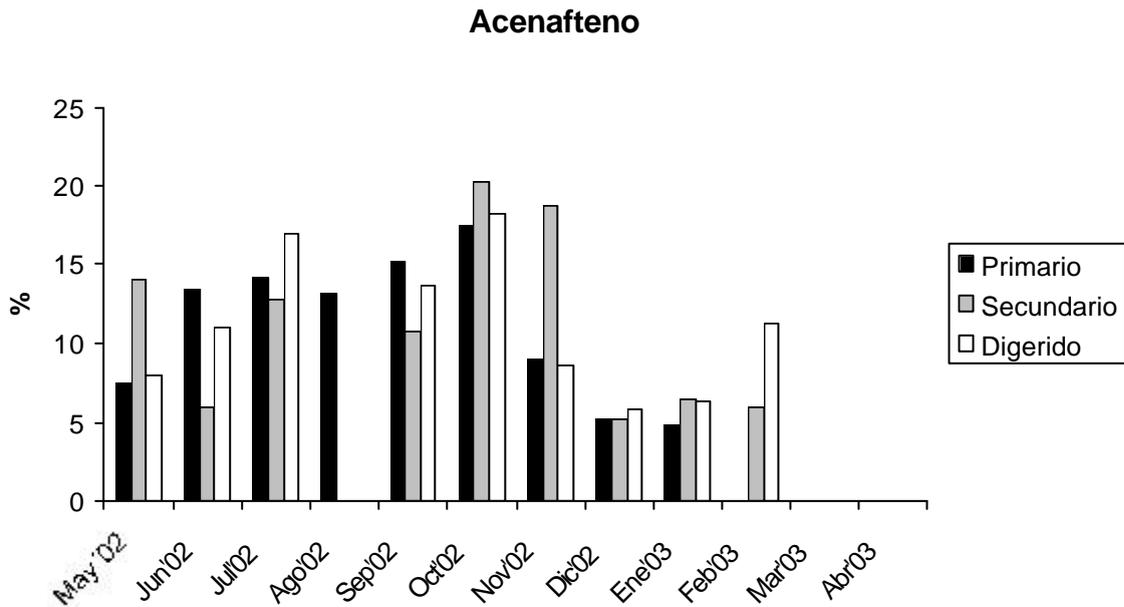


Figura 3.13 (a). Concentraciones de fluoreno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

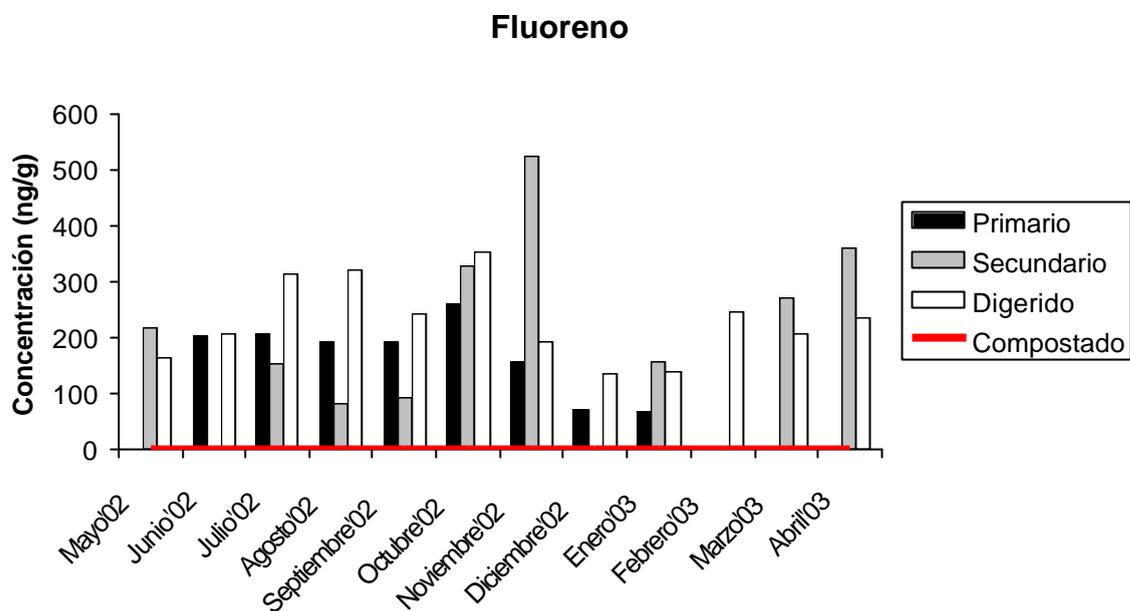


Figura 3.13 (b). Porcentaje de fluoreno en lodos primarios, secundarios y digeridos

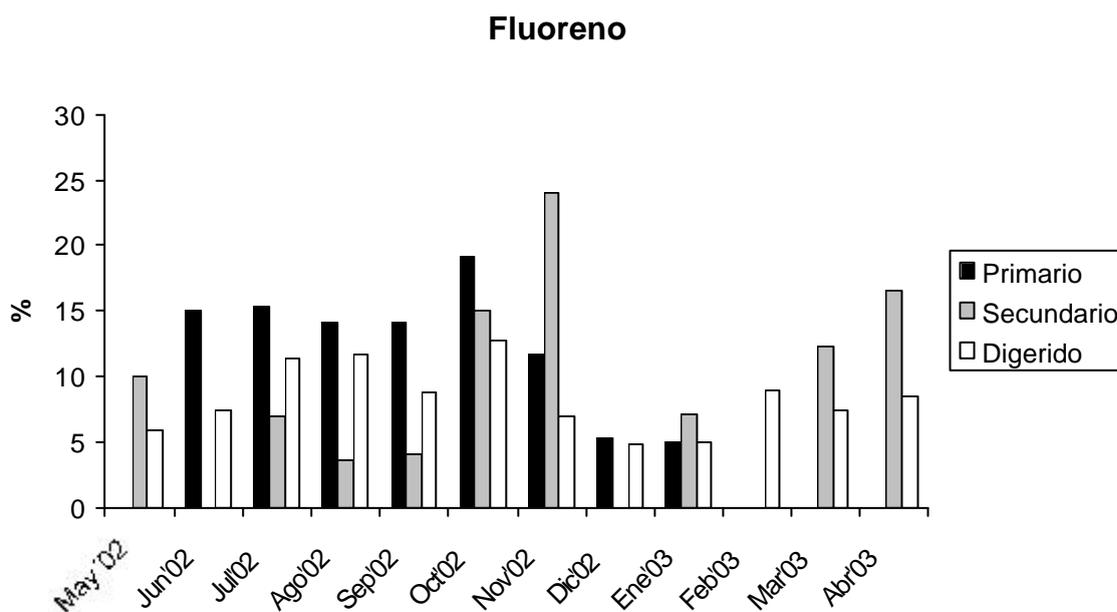


Figura 3.14 (a). Concentraciones de fenantreno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

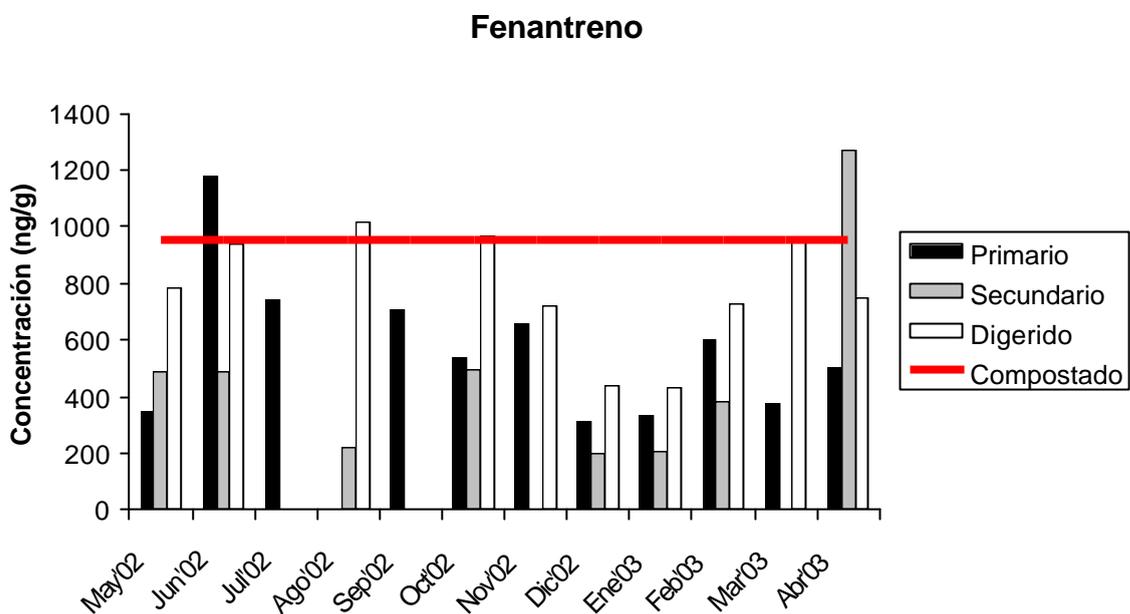


Figura 3.14 (b). Porcentaje de fenantreno en lodos primarios, secundarios y digeridos

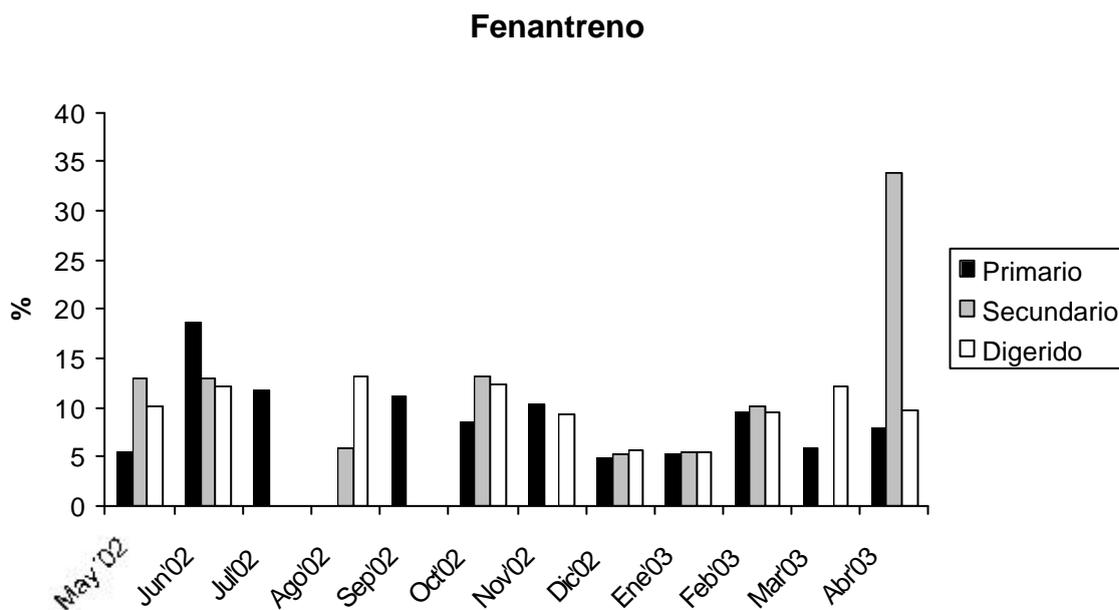


Figura 3.15 (a). Concentraciones de antraceno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

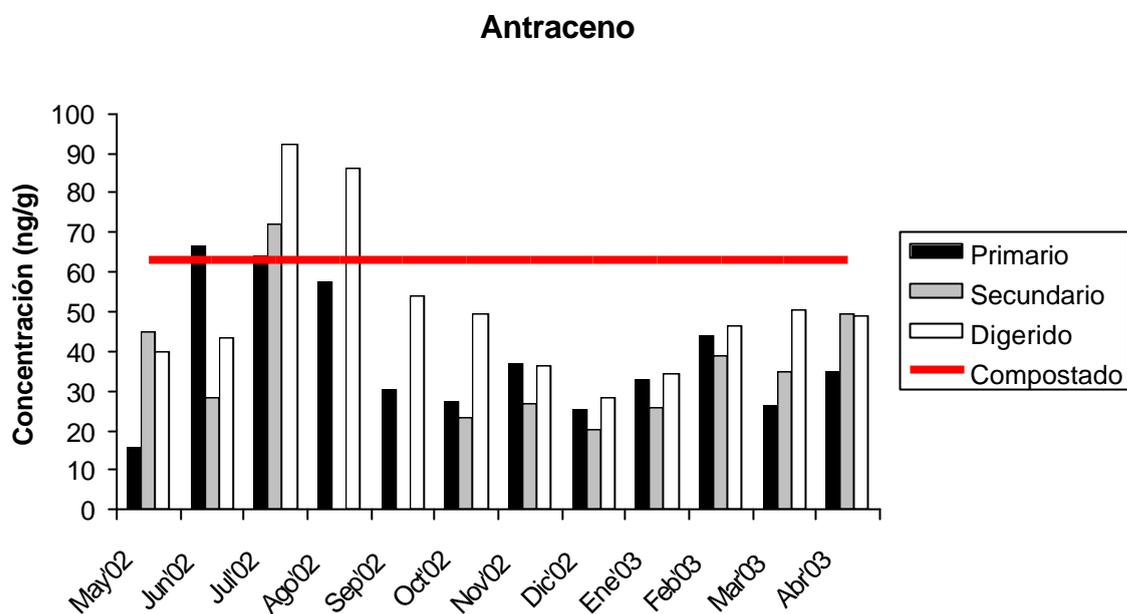


Figura 3.15 (b). Porcentaje de antraceno en lodos primarios, secundarios y digeridos

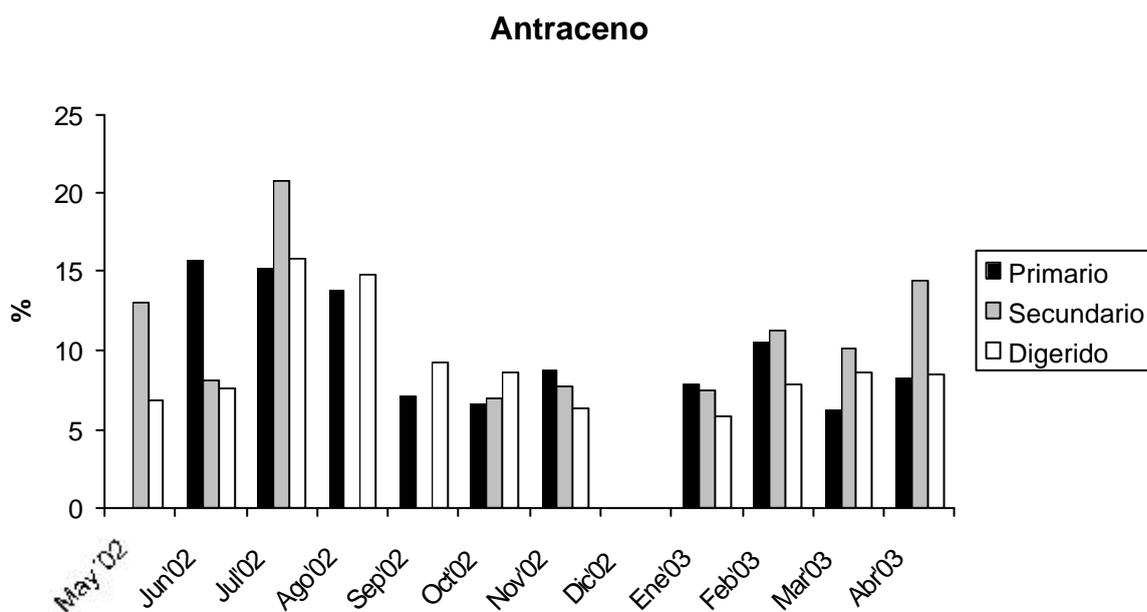


Figura 3.16 (a). Concentraciones de fluoranteno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

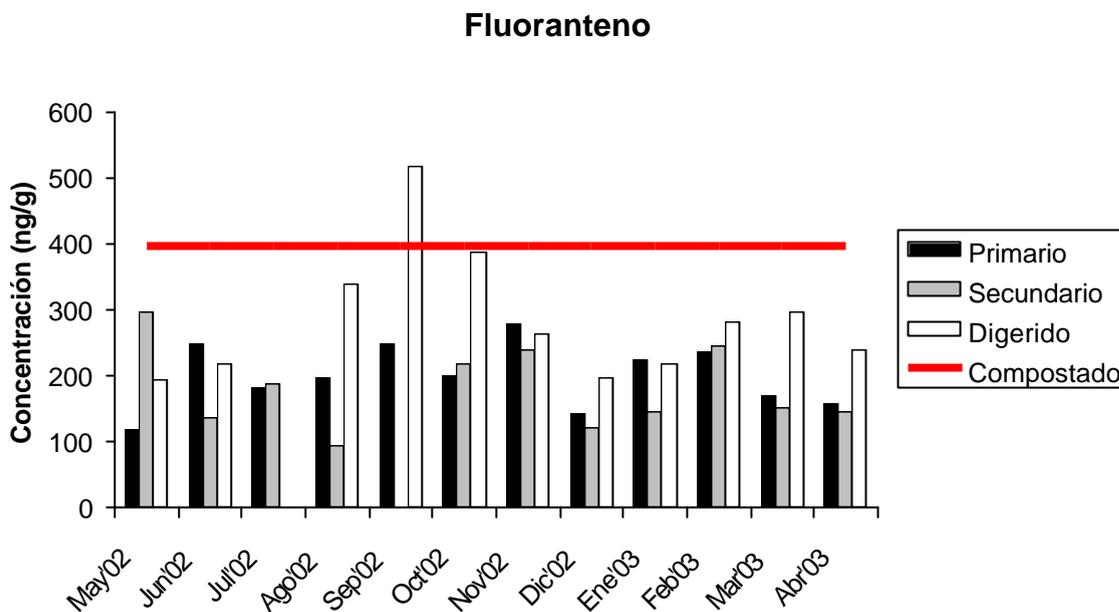


Figura 3.16 (b). Porcentaje de fluoranteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

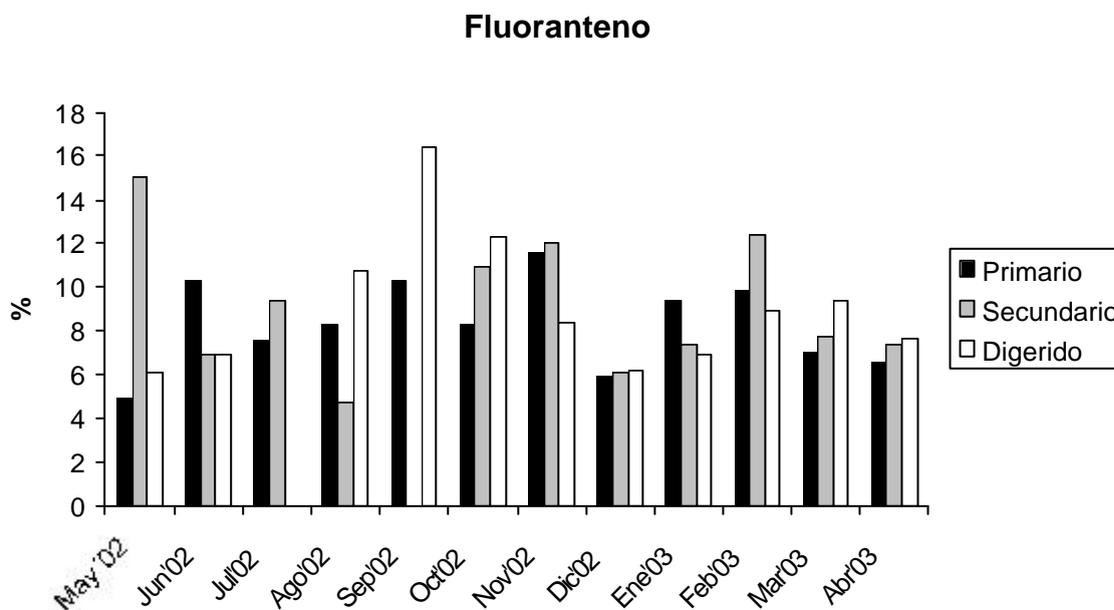


Figura 3.17 (a). Concentraciones de pireno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

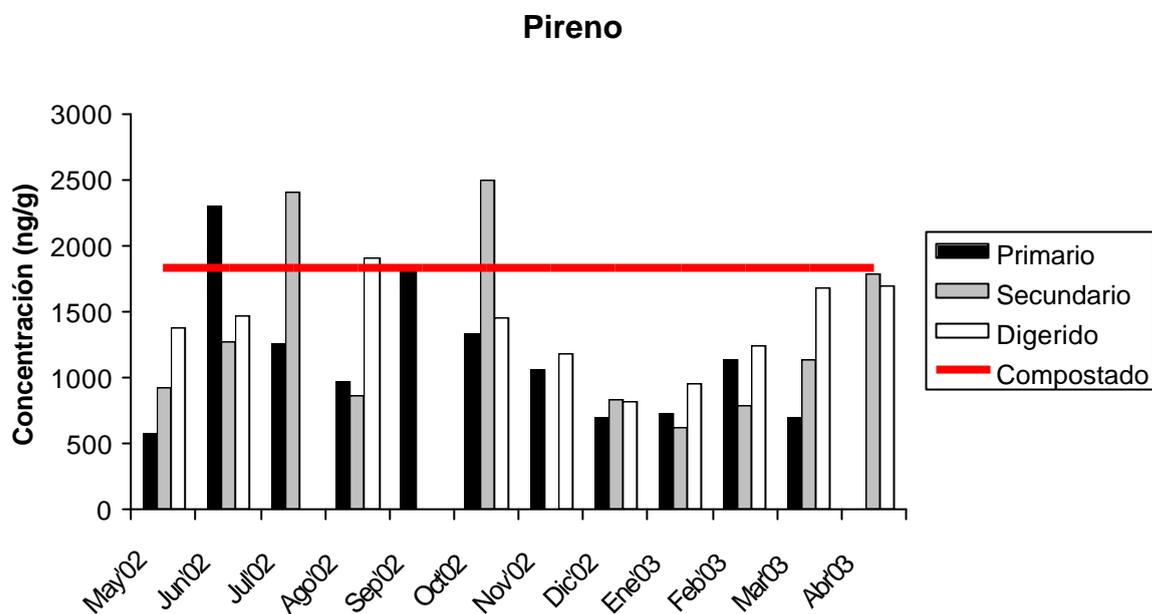


Figura 3.17 (b). Porcentaje de pireno en lodos primarios, secundarios y digeridos

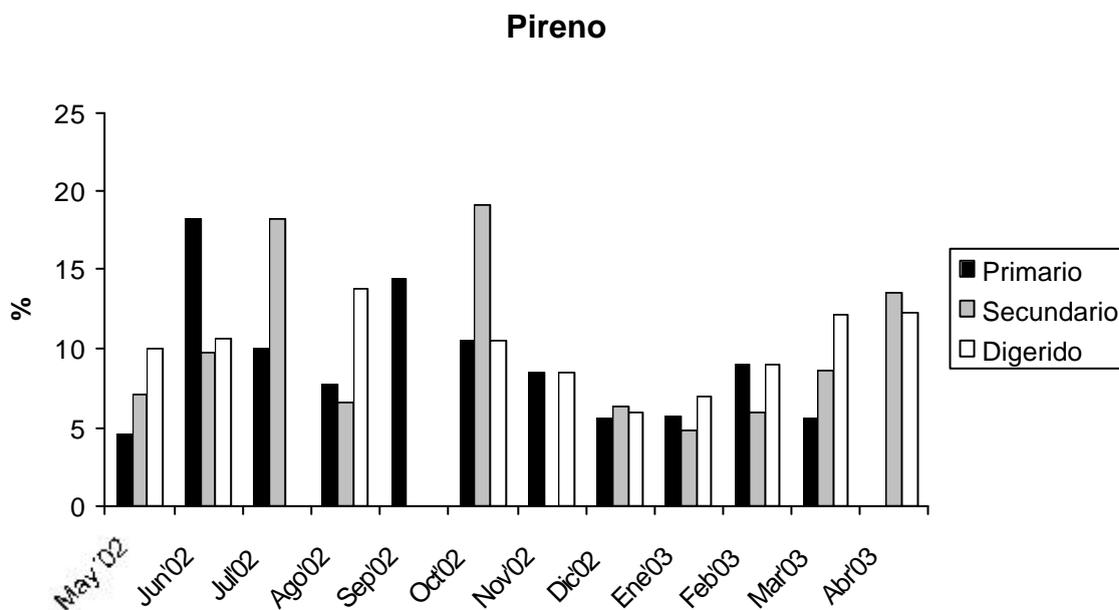


Figura 3.18 (a). Concentraciones de benzo[a]antraceno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

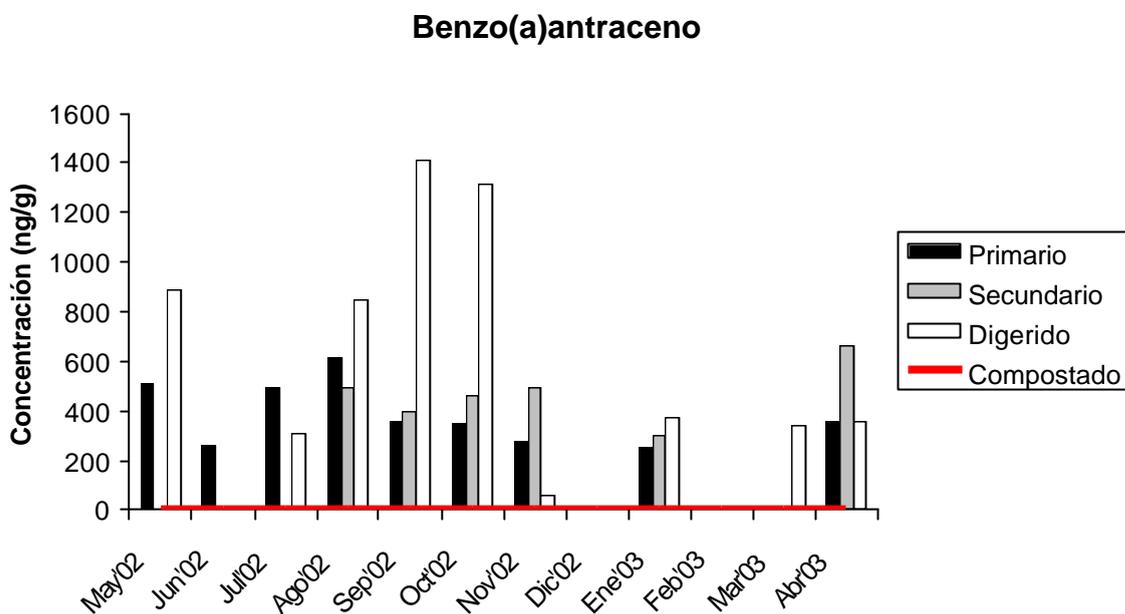


Figura 3.18 (b). Porcentaje de benzo[a]antraceno en lodos primarios, secundarios y digeridos

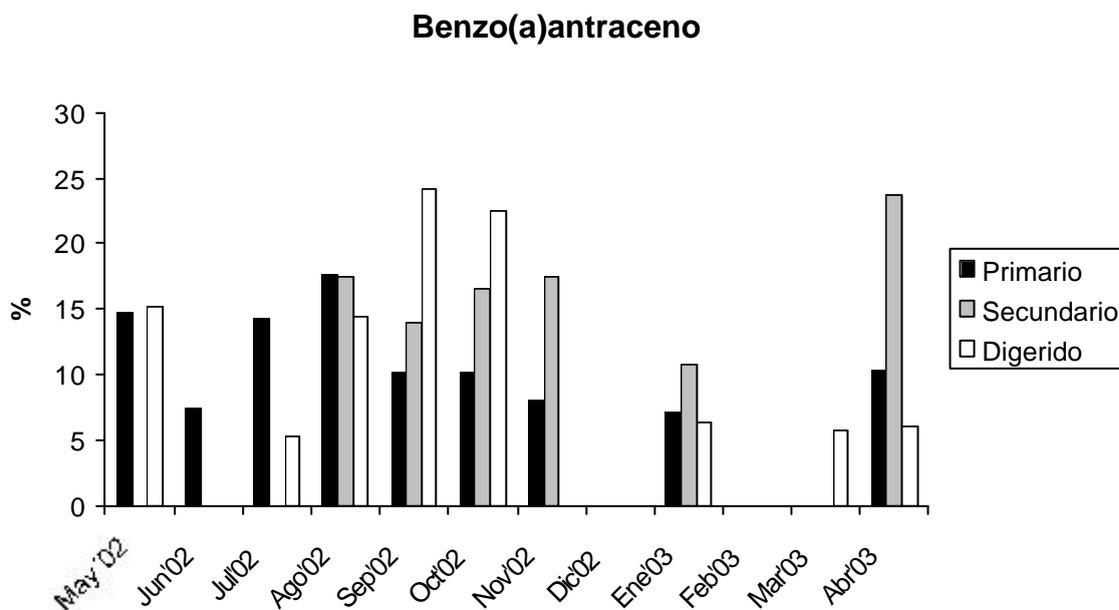


Figura 3.19 (a). Concentraciones de criseno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

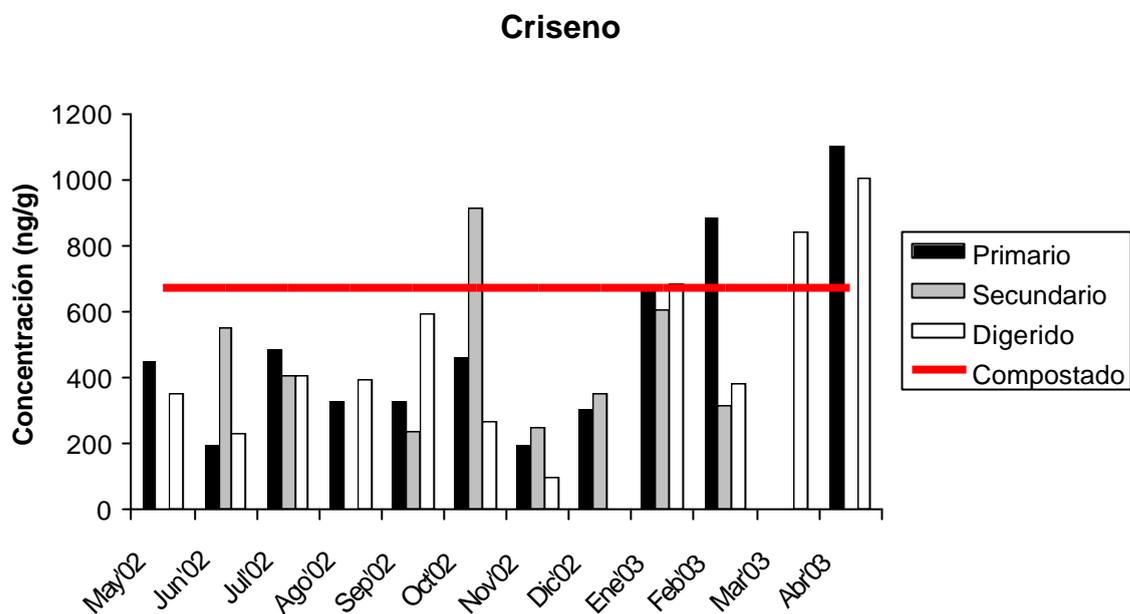


Figura 3.19 (b). Porcentaje de criseno en lodos primarios, secundarios y digeridos

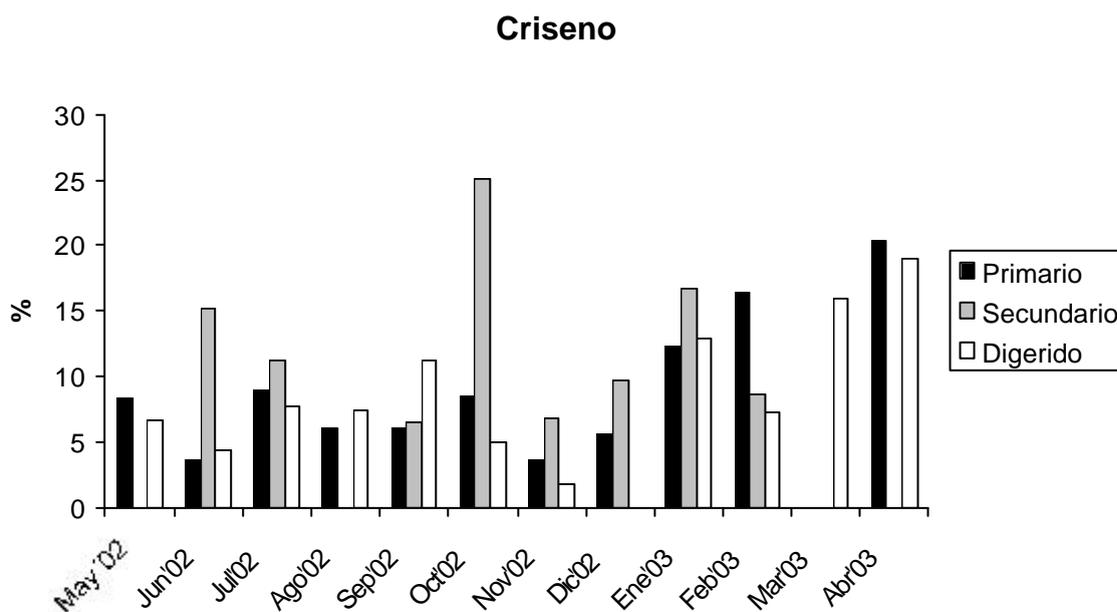


Figura 3.20 (a). Concentraciones de benzo[b]fluoranteno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

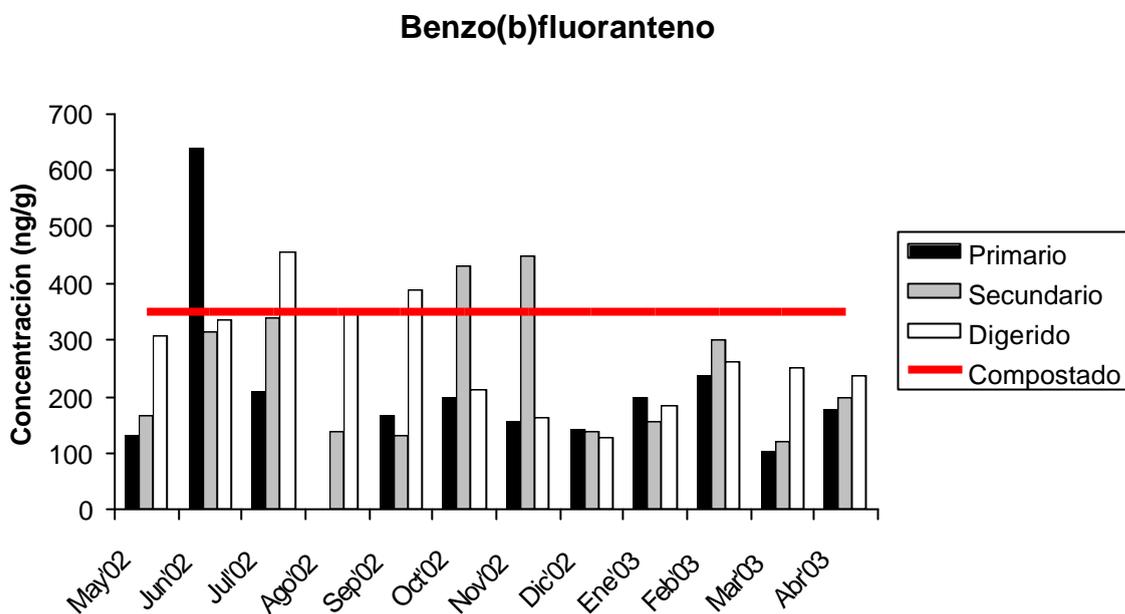


Figura 3.20 (b). Porcentaje de benzo[b]fluoranteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

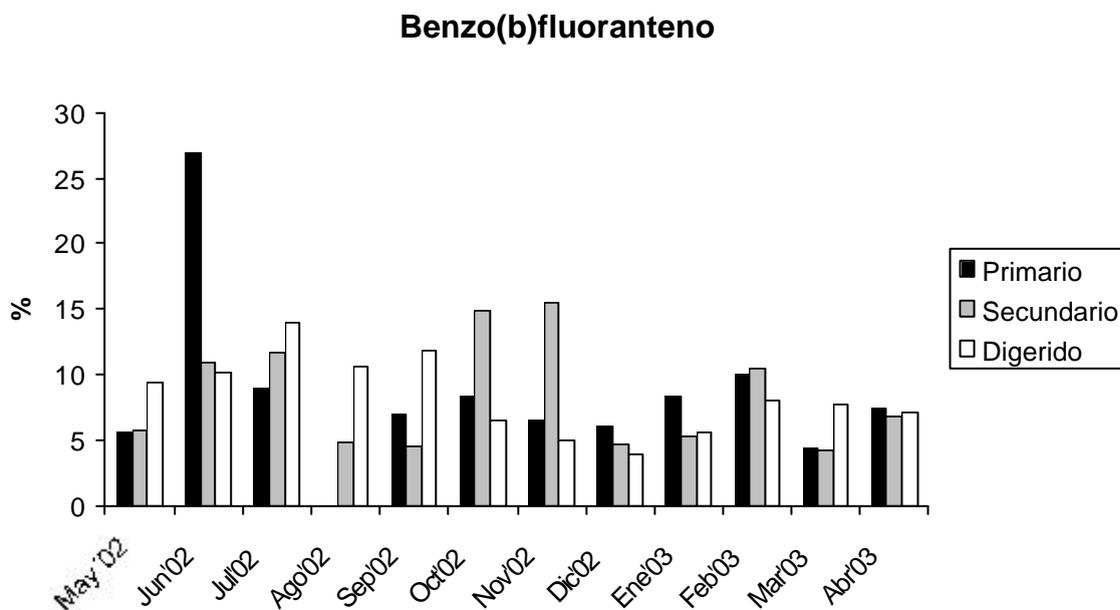


Figura 3.21 (a). Concentraciones de benzo[k]fluoranteno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

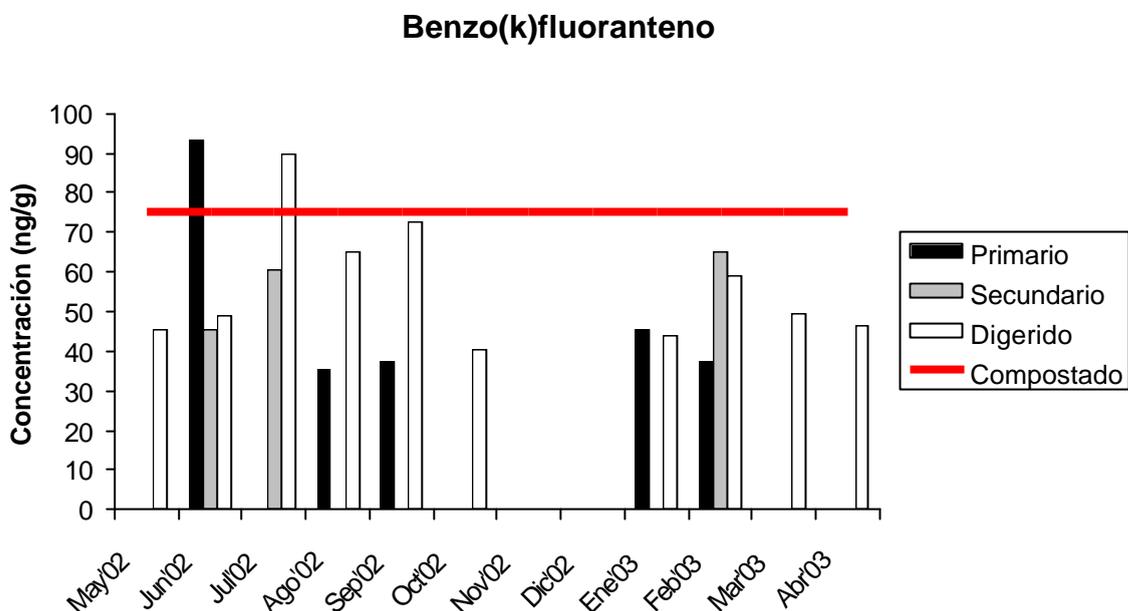


Figura 3.21 (b). Porcentaje de benzo[k]fluoranteno en lodos primarios, secundarios y digeridos

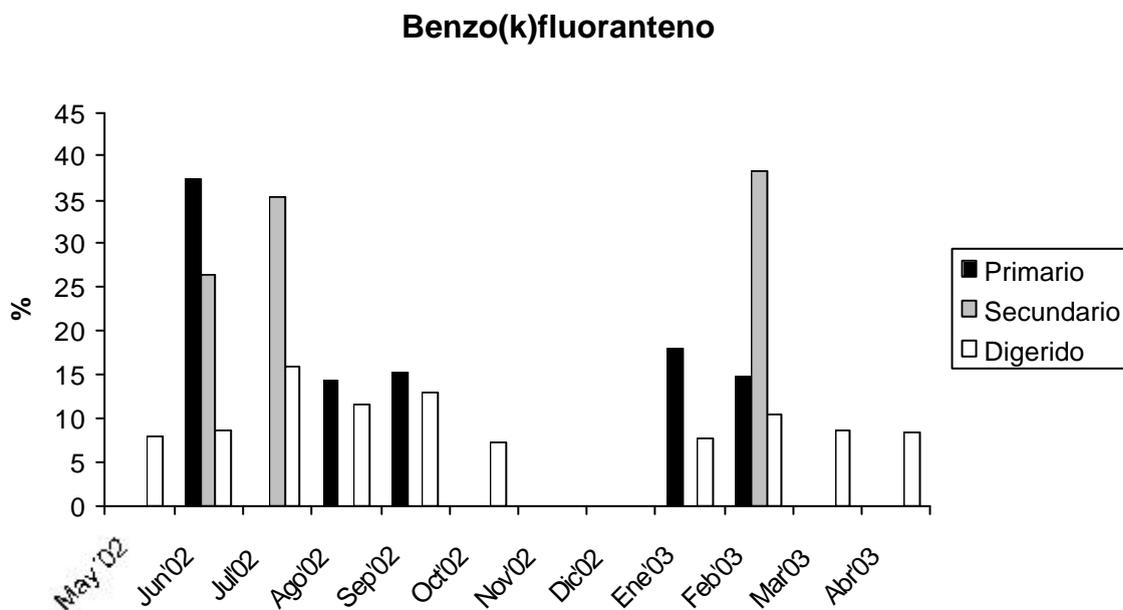


Figura 3.22 (a). Concentraciones de benzo[a]pireno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

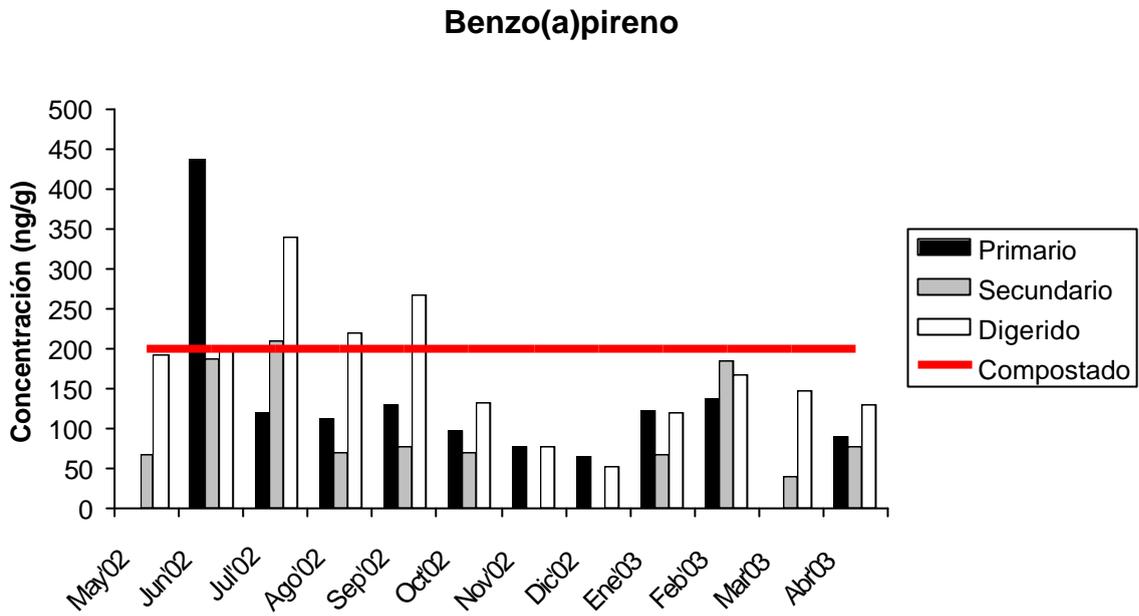


Figura 3.22 (b). Porcentaje de benzo[a]pireno en lodos primarios, secundarios y digeridos

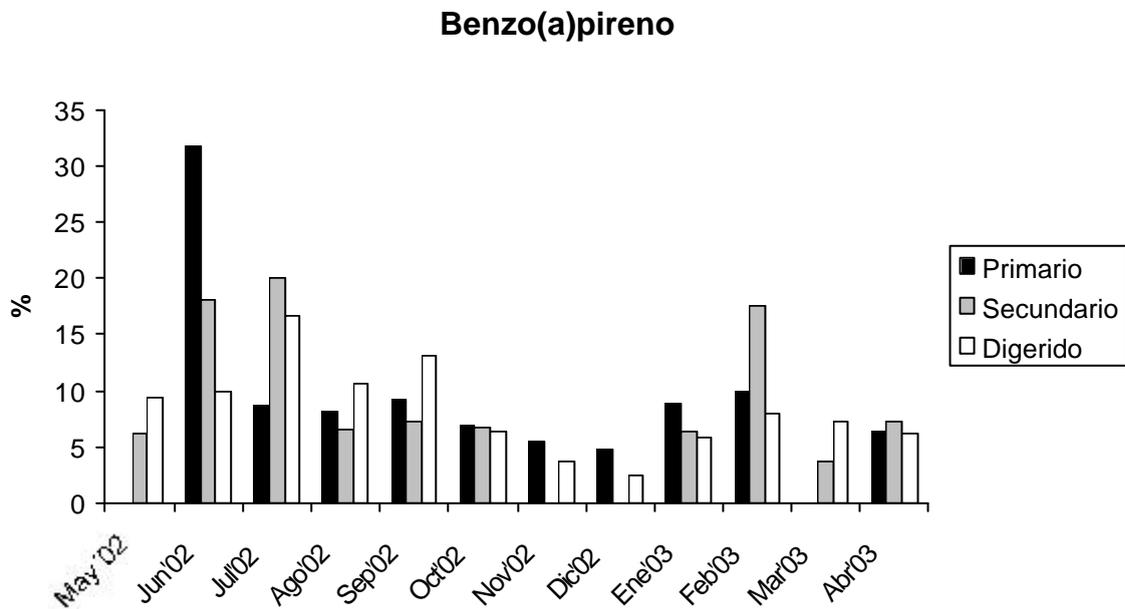


Figura 3.23 (a). Concentraciones de dibenzo[a,h]antraceno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

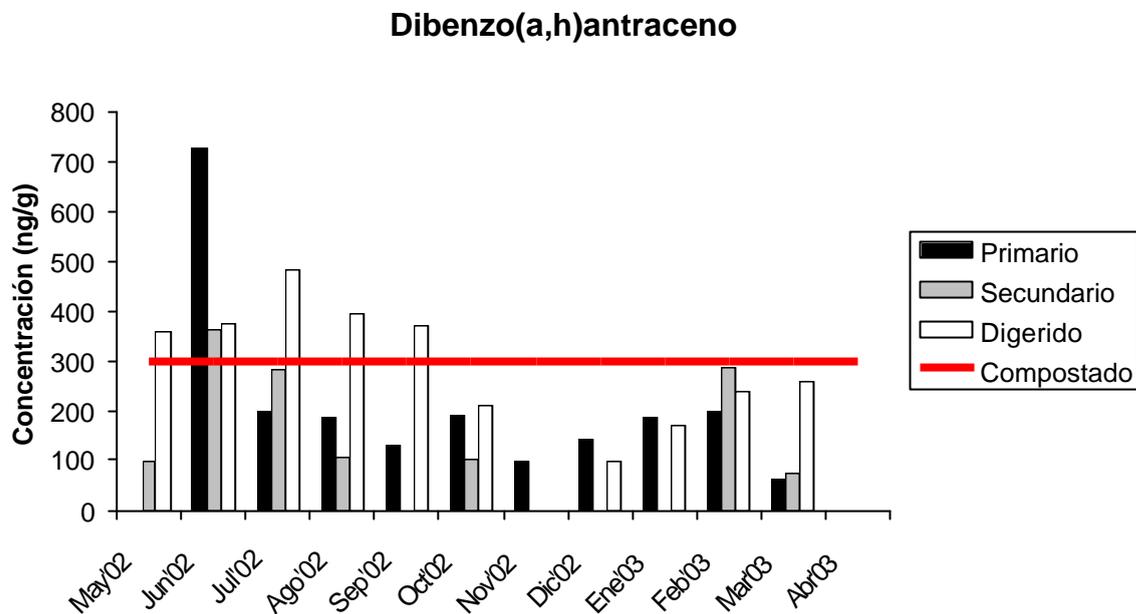


Figura 3.23 (b). Porcentaje de dibenzo[a,h]antraceno en lodos primarios, secundarios y digeridos

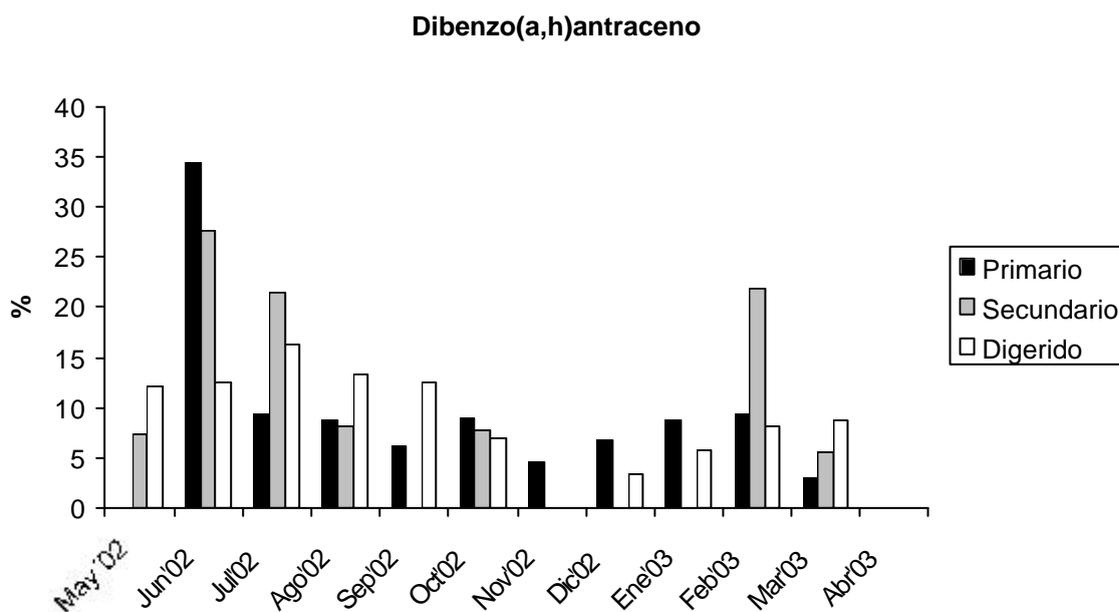


Figura 3.24 (a). Concentraciones de benzo[g,h,i]perileno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

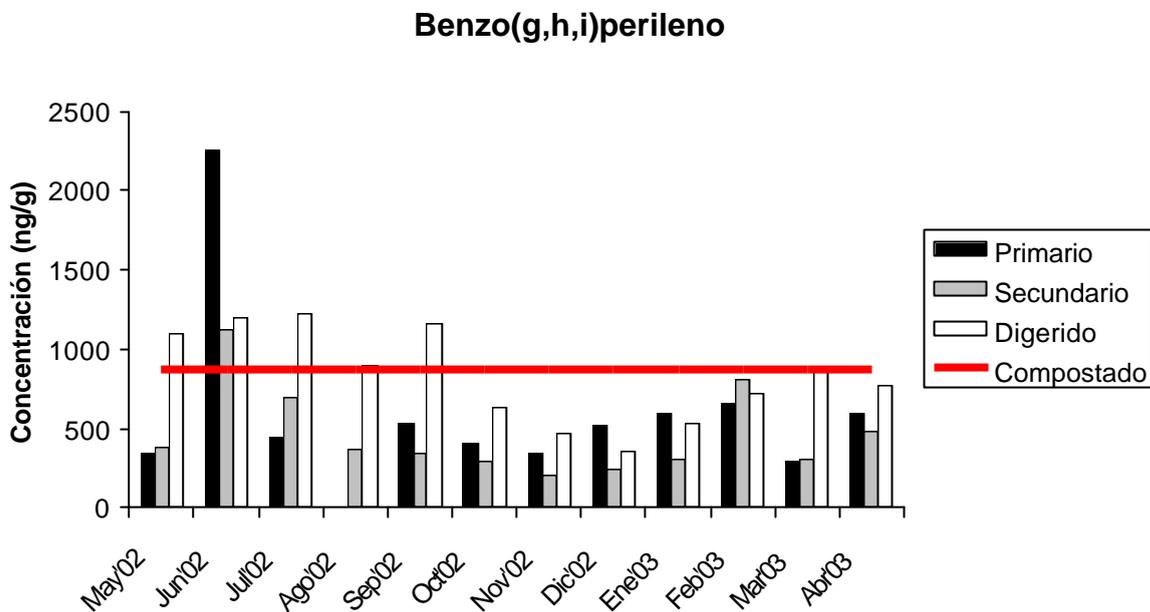


Figura 3.24 (b). Porcentaje de benzo[g,h,i]perileno en lodos primarios, secundarios y digeridos

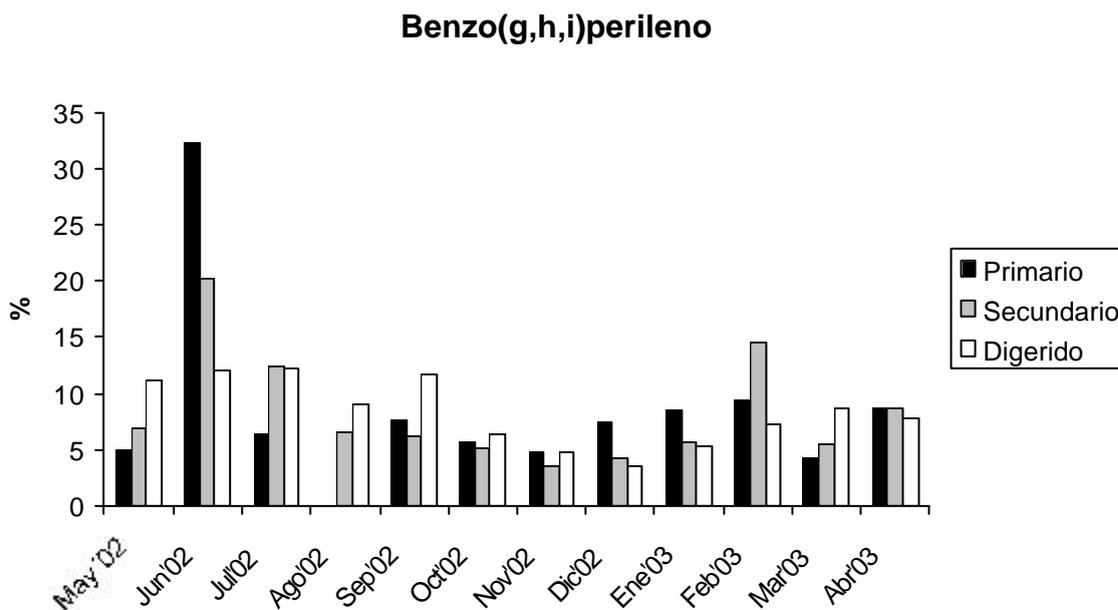


Figura 3.25 (a). Concentraciones de indeno[1,2,3-cd]pireno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

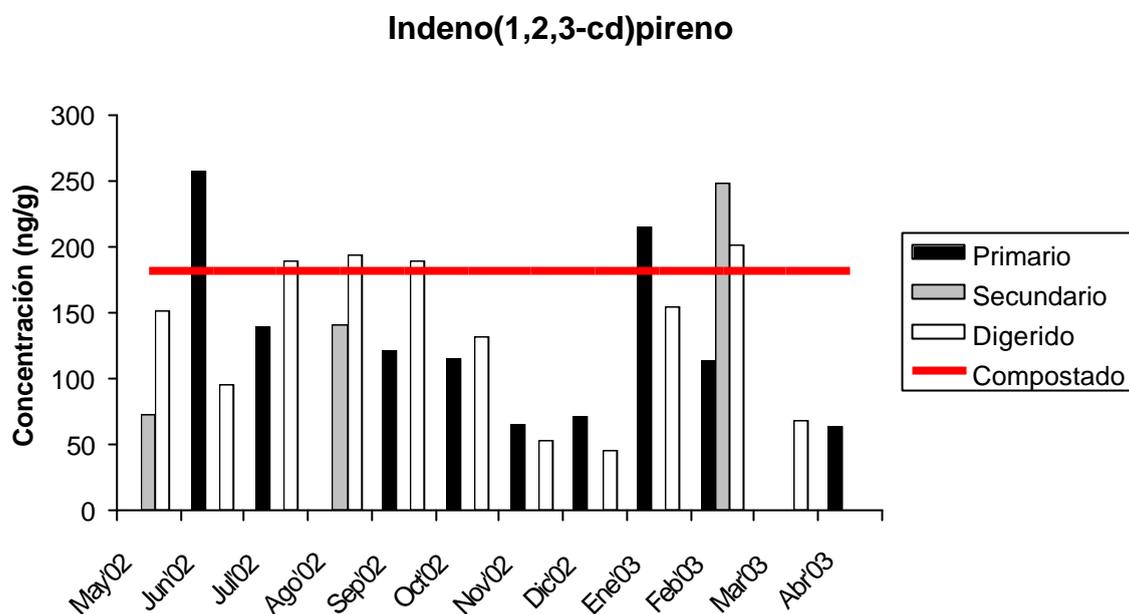


Figura 3.25 (a). Porcentaje de indeno[1,2,3-cd]pireno en lodos primarios, secundarios y digeridos

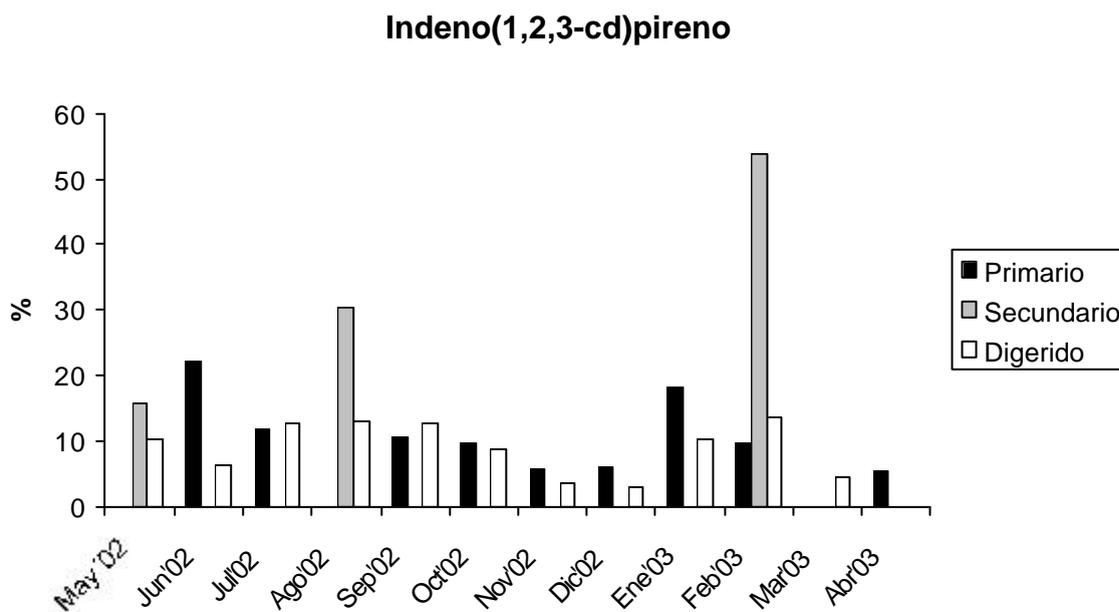


Figura 3.26 (a). Concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos, expresado como suma de los 16 PAHs analizados, en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostado

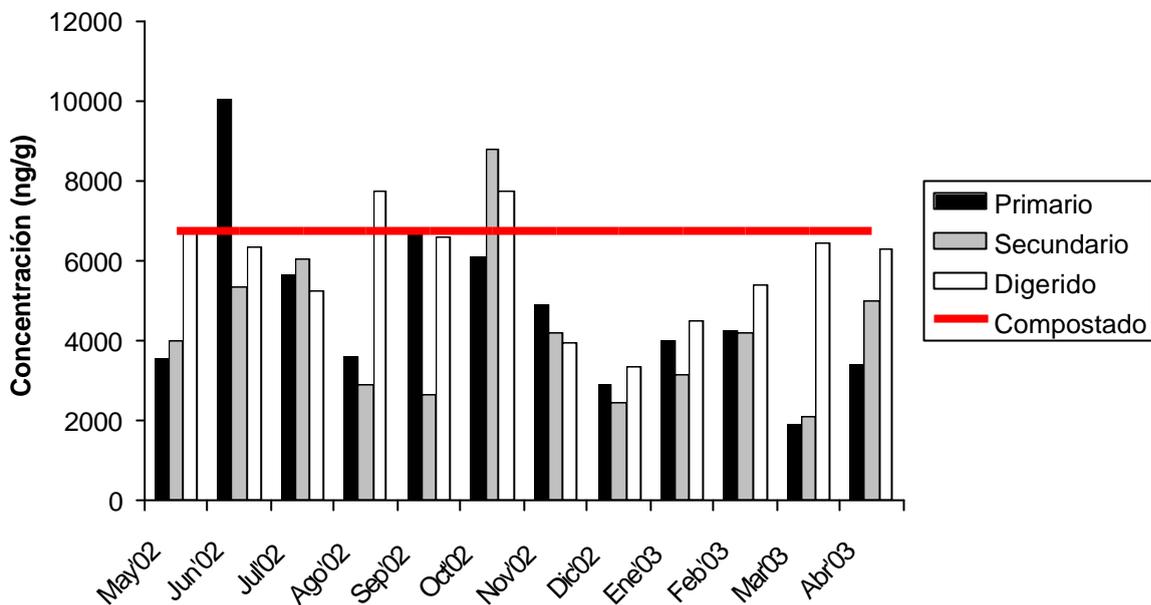
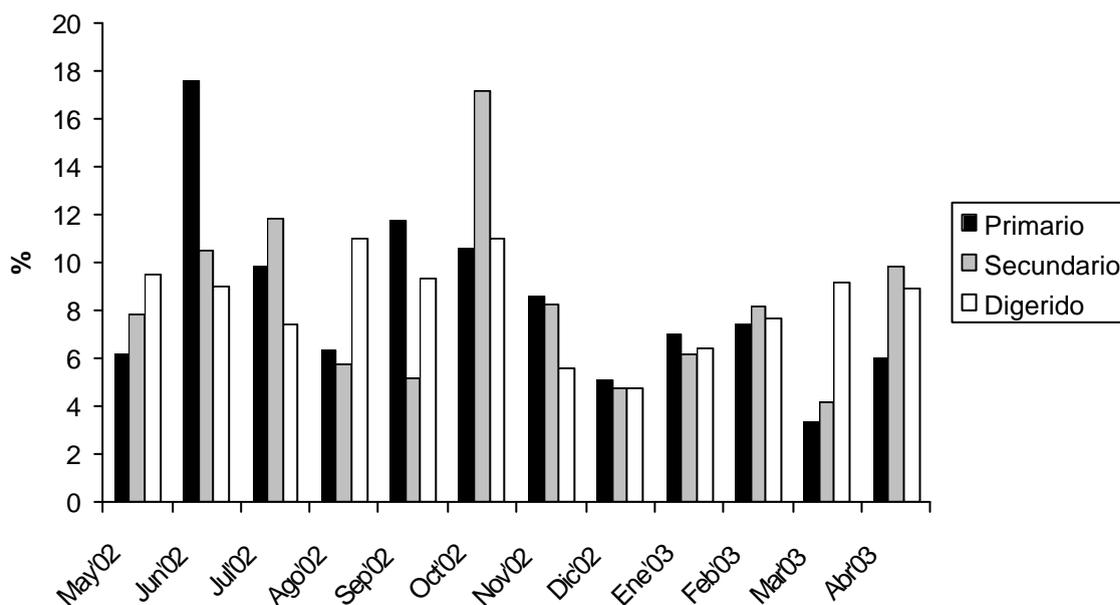


Figura 3.26 (b). Porcentaje de hidrocarburos aromáticos policíclicos, expresado como suma de los 16 PAHs analizados, en lodos primarios, secundarios y digeridos



2.2 Evolución de los PAHs a lo largo del proceso de depuración

En cuanto a la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en los distintos tipos de lodos, se observa que son los lodos compostados y digeridos los que presentan una mayor concentración de estos compuestos, seguidos de los lodos primarios. En los lodos secundarios es donde aparecen a menor concentración.

Parece lógico que las concentraciones más bajas de PAHs se den en los lodos secundarios ya que estos están formados, fundamentalmente, por biomasa microbiana generada durante el proceso de depuración.

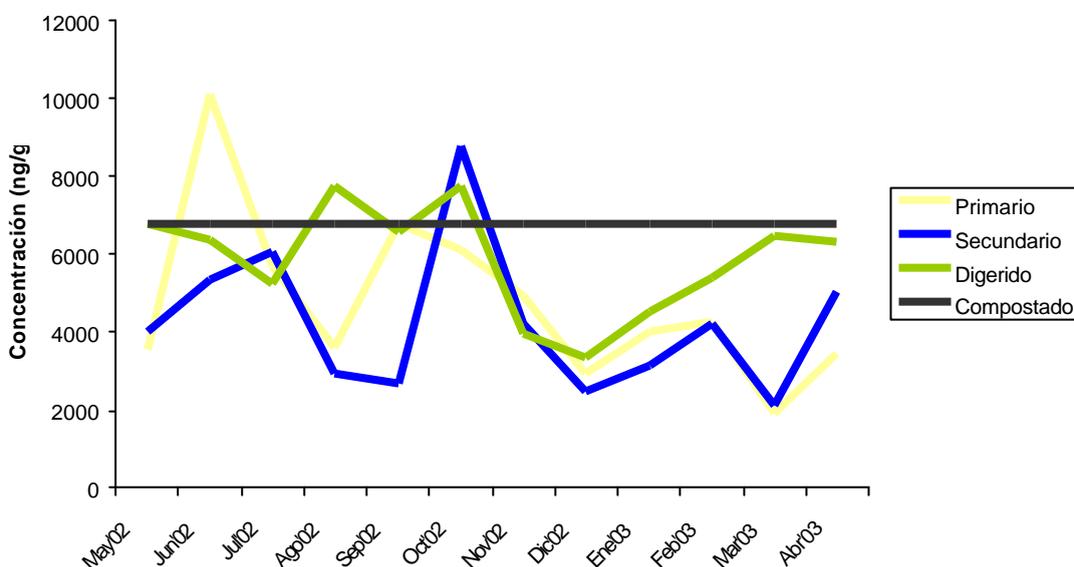
En los lodos primarios, la presencia de PAHs dependerá de las cantidades de los mismos que lleguen a la estación depuradora a través de las redes de alcantarillado. Como hemos visto en el apartado anterior, esto va a depender en una gran medida del régimen de precipitaciones que se den en la zona, es decir, va a estar influenciado fundamentalmente por la climatología, disminuyendo la concentración de estos cuando aumenten las precipitaciones.

Por otro lado, tanto en lodos digeridos como en compostados, se observa, de forma genérica, un aumento de la concentración de estos hidrocarburos. La razón de este aumento puede atribuirse a la mineralización que sufre el lodo y a la consecuente pérdida de compuestos orgánicos. Sin embargo, al ser los hidrocarburos aromáticos policíclicos compuestos altamente persistentes, no son degradados por estas vías de estabilización de los lodos produciéndose una concentración de éstos.

El pireno es el hidrocarburo que se encuentra en mayor concentración tanto en lodos primarios, secundarios y digeridos como en compostados.

A continuación se presentan las concentraciones de la suma de los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en los distintos lodos de depuración (Figura 3.27). Se puede apreciar, como se ha comentado con anterioridad, que las concentraciones de PAHs en los lodos secundarios son, generalmente, las más bajas. Sólo en los meses de octubre de 2002 y abril de 2003 superan las concentraciones de los lodos primarios, debido a las lluvias características de estos periodos que producen una disminución de las cantidades de hidrocarburos que entran en la EDAR.

Figura 3.27. Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados



En las Tablas 3.18- 3.30 y en las Figuras 3.28-3.40 se presentan los resultados obtenidos sobre la presencia y concentración de cada hidrocarburo aromático policíclico en las muestras analizadas. En la Tabla 3.17 se muestran las abreviaturas utilizadas para cada hidrocarburo.

Tabla 3.17. Abreviaturas utilizadas para la identificación de cada PAH

PAH	ABREVIATURA
Naftaleno	Naf
Acenaftileno	Aci
Acenafteno	Ace
Fluoreno	Flu
Fenantreno	Fen
Antraceno	Ant
Fluoranteno	Flt
Pireno	Pir
Benzo[a]antraceno	B[a]A
Criseno	Cri
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F
Benzo[a]pireno	B[a]P
Dibenzo[a,h]antraceno	D[a,h]A
Benzo[g,h,i]perileno	B[g,h,i]P
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Ind

· Mayo de 2002

En la *Figura 3.28* y en la *Tabla 3.18* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en mayo de 2002.

La concentración más alta de PAHs, expresado como suma de los 16 hidrocarburos analizados, se encontró en los lodos digeridos (6767 ng/g), seguido de los lodos secundarios (4021 ng/g) y los primarios (3558 ng/g).

En los lodos primarios y secundarios, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el naftaleno (886 ng/g y 932 ng/g, respectivamente). En los digeridos, el pireno (1384 ng/g).

· Junio de 2002

En la *Figura 3.29* y en la *Tabla 3.19* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en junio de 2002.

La concentración más alta de PAHs se encontró en los lodos primarios (10100 ng/g), siendo esta muestra la que presentó la concentración más elevada de hidrocarburos aromáticos policíclicos de todas las analizadas. Los lodos secundarios presentaron una concentración total de PAHs de 5370 ng/g y los digeridos de 6354 ng/g.

Tanto en lodos primarios como en secundarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (2304, 1275 y 1472 ng/g, respectivamente).

· Julio de 2002

En la *Figura 3.30* y en la *Tabla 3.20* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en julio de 2002.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos secundarios (6088 ng/g), seguido de los primarios (5691 ng/g) y los digeridos (5254 ng/g).

En los lodos primarios y secundarios, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (1261 ng/g y 2401 ng/g, respectivamente). En los digeridos, el benzo[g,h,i]perileno (1219 ng/g).

· Agosto de 2002

En la *Figura 3.31* y en la *Tabla 3.21* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en agosto de 2002.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos digeridos (7764 ng/g), seguido de los primarios (3637 ng/g) y los secundarios (2938 ng/g).

Tanto en lodos primarios como en secundarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (975, 866 y 1911 ng/g, respectivamente).

· Septiembre de 2002

En la *Figura 3.32* y en la *Tabla 3.22* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en septiembre de 2002.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos primarios (6758 ng/g), seguido de los digeridos (6600 ng/g) y los secundarios (2673 ng/g).

En los lodos primarios, el hidrocarburo que se encuentra a mayor concentración es el pireno (1825 ng/g). En los lodos secundarios el naftaleno (1140 ng/g). En lodos digeridos el benzo[a]antraceno (1413 ng/g).

· Octubre de 2002

En la *Figura 3.33* y en la *Tabla 3.23* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en octubre de 2002.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos secundarios (8795 ng/g), seguido de los digeridos (7769 ng/g) y los primarios (6107 ng/g).

En lodos primarios y secundarios, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el naftaleno (1529 y 2515 ng/g, respectivamente). En los digeridos, el pireno (1452 ng/g).

· Noviembre de 2002

En la *Figura 3.34* y en la *Tabla 3.24* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en noviembre de 2002.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos primarios (4942 ng/g), seguido de los secundarios (4222 ng/g) y los digeridos (3972 ng/g).

En lodos primarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (1063 y 1178 ng/g, respectivamente). En lodos secundarios, el naftaleno (1632 ng/g).

· Diciembre de 2002

En la *Figura 3.35* y en la *Tabla 3.25* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en diciembre de 2002.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos digeridos (3371 ng/g), seguido de los primarios (2927 ng/g) y los secundarios (2455 ng/g).

Tanto en lodos primarios como en secundarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (708, 837 y 824 ng/g, respectivamente).

· Enero de 2003

En la *Figura 3.36* y en la *Tabla 3.26* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en enero de 2003.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos digeridos (4551 ng/g), seguido de los primarios (4021 ng/g) y los secundarios (3172 ng/g).

Tanto en lodos primarios como en secundarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (725, 628 y 953 ng/g, respectivamente).

· Febrero de 2003

En la *Figura 3.37* y en la *Tabla 3.27* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en febrero de 2003.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos digeridos (5416 ng/g), seguido de los primarios (4273 ng/g) y los secundarios (4206 ng/g).

En lodos primarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (1134 y 1246 ng/g, respectivamente). En lodos secundarios, el hidrocarburo que se encuentra a mayor concentración es el benzo[g,h,i]perileno.

· Marzo de 2003

En la *Figura 3.38* y en la *Tabla 3.28* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en marzo de 2003.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos digeridos (6485 ng/g), seguido de los secundarios (2133 ng/g) y los primarios (1945 ng/g).

Tanto en lodos primarios como en secundarios y digeridos, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el pireno (702, 1136 y 1677 ng/g, respectivamente).

· Abril de 2003

En la *Figura 3.39* y en la *Tabla 3.29* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos tomadas en abril de 2003.

La concentración más alta de PAHs se dio en los lodos digeridos (6319 ng/g), seguido de los secundarios (5037 ng/g) y los primarios (3441 ng/g).

En lodos primarios, el PAH que se encuentra a mayor concentración es el criseno (1101 ng/g). En lodos secundarios y digeridos, el pireno (1781 y 1690 ng/g, respectivamente).

· Compostado

En la *Figura 3.40* y en la *Tabla 3.30* se presenta la concentración para cada uno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos analizados en las muestras de lodos compostados tomadas en abril de 2003.

El PAH que se encuentra a mayor concentración, es el pireno (1836 ng/g).

Figura 3.28 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de mayo de 2002

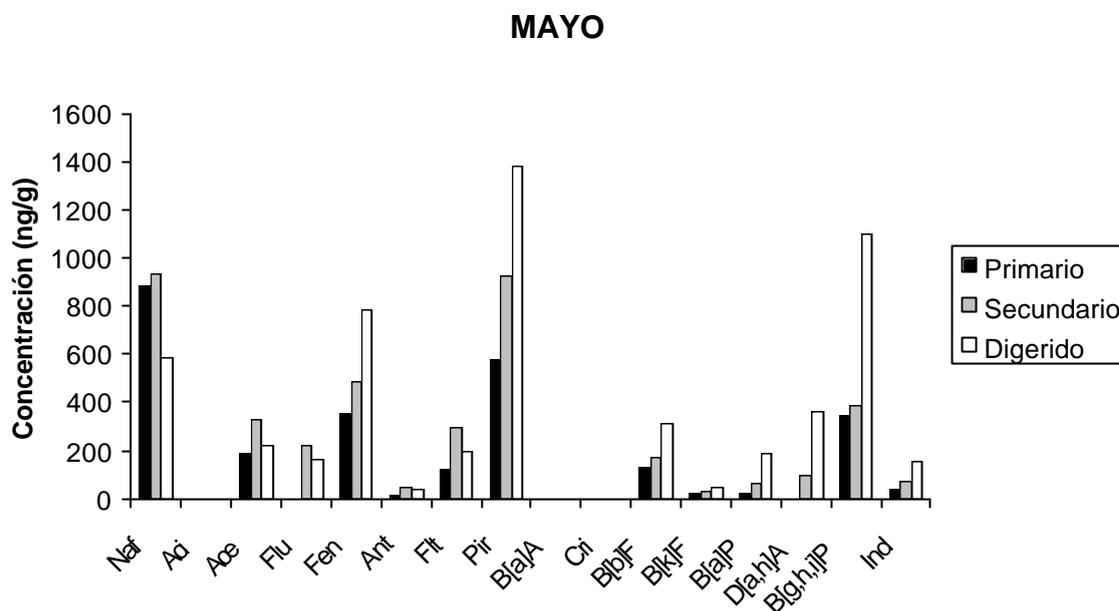


Figura 3.28 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de mayo de 2002

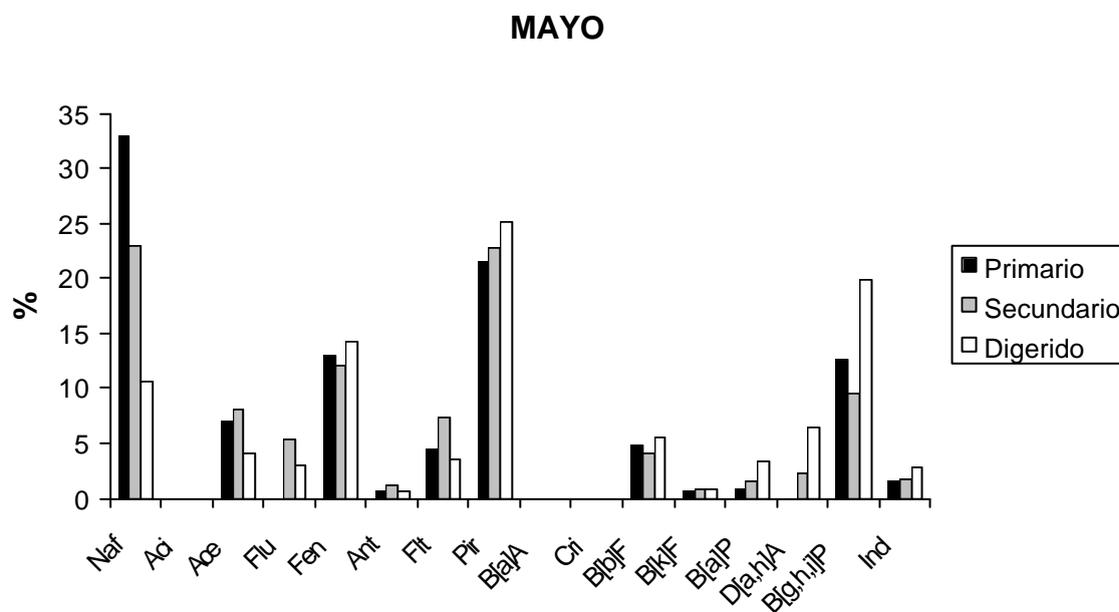


Tabla 3.18. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de mayo de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	886	33	932	23	584	11
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	189	7	326	8	221	4
Fluoreno	n.d.	0	217	5	162	3
Fenantreno	351	13	489	12	784	14
Antraceno	<LOQ	1	45	1	40	1
Fluoranteno	119	4	298	7	193	3
Pireno	578	21	924	23	1384	25
Benzo[a]antraceno	512	0	n.d.	0	892	0
Criseno	449	0	n.d.	0	351	0
Benzo[b]fluoranteno	132	5	167	4	308	6
Benzo[k]fluoranteno	<LOQ	1	<LOQ	1	45	1
Benzo[a]pireno	<LOQ	1	65	2	191	3
Dibenzo[a,h]antraceno	n.d.	0	97	2	360	7
Benzo[g,h,i]perileno	342	13	388	10	1100	20
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<LOQ	2	73	2	152	3

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.29 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de junio de 2002

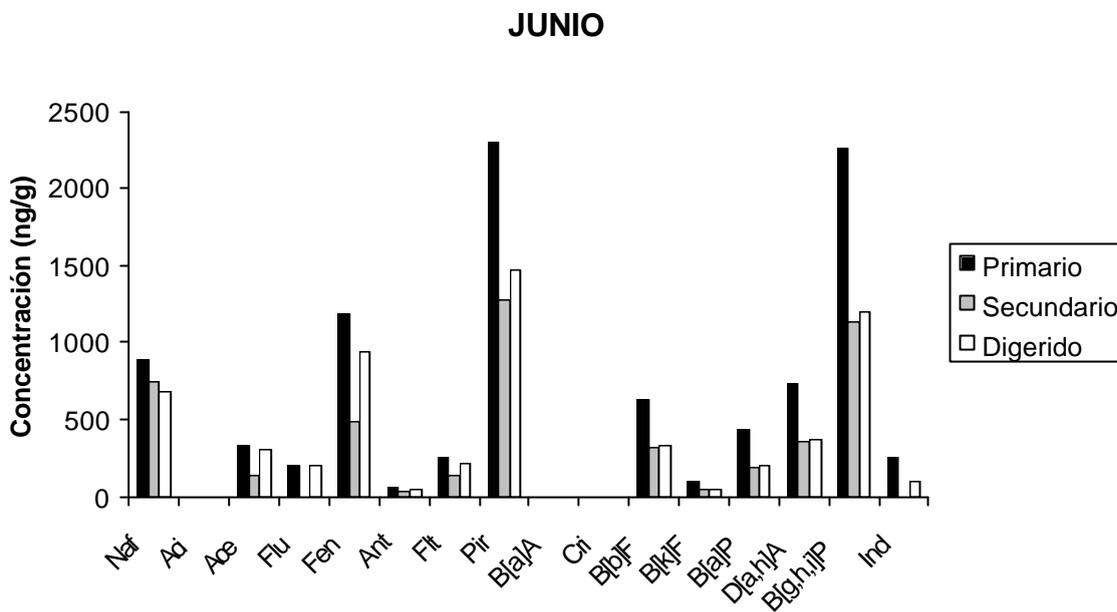


Figura 3.29 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de junio de 2002

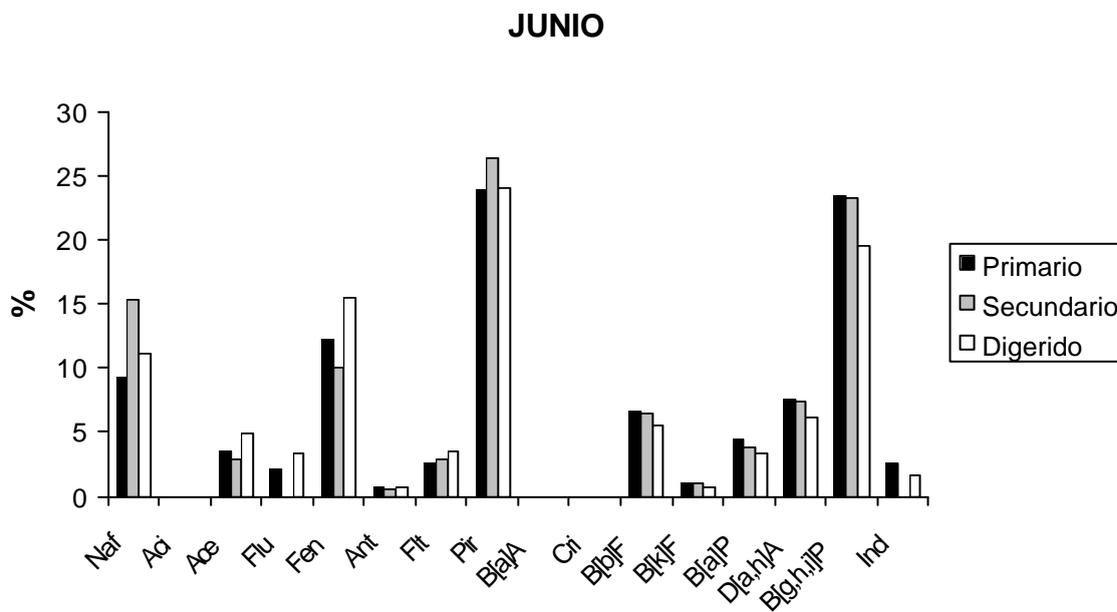


Tabla 3.19. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de junio de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	895	9	741	15	682	11
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	337	3	138	3	306	5
Fluoreno	203	2	n.d.	0	204	3
Fenantreno	1180	12	489	10	943	15
Antraceno	66	1	<LOQ	1	44	1
Fluoranteno	248	3	137	3	217	4
Pireno	2304	24	1275	26	1472	24
Benzo[a]antraceno	262	0	n.d.	0	n.d.	0
Criseno	198	0	554	0	233	0
Benzo[b]fluoranteno	637	7	315	6	335	5
Benzo[k]fluoranteno	93	1	45	1	49	1
Benzo[a]pireno	437	5	188	4	202	3
Dibenzo[a,h]antraceno	728	8	361	7	373	6
Benzo[g,h,i]perileno	2255	23	1127	23	1198	20
Indeno[1,2,3-cd]pireno	257	3	n.d.	0	96	2

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.30 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de julio de 2002

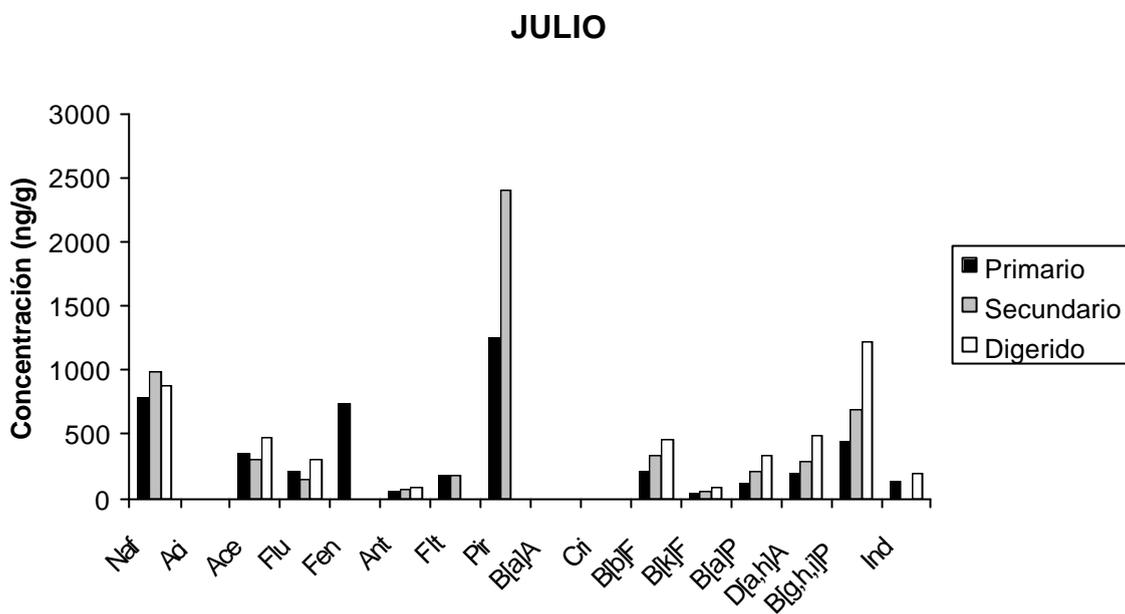


Figura 3.30 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de julio de 2002

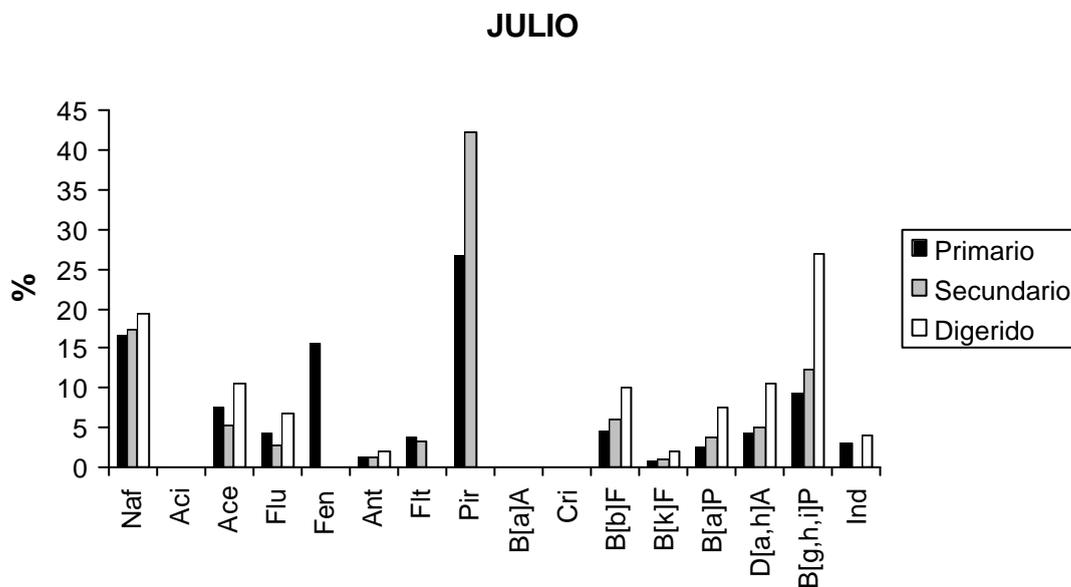


Tabla 3.20. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de julio de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	790	17	982	17	878	19
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	355	7	297	5	474	10
Fluoreno	207	4	152	3	312	7
Fenantreno	741	16	n.d.	0	n.d.	0
Antraceno	64	1	72	1	92	2
Fluoranteno	183	4	187	3	n.d.	0
Pireno	1261	27	2401	42	n.d.	0
Benzo[a]antraceno	496	0	n.d.	0	312	0
Criseno	483	0	409	0	408	0
Benzo[b]fluoranteno	211	4	341	6	457	10
Benzo[k]fluoranteno	<LOQ	1	60	1	90	2
Benzo[a]pireno	120	3	210	4	340	8
Dibenzo[a,h]antraceno	199	4	281	5	483	11
Benzo[g,h,i]perileno	442	9	696	12	1219	27
Indeno[1,2,3-cd]pireno	139	3	n.d.	0	189	4

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.31 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de agosto de 2002

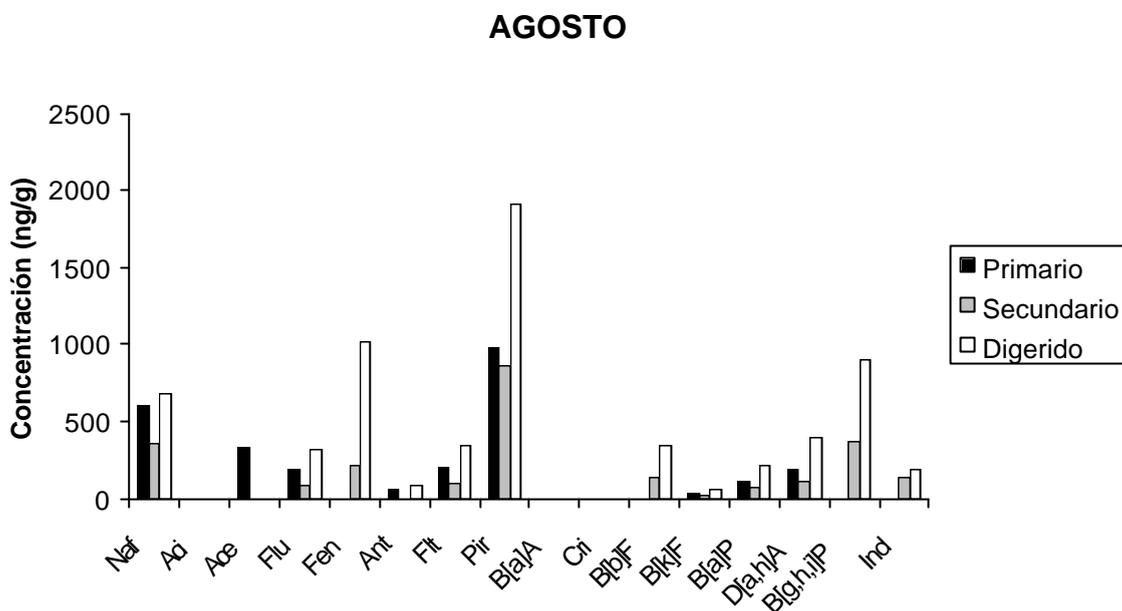


Figura 3.31 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de agosto de 2002

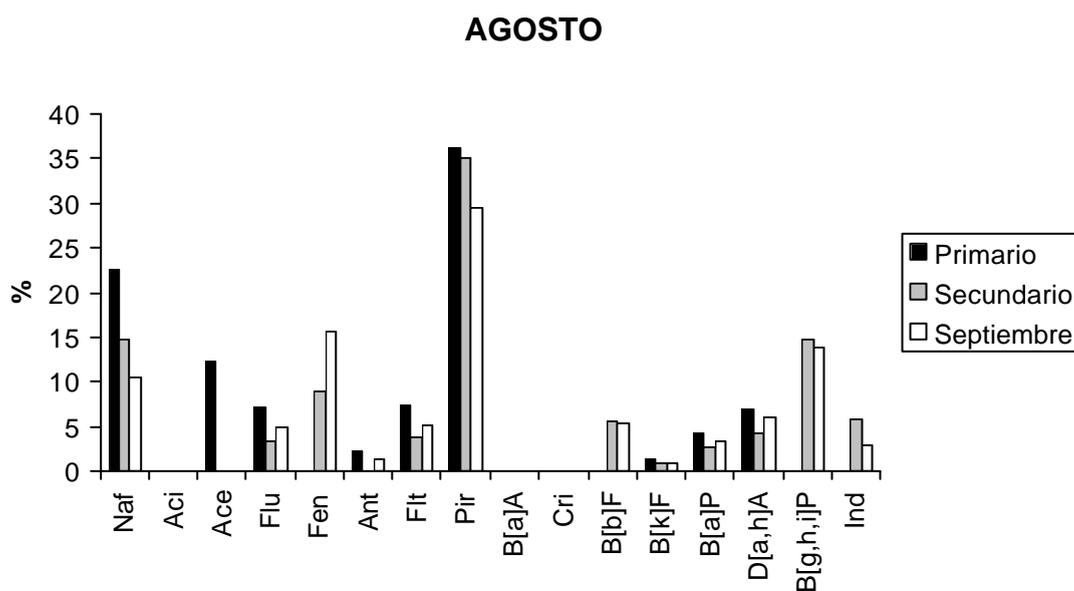


Tabla 3.21. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de agosto de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	604	22	364	15	685	11
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	329	12	n.d.	0	n.d.	0
Fluoreno	191	7	81	3	320	5
Fenantreno	n.d.	0	222	9	1013	16
Antraceno	58	2	n.d.	0	86	1
Fluoranteno	199	7	94	4	388	5
Pireno	975	36	866	35	1911	30
Benzo[a]antraceno	617	0	492	0	846	0
Criseno	332	0	n.d.	0	396	0
Benzo[b]fluoranteno	n.d.	0	139	6	349	5
Benzo[k]fluoranteno	36	1	<LOQ	1	65	1
Benzo[a]pireno	112	4	68	3	218	3
Dibenzo[a,h]antraceno	184	7	106	4	396	6
Benzo[g,h,i]perileno	n.d.	0	365	15	897	14
Indeno[1,2,3-cd]pireno	n.d.	0	141	6	194	3

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.32 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de septiembre de 2002

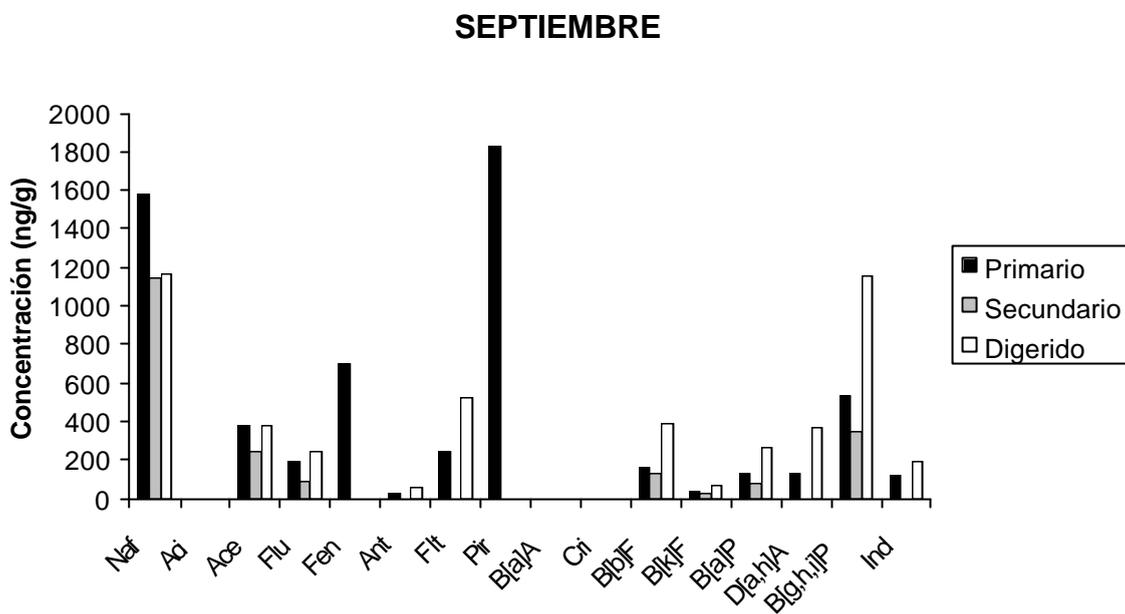


Figura 3.32 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de septiembre de 2002

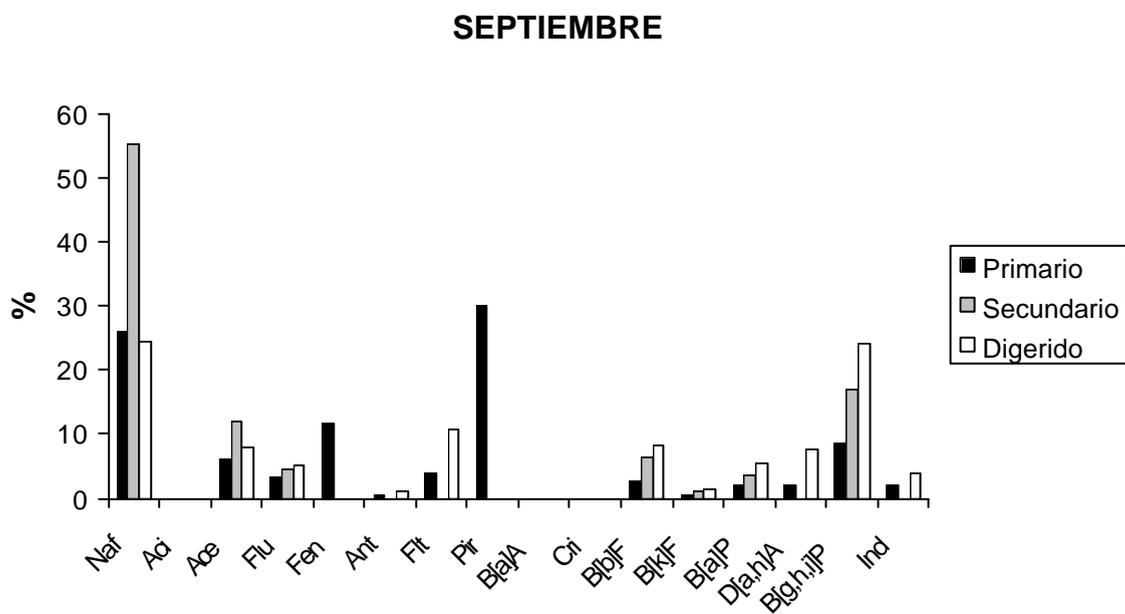


Tabla 3.22. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de septiembre de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	1583	26	1140	55	1169	24
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	380	6	250	12	383	8
Fluoreno	191	3	90	4	242	5
Fenantreno	705	12	n.d.	0	n.d.	0
Antraceno	30	0	n.d.	0	54	1
Fluoranteno	248	4	n.d.	0	518	11
Pireno	1825	30	n.d.	0	n.d.	0
Benzo[a]antraceno	354	0	396	0	1413	0
Criseno	328	0	238	0	594	0
Benzo[b]fluoranteno	166	3	133	6	390	8
Benzo[k]fluoranteno	38	1	<LOQ	1	73	2
Benzo[a]pireno	128	2	76	4	268	6
Dibenzo[a,h]antraceno	129	2	n.d.	0	369	8
Benzo[g,h,i]perileno	531	9	350	17	1157	24
Indeno[1,2,3-cd]pireno	122	2	n.d.	0	190	4

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.33 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de octubre de 2002

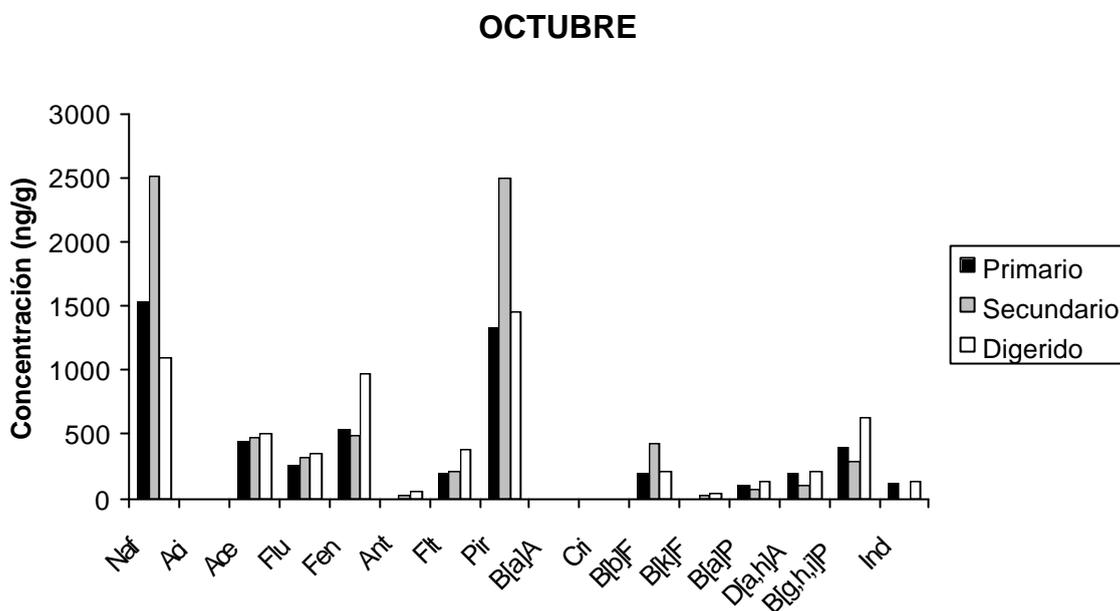


Figura 3.33 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de octubre de 2002

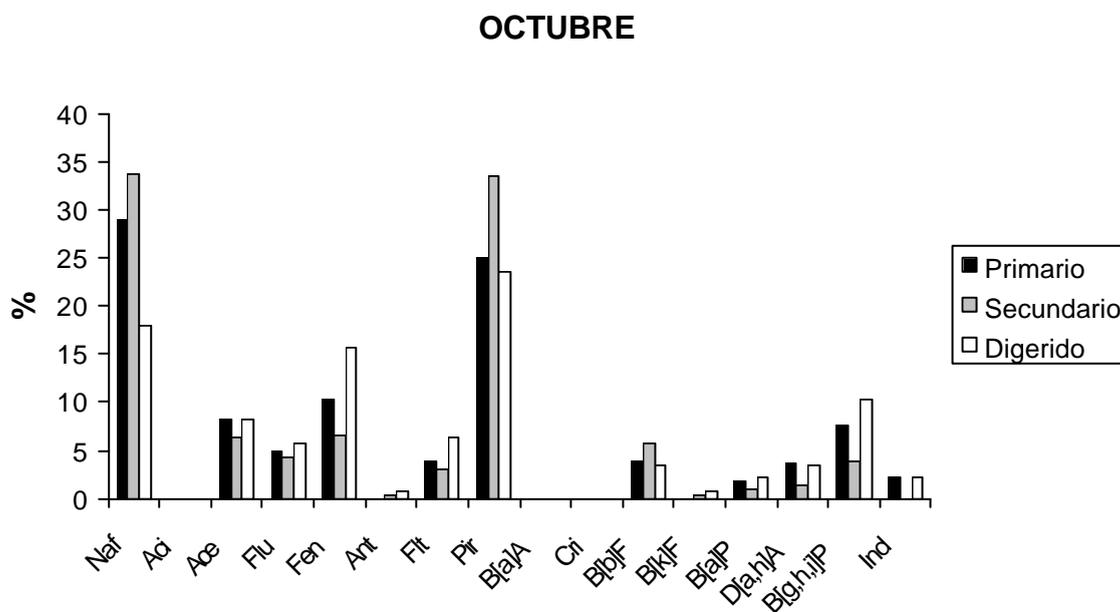


Tabla 3.23. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de octubre de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	1529	29	2515	34	1103	18
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	438	8	470	6	509	8
Fluoreno	258	5	326	4	352	6
Fenantreno	540	10	495	7	965	16
Antraceno	n.d.	0	<LOQ	0	50	1
Fluoranteno	200	4	217	3	387	6
Pireno	1328	25	2502	34	1452	23
Benzo[a]antraceno	352	0	465	0	1317	0
Criseno	462	0	913	0	268	0
Benzo[b]fluoranteno	199	4	431	6	214	3
Benzo[k]fluoranteno	n.d.	0	<LOQ	0	41	1
Benzo[a]pireno	96	2	70	1	132	2
Dibenzo[a,h]antraceno	189	4	101	1	209	3
Benzo[g,h,i]perileno	401	8	290	4	638	10
Indeno[1,2,3-cd]pireno	115	2	n.d.	0	132	2

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.34 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de noviembre de 2002

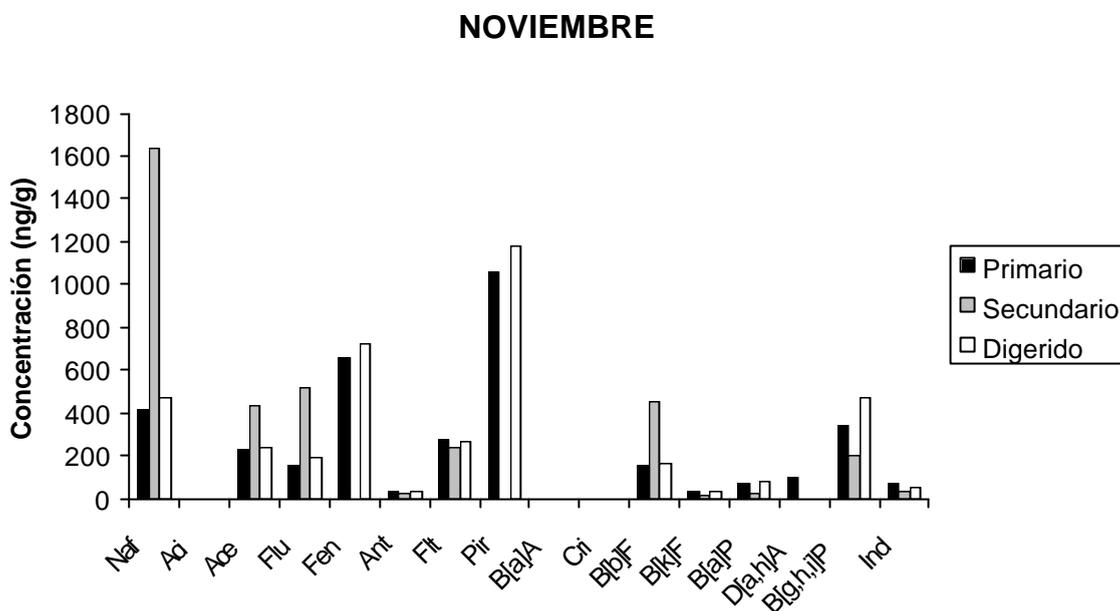


Figura 3.34 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de noviembre de 2002

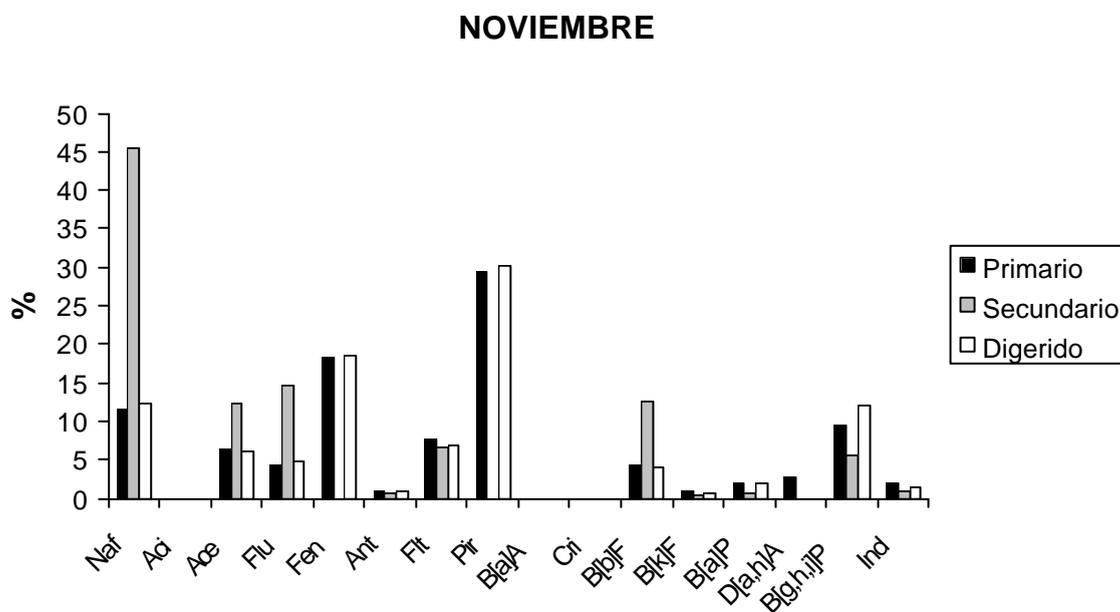


Tabla 3.24. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de noviembre de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	416	12	1632	46	476	12
Acenaftileno	897	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	227	6	437	12	240	6
Fluoreno	157	4	523	15	192	5
Fenantreno	657	18	n.d.	0	724	19
Antraceno	37	1	<LOQ	1	37	1
Fluoranteno	278	8	239	7	264	7
Pireno	1063	30	n.d.	0	1178	30
Benzo[a]antraceno	282	0	491	0	n.d.	0
Criseno	194	0	248	0	101	0
Benzo[b]fluoranteno	156	4	449	13	163	4
Benzo[k]fluoranteno	<LOQ	1	<LOQ	0	<LOQ	1
Benzo[a]pireno	75	2	<LOQ	1	77	2
Dibenzo[a,h]antraceno	97	3	n.d.	0	n.d.	0
Benzo[g,h,i]perileno	340	9	203	6	467	12
Indeno[1,2,3-cd]pireno	66	2	<LOQ	1	53	1

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.35 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de diciembre de 2002

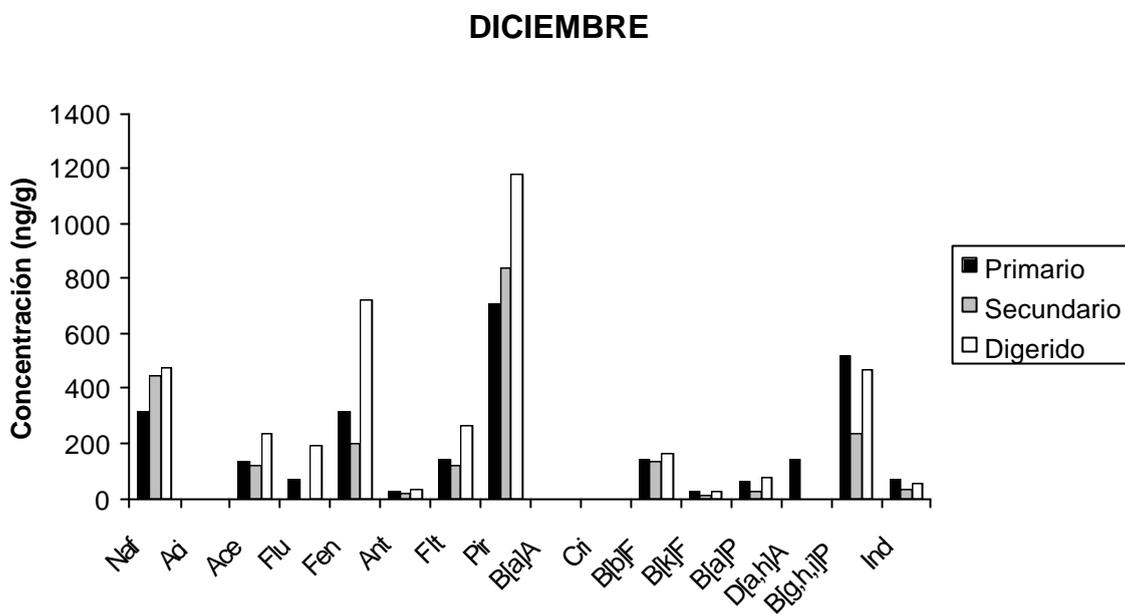


Figura 3.35 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de diciembre de 2002

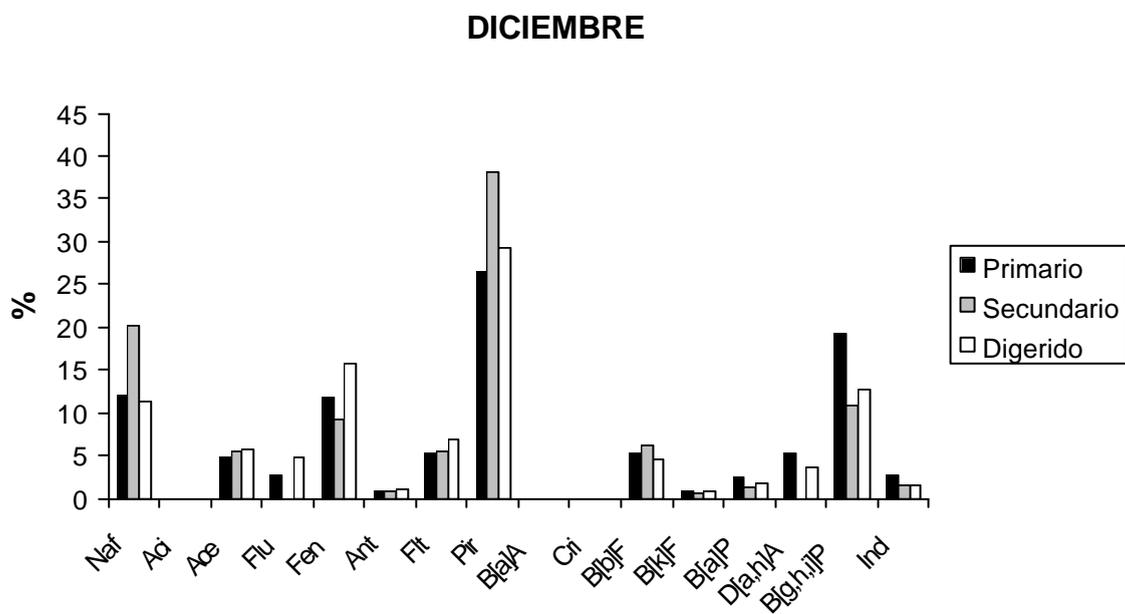


Tabla 3.25. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de diciembre de 2002

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	319	12	445	20	322	11
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	596	0
Acenafteno	131	5	121	6	163	6
Fluoreno	71	3	n.d.	0	135	5
Fenantreno	313	12	200	9	440	16
Antraceno	<LOQ	1	<LOQ	1	<LOQ	1
Fluoranteno	143	5	121	6	197	7
Pireno	708	26	837	38	824	29
Benzo[a]antraceno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Criseno	302	0	353	0	n.d.	0
Benzo[b]fluoranteno	143	5	138	6	129	5
Benzo[k]fluoranteno	<LOQ	1	<LOQ	1	<LOQ	1
Benzo[a]pireno	65	2	<LOQ	1	52	2
Dibenzo[a,h]antraceno	143	5	n.d.	0	99	4
Benzo[g,h,i]perileno	517	19	240	11	358	13
Indeno[1,2,3-cd]pireno	72	3	<LOQ	2	56	2

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.36 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de enero de 2003

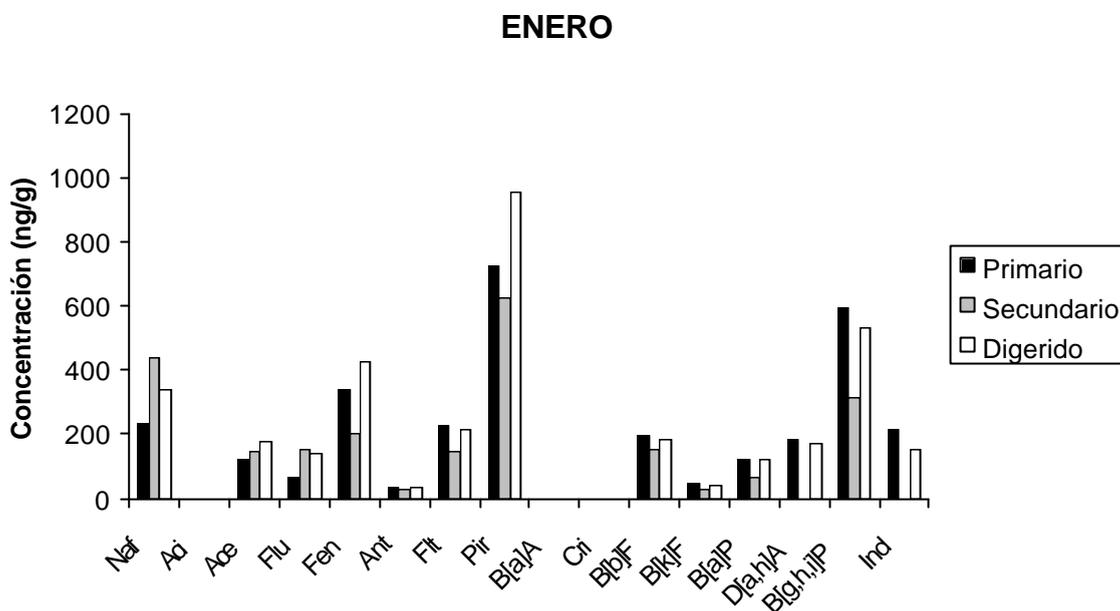


Figura 3.36 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de enero de 2003

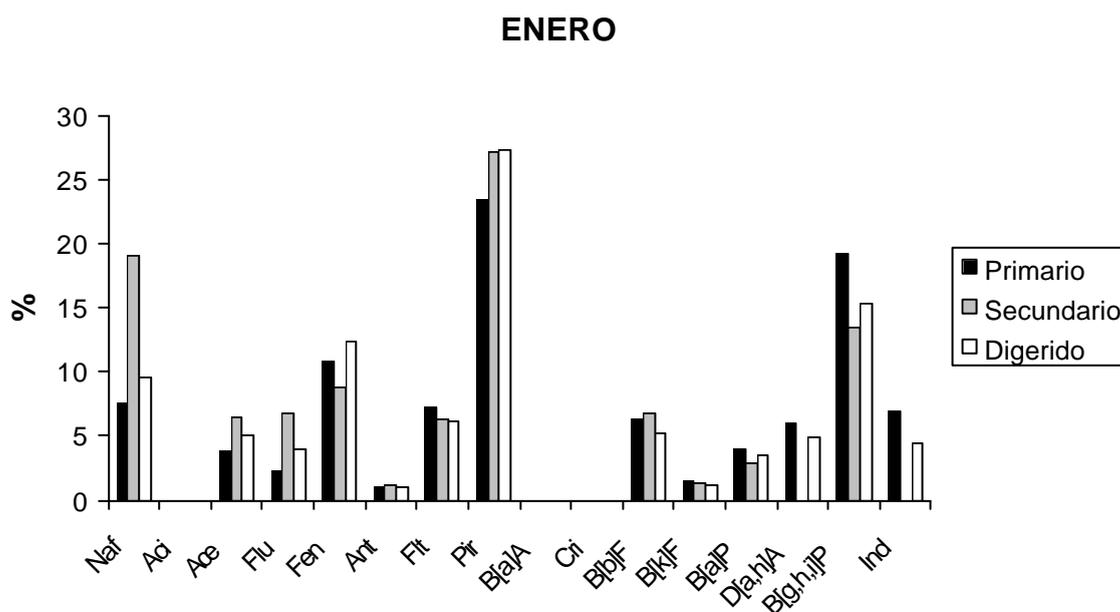


Tabla 3.26. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de enero de 2003

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	234	8	439	19	336	10
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	121	4	149	6	178	5
Fluoreno	68	2	156	7	139	4
Fenantreno	336	11	205	9	429	12
Antraceno	33	1	<LOQ	1	34	1
Fluoranteno	226	7	146	6	217	6
Pireno	725	23	628	27	953	27
Benzo[a]antraceno	251	0	305	0	373	0
Criseno	668	0	608	0	684	0
Benzo[b]fluoranteno	198	6	156	7	183	5
Benzo[k]fluoranteno	45	1	<LOQ	1	44	1
Benzo[a]pireno	122	4	67	3	120	3
Dibenzo[a,h]antraceno	185	6	n.d.	0	172	5
Benzo[g,h,i]perileno	595	19	313	14	532	15
Indeno[1,2,3-cd]pireno	214	7	n.d.	0	157	4

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.37 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de febrero de 2003

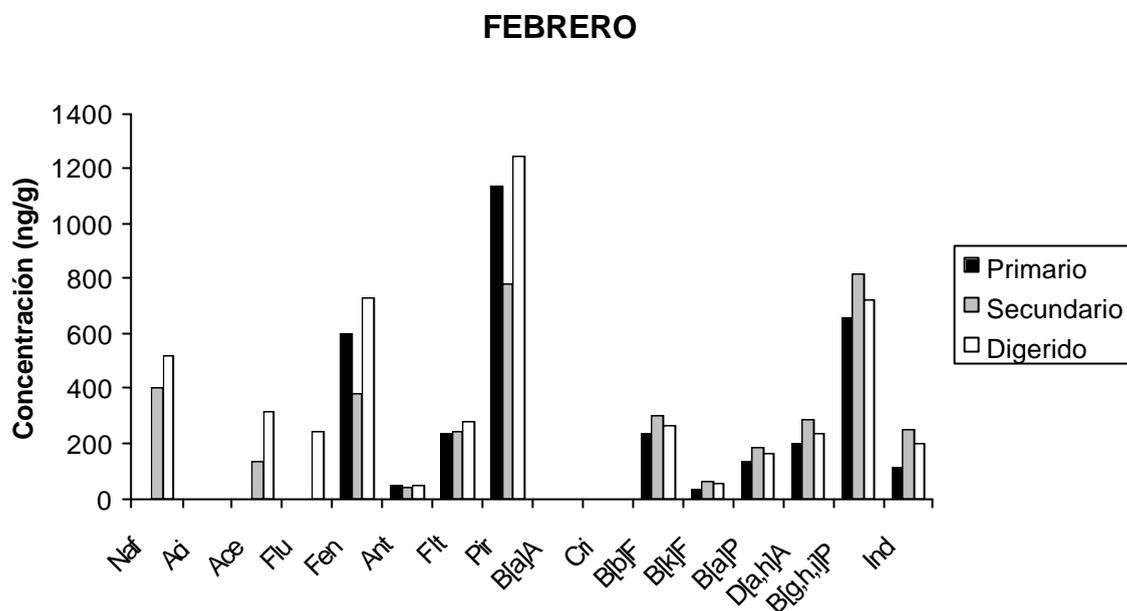


Figura 3.37 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de febrero de 2003

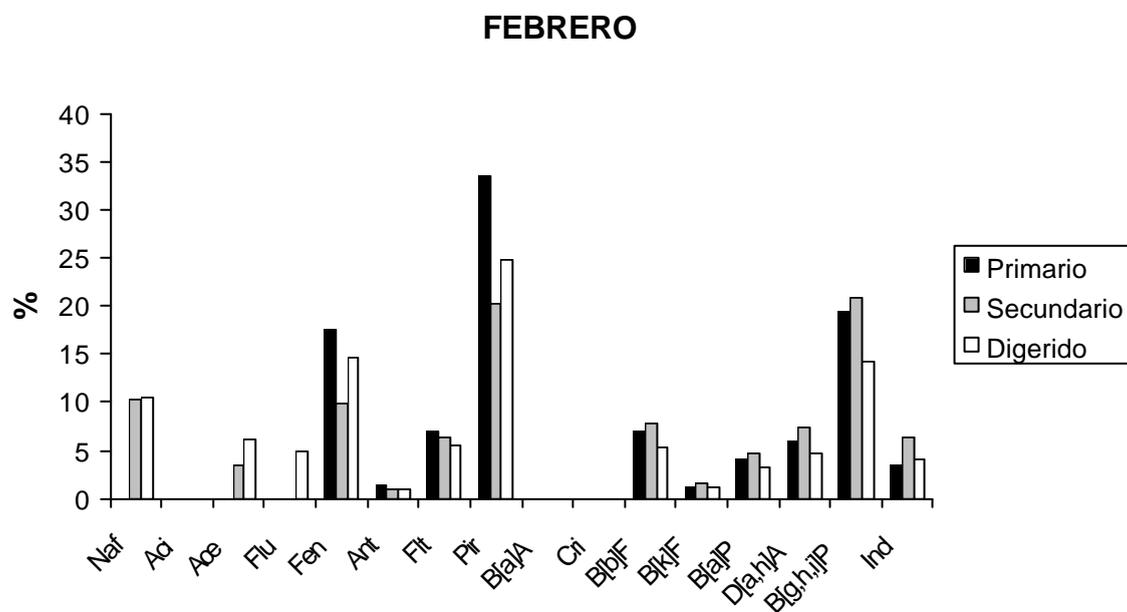


Tabla 3.27. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de febrero de 2003

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	n.d.	0	402	10	522	10
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	n.d.	0	137	4	313	6
Fluoreno	<LOQ	0	n.d.	0	246	5
Fenantreno	598	18	384	10	730	15
Antraceno	44	1	39	1	46	1
Fluoranteno	236	7	245	6	282	6
Pireno	1134	33	784	20	1246	25
Benzo[a]antraceno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Criseno	884	0	316	0	383	0
Benzo[b]fluoranteno	238	7	302	8	263	5
Benzo[k]fluoranteno	37	1	65	2	59	1
Benzo[a]pireno	136	4	183	5	165	3
Dibenzo[a,h]antraceno	198	6	286	7	240	5
Benzo[g,h,i]perileno	655	19	815	21	719	14
Indeno[1,2,3-cd]pireno	113	3	248	6	202	4

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.38 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de marzo de 2003

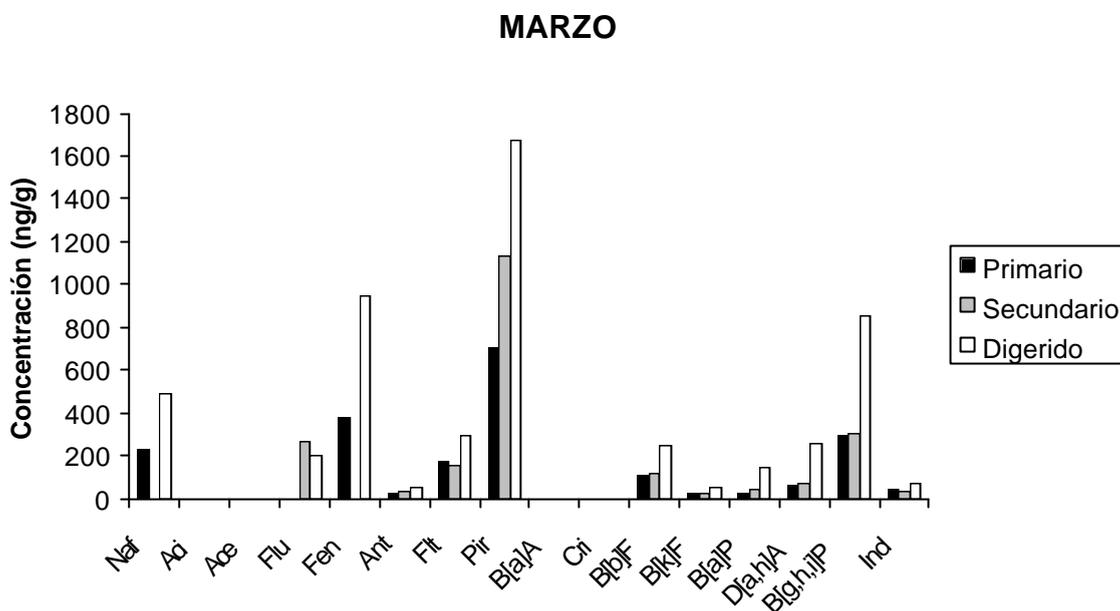


Figura 3.38 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de marzo de 2003

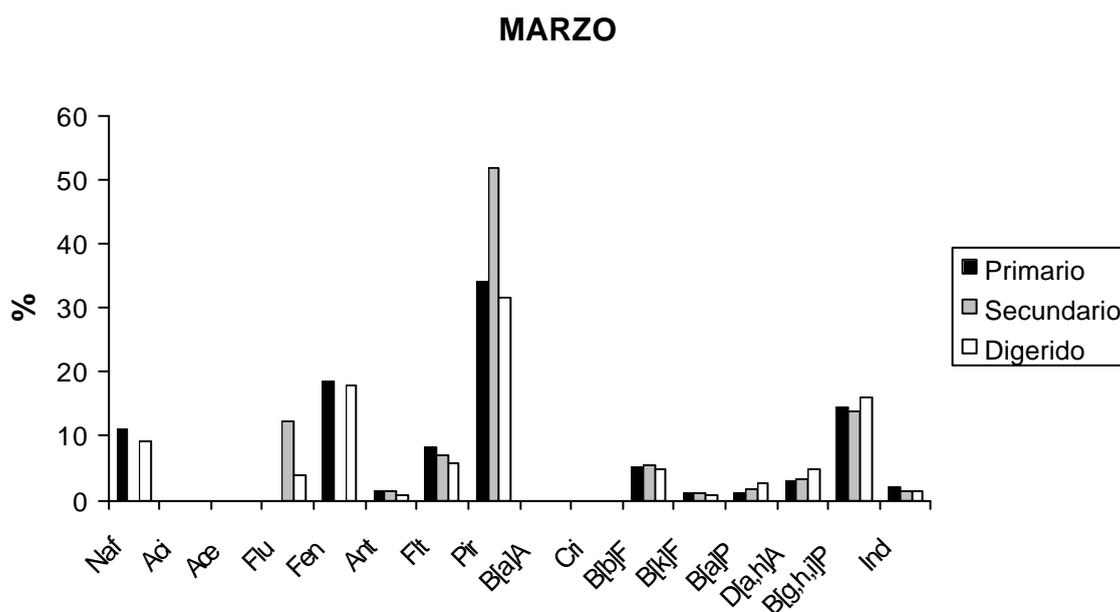


Tabla 3.28. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de marzo de 2003

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	230	11	n.d.	0	493	9
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Acenafteno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Fluoreno	n.d.	0	269	12	205	4
Fenantreno	379	18	n.d.	0	948	18
Antraceno	<LOQ	1	35	2	50	1
Fluoranteno	169	8	153	7	297	6
Pireno	702	34	1136	52	1677	32
Benzo[a]antraceno	n.d.	0	n.d.	0	342	0
Criseno	n.d.	0	n.d.	0	841	0
Benzo[b]fluoranteno	104	5	122	6	252	5
Benzo[k]fluoranteno	<LOQ	1	<LOQ	1	49	1
Benzo[a]pireno	<LOQ	1	39	2	147	3
Dibenzo[a,h]antraceno	63	3	74	3	259	5
Benzo[g,h,i]perileno	298	15	305	14	856	16
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<LOQ	2	<LOQ	1	69	1

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.39 (a). Concentración de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de abril de 2003

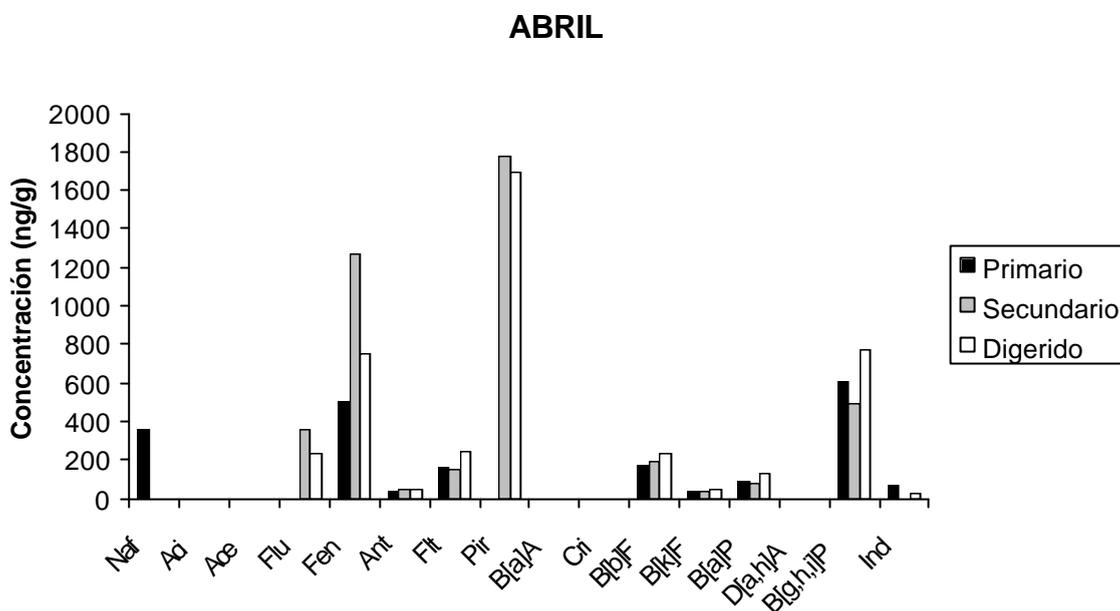


Figura 3.39 (b). Porcentaje de PAHs en lodos primarios, secundarios y digeridos del mes de abril de 2003

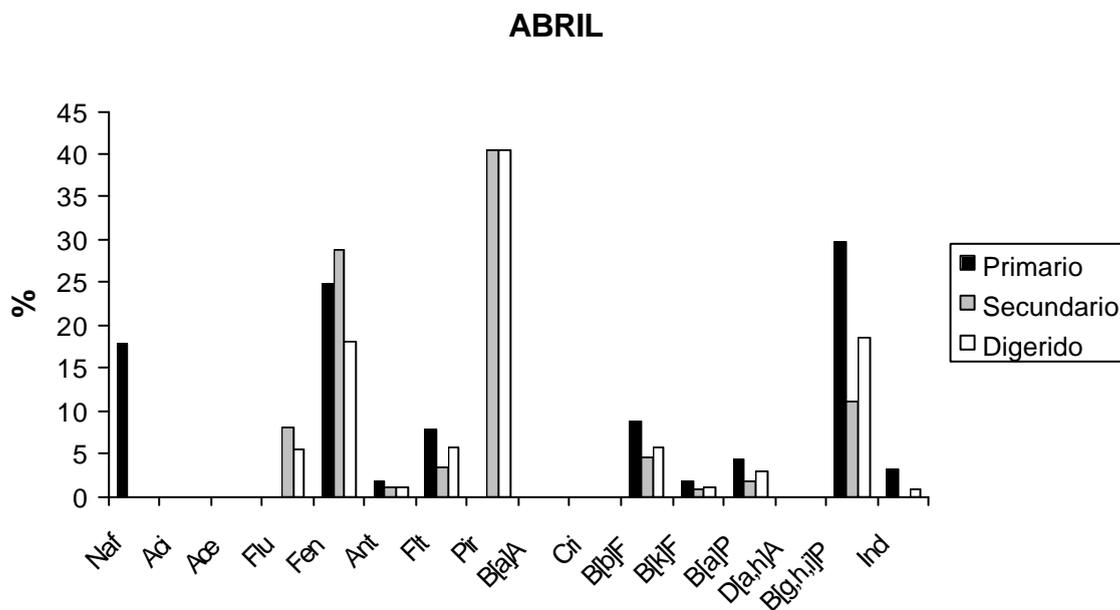


Tabla 3.29. Concentración de los PAHs en las muestras de lodos primarios, secundarios y digeridos de abril de 2003

	PRIMARIO		SECUNDARIO		DIGERIDO	
	ng/g	%	ng/g	%	ng/g	%
Naftaleno	358	18	n.d.	0	n.d.	0
Acenaftileno	n.d.	0	n.d.	0	608	0
Acenafteno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Fluoreno	n.d.	0	359	8	234	6
Fenantreno	500	25	1271	29	752	18
Antraceno	35	2	50	1	249	1
Fluoranteno	157	8	146	3	241	6
Pireno	n.d.	0	1781	40	1690	40
Benzo[a]antraceno	358	0	666	0	360	0
Criseno	1101	0	n.d.	0	1003	0
Benzo[b]fluoranteno	177	9	197	4	236	6
Benzo[k]fluoranteno	<LOQ	2	<LOQ	1	47	1
Benzo[a]pireno	89	4	77	2	128	3
Dibenzo[a,h]antraceno	n.d.	0	n.d.	0	n.d.	0
Benzo[g,h,i]perileno	602	30	490	11	771	18
Indeno[1,2,3-cd]pireno	64	3	n.d.	0	<LOQ	1

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

Figura 3.40 (a). Concentración de PAHs en lodos compostados muestreados en el mes de abril de 2003

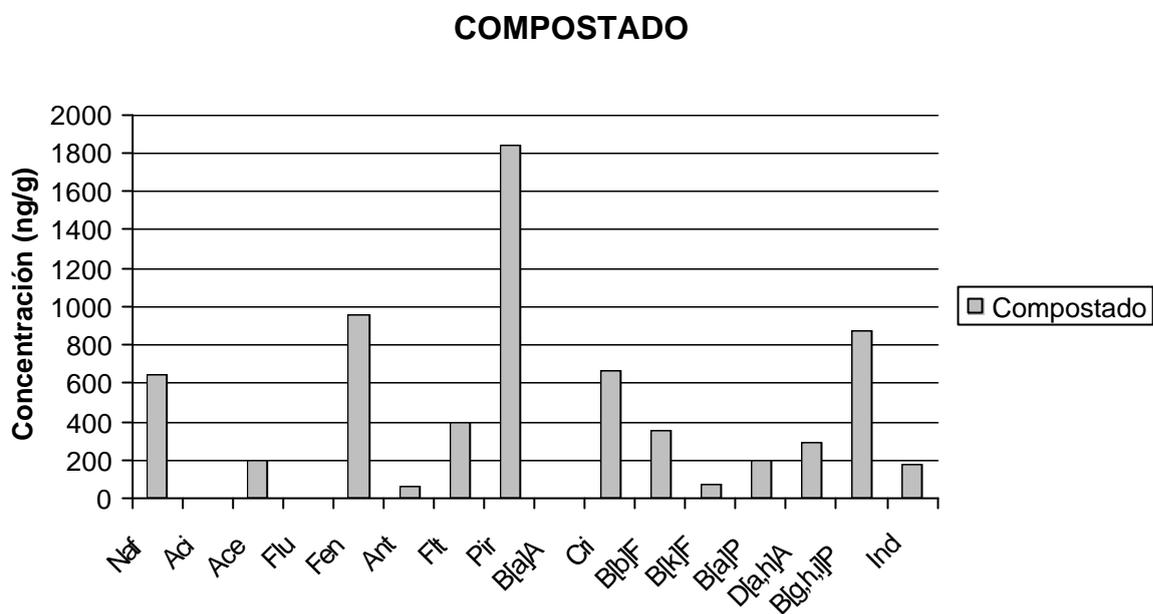


Figura 3.40 (b). Porcentaje de PAHs en lodos compostados muestreados en el mes de abril de 2003

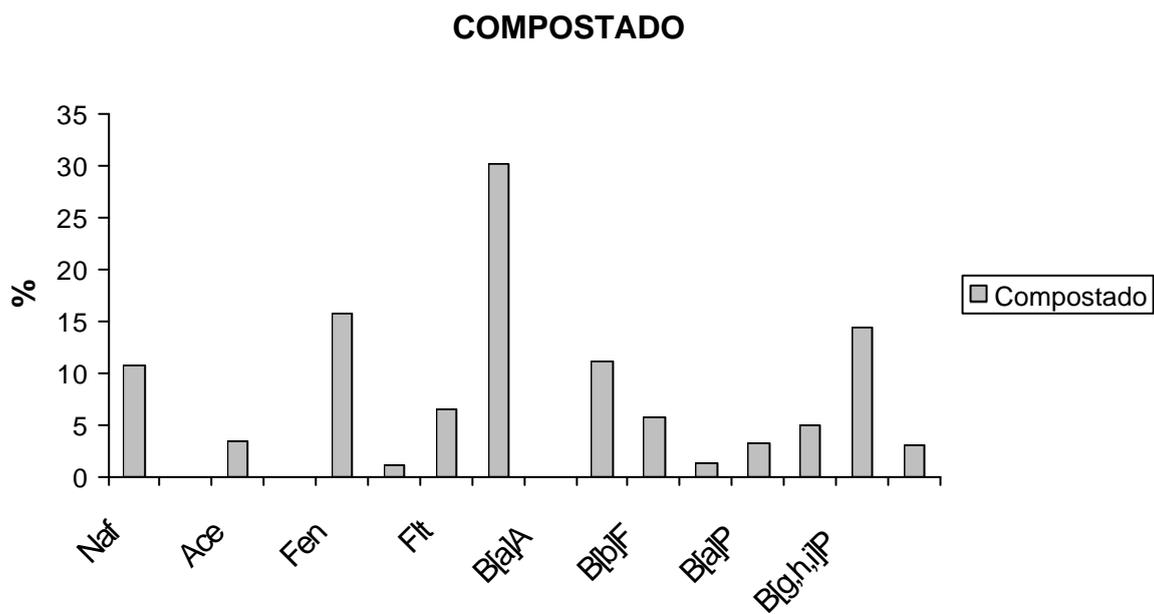


Tabla 3.30. Concentración de los PAHs en lodos compostados muestreados en abril de 2003

	Concentración en compost	
	ng/g	%
Naftaleno	651	10
Acenaftileno	n.d.	0
Acenafteno	203	3
Fluoreno	n.d.	0
Fenantreno	956	14
Antraceno	63	1
Fluoranteno	396	6
Pireno	1836	27
Benzo[a]antraceno	n.d.	0
Criseno	673	10
Benzo[b]fluoranteno	351	5
Benzo[k]fluoranteno	75	1
Benzo[a]pireno	199	3
Dibenzo[a,h]antraceno	297	4
Benzo[g,h,i]perileno	876	13
Indeno[1,2,3-cd]pireno	181	3

n.d.; No se detecta

<LOQ; Menor que el límite de cuantificación

2.3 Consideraciones generales

En este apartado se agrupan las conclusiones obtenidas del análisis de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los lodos muestreados de la depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera.

En cuanto a la evolución temporal:

- Las concentraciones más elevadas se observan en los meses de verano, dándose el máximo de concentración en el mes de junio. Las concentraciones de PAHs disminuyen en el mes de noviembre, probablemente coincidiendo con las primeras lluvias del otoño, en invierno sube un poco la concentración de estos compuestos, disminuyendo de nuevo en marzo y abril debido, con toda probabilidad, a las lluvias primaverales. Entre los meses de mayo y octubre las concentraciones de PAHs son las más elevadas. De este modo, podemos encontrar una asociación entre la climatología típica de la zona y la evolución de las concentraciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los lodos de depuradoras. Esto está de acuerdo con lo recogido en la literatura por otros autores, como por ejemplo en el trabajo de Moreda et al.², en la EDAR de Arazuri (Pamplona).
- Los hidrocarburos aromáticos policíclicos más volátiles, asociados en la bibliografía¹ a fuentes industriales, presentan máximos de concentración en los meses de septiembre y octubre. Esto puede ser debido al aumento de la actividad industrial de la zona (industrias vinícolas) que se produce durante estos meses.
- Los hidrocarburos aromáticos policíclicos de mayor peso molecular presentan concentraciones prácticamente constantes a lo largo del año, si bien es cierto que se observa un incremento de los mismos en los meses de verano. Las fuentes de estos PAHs son, fundamentalmente, de origen doméstico².

En cuanto a la evolución a lo largo del proceso de depuración:

- Los hidrocarburos aromáticos policíclicos se encuentran en mayor concentración en los lodos compostados y digeridos, seguido de primarios y secundarios, siendo éstos últimos los que presentan las concentraciones más bajas de PAHs. La concentración de PAHs en lodos primarios dependerá de los que lleguen a la EDAR a través de las redes de alcantarillado, estando su concentración influenciada por el régimen de precipitaciones de la zona. Los lodos secundarios son los que presentan una menor concentración de estos compuestos, debido a que son lodos constituidos, fundamentalmente, por biomasa microbiana. Los lodos digeridos y compostados son los que tienen las concentraciones máximas de PAHs ya que no son degradados en los procesos de estabilización del lodo.

En cuanto a la presencia y concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos:

- Los que aparecen en mayor concentración en las muestras analizadas tanto de lodos primarios como en las de secundarios, digeridos y compostados son: pireno, benzo[g,h,i]perileno, naftaleno y fenantreno. Estos compuestos son, así mismo, los que aparecen como mayoritarios en los estudios llevados a cabo por otros autores en lodos digeridos y compostados. Vu-Duc et al.³, Manoli et al.⁴ y Miège et al.⁵ coinciden en señalar al pireno como el hidrocarburo que se encuentra en mayor concentración en los lodos de depuradoras de aguas residuales, siendo también muy importante las contribuciones de los otros tres PAHs mencionados. Moreda et al.² encuentran al fenantreno como el PAH más abundante al igual que Pérez et al.¹. Lazzari et al.⁶ al fluoranteno, seguido de pireno y fenantreno.

- La estación depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera es una estación que trata, fundamentalmente, aguas residuales de origen doméstico, siendo la contribución de aguas industriales muy baja. Esta puede ser la razón de las altas concentraciones de fenantreno y pireno, compuestos que junto al antraceno y fluoranteno tienen, en los procesos de combustión que se producen al asar la carne, una de sus principales fuentes domésticas¹.

- El benzo[g,h,i]perileno ha sido asociado por algunos autores¹ a un origen industrial, atribuyéndose su presencia en los lodos de depuradoras a descargas de fuel de las industrias y estudiándose este hidrocarburo como un posible marcador del origen doméstico o industrial del agua residual. Otros autores² lo asocian, junto con otros PAHs como criseno o indeno[1,2,3-cd]pireno, al tráfico urbano debido a que sus fuentes principales son los procesos de combustión de derivados del petróleo, carbón, madera, etc. Este parece ser el origen del benzo[g,h,i]perileno en la EDAR de Jerez de la Frontera. Estos mismos autores exponen que en los lodos de depuradoras de aguas residuales urbanas, los hidrocarburos con un mayor peso molecular son más abundantes, mientras que en las depuradoras con una importante contribución de vertidos industriales, es mayor la contribución de hidrocarburos aromáticos policíclicos más ligeros.

2.4 Análisis comparativo de las legislaciones

Según el 3º Borrador de Directiva Europea, modificación de la Directiva 86/278/CEE, el valor límite de concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos que se van a aplicar a suelos, se sitúa en 6000 ng/g de materia seca. La concentración de PAHs se calcula como suma de los siguientes compuestos: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

En la *Tabla 3.31* y en la *Figura 3.41* se recogen las concentraciones obtenidas como suma de los compuestos anteriormente citados, excepto el benzo[j]fluoranteno que no ha sido determinado en este trabajo al no estar incluido en el listado de la US EPA. Sólo en el caso de los lodos primarios muestreados en el mes de junio de 2002, se observa que se rebasan los valores propuestos en el citado Borrador. Sin embargo, estos lodos no son los que se van a aplicar directamente al suelo, por lo que no se incumplen los valores máximos de concentraciones de PAHs propuestos en la Directiva anteriormente mencionada.

Por otro lado, no se sobrepasan las concentraciones máximas admitidas por la legislación de Estados Unidos que sitúan en 1000 ng/g de benzo[a]pireno y en un máximo de 4600 ng/g de la suma de los hidrocarburos benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno (*Tabla 3.32, Figuras 3.42-3.43*).

Tabla 3.31. Concentración de PAHs en lodos (ng/g de lodo seco) calculados como suma de los siguientes compuestos: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno

MES	PRIMARIO	SECUNDARIO	DIGERIDO
Mayo'02	1711	2947	4540
Junio'02	7951	3714	5022
Julio'02	3659	4344	3081
Agosto'02	1842	1976	5352
Septiembre'02	4334	899	3221
Octubre'02	3575	4801	4822
Noviembre'02	3019	1851	3358
Diciembre'02	2400	1657	2354
Enero'03	2650	1820	2952
Febrero'03	3147	3163	4225
Marzo'03	1652	2024	4500
Abril'03	1589	4321	4099
Compost		5073	

Figura 3.41. Concentración de PAHs en lodos calculados como suma de los siguientes compuestos: acenafteno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno

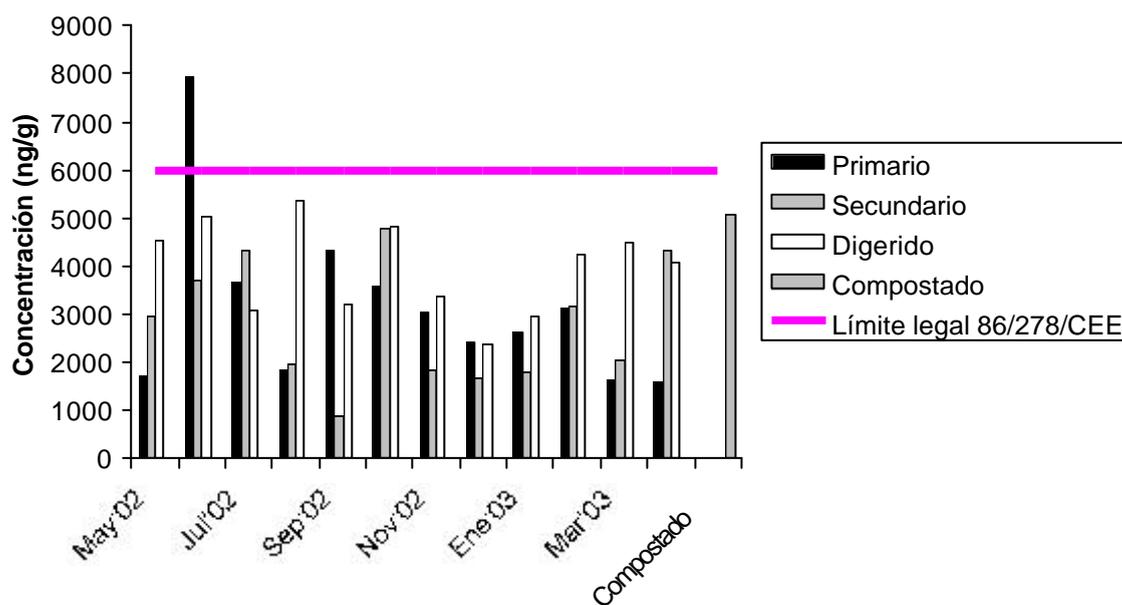


Tabla 3.32. Concentración de PAHs en lodos (ng/g de lodo seco) calculados como suma de los siguientes compuestos: benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno y concentración de benzo[a]pireno

MES		PRIMARIO	SECUNDARIO	DIGERIDO
Mayo'02	Suma de PAHs	1093	402	2299
	benzo[a]pireno		65	191
Junio'02	Suma de PAHs	2612	1463	1288
	benzo[a]pireno	437	188	202
Julio'02	Suma de PAHs	1648	1301	2279
	benzo[a]pireno	120	210	340
Agosto'02	Suma de PAHs	1281	946	2464
	benzo[a]pireno	112	68	218
Septiembre'02	Suma de PAHs	1265	843	3297
	benzo[a]pireno	128	76	268
Octubre'02	Suma de PAHs	1413	1980	2313
	benzo[a]pireno	96	70	132
Noviembre'02	Suma de PAHs	870	1188	394
	benzo[a]pireno	75		77
Diciembre'02	Suma de PAHs	725	491	336
	benzo[a]pireno	65		52
Enero'03	Suma de PAHs	1683	1136	1733
	benzo[a]pireno	122	67	120
Febrero'03	Suma de PAHs	1606	1400	1312
	benzo[a]pireno	136	183	165
Marzo'03	Suma de PAHs	167	235	1959
	benzo[a]pireno		39	147
Abril'03	Suma de PAHs	688	940	1774
	benzo[a]pireno	89	77	128
Compost	Suma de PAHs		1776	
	benzo[a]pireno		199	

Figura 3.42. Concentración de PAHs en lodos calculados como suma de los siguientes compuestos: benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno

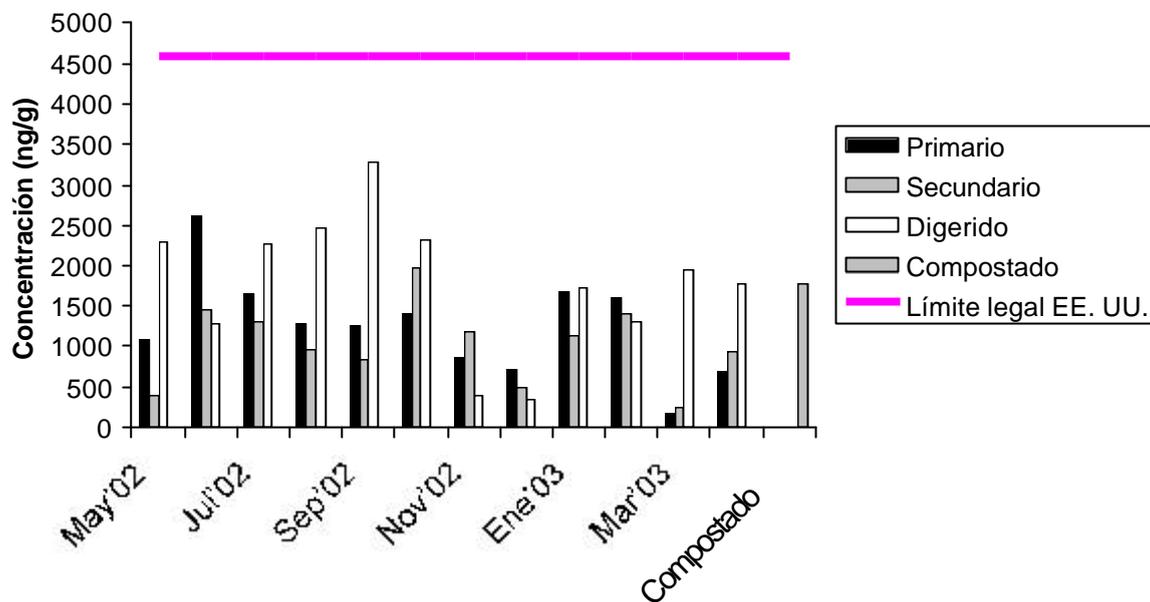
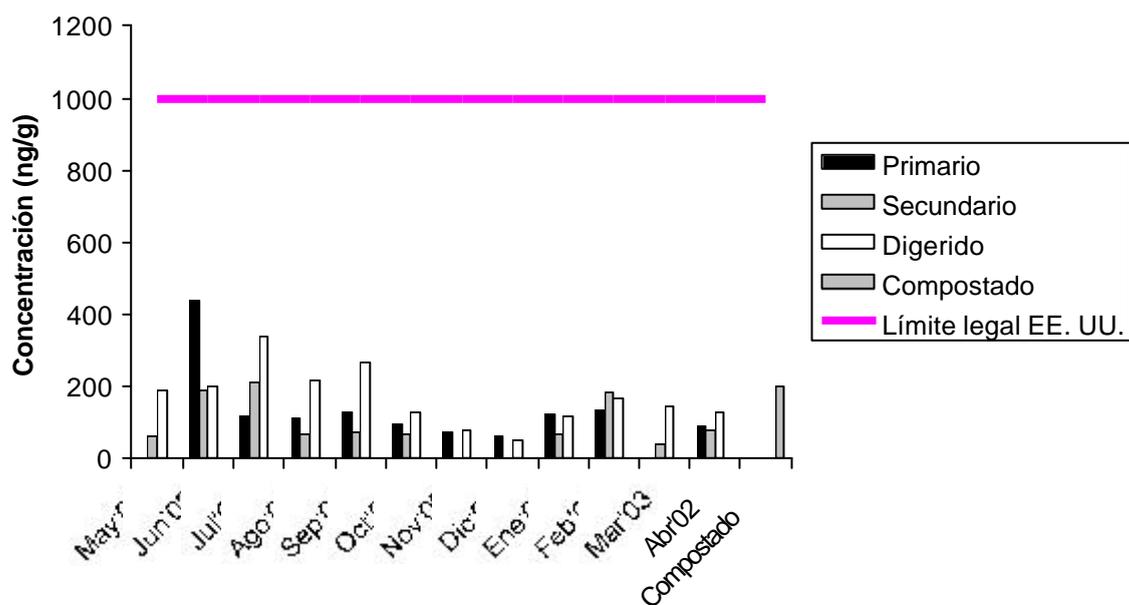


Figura 3.43. Concentración de benzo[a]pireno



3. PARÁMETROS NO ESPECÍFICOS

A continuación se presentan los resultados de los parámetros de caracterización (humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos) y de los metales obtenidos en la determinación de éstos en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados de la estación depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera entre los meses de mayo de 2002 y abril de 2003.

3.1 Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos

En las *Tablas 3.33-3.36* se muestran las concentraciones de humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos en los lodos.

En las *Figuras 3.44-3.46* se muestran las gráficas de las medias de estos parámetros durante los 12 meses muestreados.

· Humedad

Los mayores valores de humedad se encontraron en los lodos secundarios, seguido de los primarios, de los digeridos y, por último, de los compostados. Estas diferencias se pueden explicar fácilmente atendiendo a los procesos que están involucrados en el tratamiento de cada tipo de lodo.

En los lodos secundarios y primarios las variaciones en los valores de humedad se deben al sistema de espesado, en el primer caso por flotación y en el segundo caso por sedimentación por gravedad, aunque también pueden influir algunas características del lodo como constitución, superficie específica, contenidos en bicarbonatos, en materia orgánica, etc. que van a influir en la eliminación de agua ocluida, de agua de cristalización, en las pérdidas de CO₂ en la transformación de bicarbonatos a carbonatos o en la pérdida de material orgánico por volatilización respectivamente, tras el calentamiento a 105 °C para la determinación del parámetro humedad.

Evidentemente los lodos digeridos presentan menores porcentajes de humedad pues se han tratado físicamente (mediante centrífugas) para eliminar el agua que llevan asociada.

Por último, los valores más pequeños de humedad que presenta el lodo compostado, se explican por su larga exposición al sol extendido en grandes superficies de terreno.

El mayor porcentaje de humedad en lodos primarios se dio en el mes de octubre de 2002 (94,45 %), en lodos secundarios correspondió al mes de febrero de 2003 (95,74 %), y en lodos digeridos al mes de mayo de 2002 (87,97 %). La humedad de los lodos compostados fue de 22,27 %.

· Sólidos volátiles y sólidos fijos

Los porcentajes de sólidos fijos, relacionados con la materia mineral del lodo, son mayores, como cabría esperar, para el lodo compostado, seguido de las muestras de lodo digerido, de las de lodo primario y de las de lodo secundario. Esto parece evidente, pues el lodo secundario está constituido en su mayoría por la biomasa excedente del proceso de lodos activos y por tanto su composición es fundamentalmente orgánica. Los lodos primarios procedentes de los restos de animales y vegetales que llegan al alcantarillado tienen un porcentaje mineral algo superior al de los secundarios. Por otro lado, el proceso de digestión de la mezcla de ambos lodos para obtener lo que se ha denominado lodo digerido, supone una eliminación de materia orgánica y por tanto un incremento del porcentaje de sólidos fijos con respecto a los anteriores. Y por último, en el caso del lodo compostado, el proceso de digestión aerobia que tiene lugar de forma espontánea mientras es secado al aire se traduce también en una pérdida de materia orgánica que enriquece el lodo en materia mineral.

Los porcentajes de sólidos volátiles, relacionados con la materia orgánica del lodo, se explican, evidentemente, invirtiendo el orden de los comentarios realizados con respecto a los sólidos fijos.

Las concentraciones más altas de sólidos volátiles en lodos primarios corresponden al mes de agosto de 2002 (69,92 %), en lodos secundarios al mes de septiembre de 2002 (81,71 %) y en lodos digeridos al mes de octubre de 2002 (57,31 %). Las concentraciones más altas de sólidos fijos en lodos primarios y secundarios corresponden al mes de diciembre de 2002 (64.26 % y 39.90 %, respectivamente) y en lodos digeridos al mes de marzo de 2003. En los lodos compostados la concentración de sólidos volátiles es del 37,53 % y del 62,47 % para los sólidos fijos.

Tabla 3.33. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos primarios

Mes	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Mayo'02	94,31	64,25	35,75
Junio'02	92,61	63,96	36,04
Julio'02	93,89	66,05	33,95
Agosto'02	93,31	60,92	39,08
Septiembre'02	94,27	48,69	51,31
Octubre'02	94,45	62,95	37,05
Noviembre'02	89,12	40,77	59,23
Diciembre'02	91,12	35,74	64,26
Enero'03	91,76	45,39	54,61
Febrero'03	89,82	61,32	38,68
Marzo'03	91,47	49,43	50,57
Abril'03	90,77	51,21	48,79

Tabla 3.34. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos secundarios

Mes	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Mayo'02	95,73	79,28	20,72
Junio'02	95,36	78,85	21,15
Julio'02	94,97	78,71	21,29
Agosto'02	95,24	75,28	24,72
Septiembre'02	94,29	81,71	18,29
Octubre'02	95,63	77,06	22,94
Noviembre'02	94,62	67,34	32,66
Diciembre'02	94,15	60,10	39,90
Enero'03	95,18	68,15	31,85
Febrero'03	95,74	77,23	22,77
Marzo'03	95,69	74,88	25,12
Abril'03	94,25	68,58	31,42

Tabla 3.35. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodos digeridos

Mes	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Mayo'02	87,97	54,63	45,37
Junio'02	86,35	56,72	43,28
Julio'02	83,88	56,32	43,68
Agosto'02	85,50	55,78	44,22
Septiembre'02	84,98	56,04	43,96
Octubre'02	87,63	57,31	42,69
Noviembre'02	87,07	52,39	47,61
Diciembre'02	86,33	47,54	52,46
Enero'03	86,09	44,02	55,98
Febrero'03	83,23	41,34	58,66
Marzo'03	85,65	38,68	61,32
Abril'03	84,93	48,48	51,52

Tabla 3.36. Humedad, sólidos volátiles y sólidos fijos para las muestras de lodo compostado

	Humedad (%)	Sólidos Volátiles (%)	Sólidos Fijos (%)
Compostado	22,27	37,53	62,47

Figura 3.44. Humedad (%) en los lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

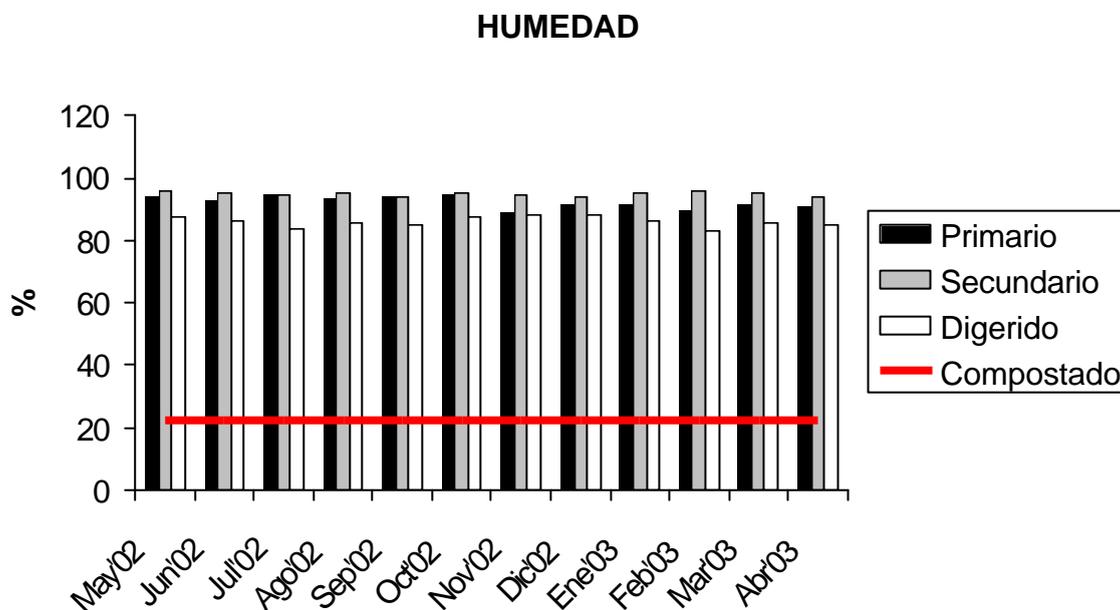


Figura 3.45. Sólidos volátiles en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

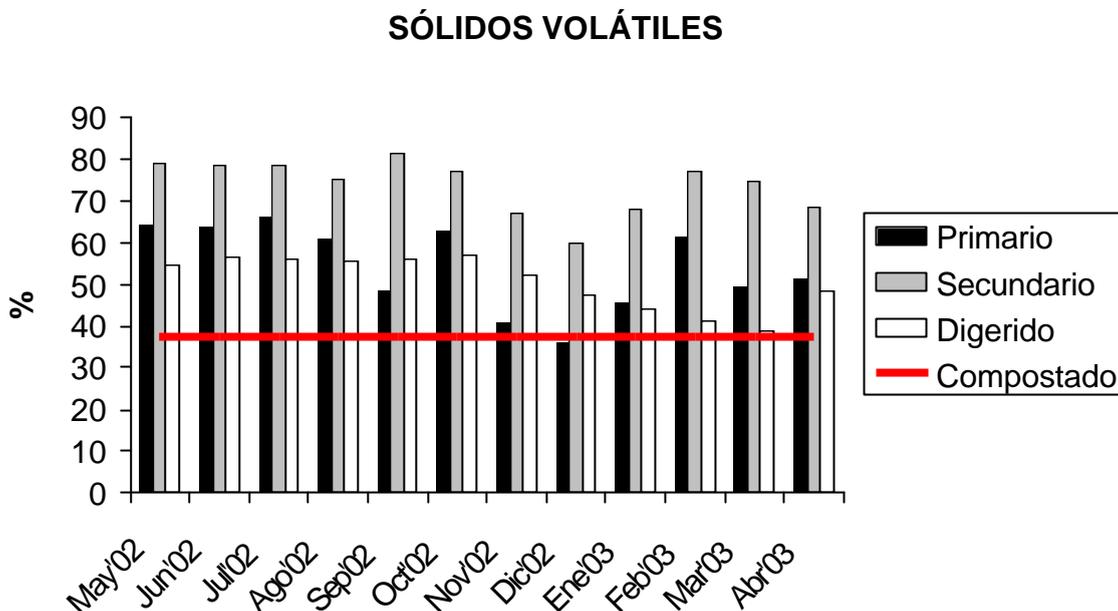
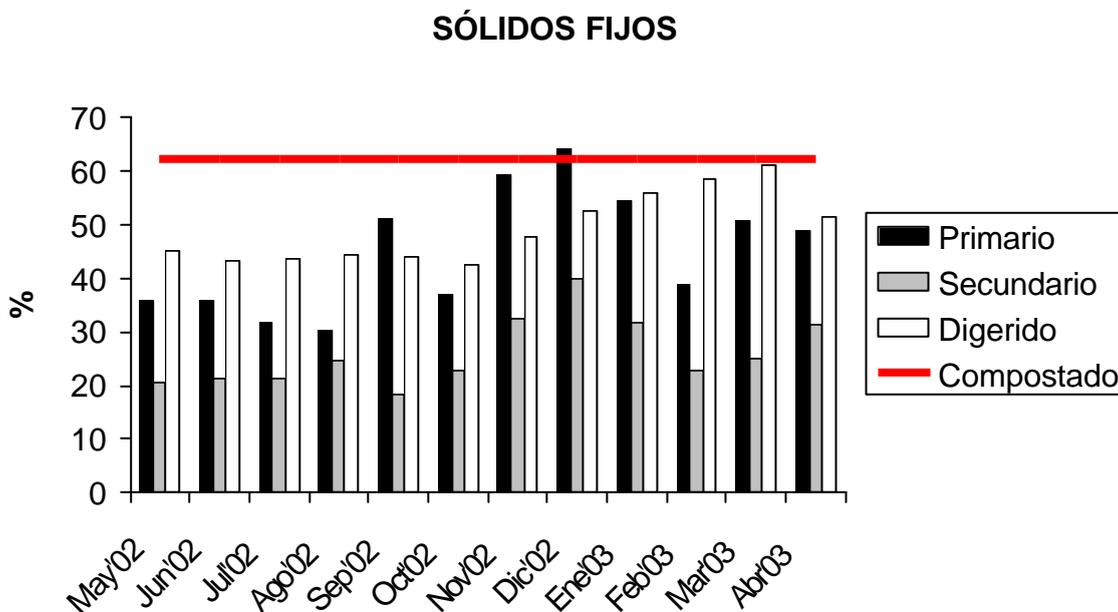


Figura 3.46. Sólidos fijos en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados



3.2 Metales

En las *Tablas 3.37-3.49* se muestran las concentraciones de los metales estudiados (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn) en lodos primarios, secundarios y digeridos muestreados entre mayo de 2002 y abril de 2003 así como en la muestra de lodos compostados.

En las *Figuras 3.47-3.70* se muestran la distribución de estos metales en los distintos tipos de lodos y en los meses estudiados.

Atendiendo a los resultados:

- Las mayores concentraciones de metal se encontraron para los lodos digeridos y para el compostado, salvo algunas excepciones como ocurre con los metales Mo y Pb que presentan concentraciones del mismo orden o mayor en los lodos frescos.
- En los lodos frescos, por lo general, las mayores concentraciones de metal se obtuvieron en los lodos primarios, con las excepciones de las concentraciones de los metales Cu, Zn, Mo y Cd, del mismo orden o mayor en los lodos secundarios.
- Los metales Al y Fe son los mayoritarios. Las concentraciones de Al varían entre los 641 mg/Kg (enero de 2003) y los 190 mg/Kg (agosto de 2002) en los lodos primarios, los 340 mg/Kg (marzo de 2003) y los 108 mg/Kg (octubre de 2002) en los secundarios, los 699 mg/Kg (febrero de 2003) y los 282 mg/Kg (octubre de 2002) en los lodos digeridos y los 468 mg/Kg para las muestras de lodo compostado. El metal Fe presenta unas concentraciones que varían entre los 490 mg/Kg (enero de 2003) y los 155 mg/Kg (agosto de 2002) en los lodos primarios, los 384 mg/kg (febrero de 2003) y bs 62 mg/Kg (octubre de 2002) en los secundarios, los 519 mg/Kg (febrero de 2003) y los 349 mg/kg (mayo de 2002) en los lodos digeridos y los 478 mg/Kg para las muestras de lodo compostado.

- El segundo grupo de metales en importancia por sus altas concentraciones está constituido por Ti, Cu, Zn y Mn. El metal Ti presenta unas concentraciones variables entre los 61,51 mg/Kg (lodo compostado) y los 20,58 mg/Kg (lodo secundario, octubre de 2002) para todas las muestras. En el caso del metal Cu el rango de concentración encontrado es 1,99 mg/Kg –6,78 mg/Kg. Para el Zn los valores encontrados oscilaron entre los 11,65 mg/Kg de los lodos digeridos muestreados en septiembre de 2002 y los 4,36 mg/Kg de los lodos primarios muestreados en diciembre de 2002. Los contenidos en Mn variaron entre los 5,81 mg/Kg y los 1,09 mg/Kg.

- Cr, Pb, Mo, Ni y Cd, de mayor a menor concentración, constituyen el grupo de metales que presentan contenidos más pequeños en todos los lodos y durante todo el periodo de tiempo muestreado. Las mayores concentraciones de Cr, Ni y Cd se dieron en el lodo compostado. Pb y Mo presentan la concentración más alta en las muestras de lodos primarios correspondientes a los meses de febrero y marzo, respectivamente.

- No se detectaron los metales Co y Hg en ninguna de las muestras analizadas.

- En cuanto a la evolución temporal de los metales pesados, se observaron concentraciones menores en los meses de verano (entre mayo y octubre), exceptuando el Cu que al igual que la mayoría de los hidrocarburos aromáticos policíclicos presenta las concentraciones más bajas en los meses de invierno (entre noviembre y febrero). El Zn también presenta las concentraciones menores en noviembre de 2002 y enero de 2003, y el Mo no presenta grandes variaciones en su concentración a lo largo de todo el año. Estos datos se corresponden con las relaciones obtenidas al realizar el análisis estadístico de los resultados, como se verá más adelante.

- El comportamiento parecido al de los PAHs que muestran los metales Cu y Zn así como sus elevadas capacidades de complejación con la materia orgánica, hace suponer que van a estar asociado a ésta.

3.2.1 Consideraciones legales

Los valores obtenidos están muy por debajo de los valores límites de concentración de metales para lodos que se vayan a utilizar como aporte a los suelos dados en el 3º Borrador de Directiva Europea sobre lodos de depuradora. Los metales a los que se refiere la citada Directiva son: cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo y cinc.

La concentración máxima de cadmio permitida en la Nueva Directiva será de 10 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos compostados, siendo ésta de 0,186 mg/Kg de lodo seco.

La concentración máxima de cromo permitida en la Nueva Directiva será de 1000 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró, de nuevo, en los lodos compostados, siendo ésta de 1,112 mg/Kg de lodo seco.

La concentración máxima de cobre permitida en la Nueva Directiva será, al igual que en el caso del cromo, de 1000 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos digeridos muestreados en el mes de julio de 2002, siendo ésta de 6,779 mg/Kg de lodo seco. En los lodos compostados la concentración fue de 6,299 mg/Kg de lodo seco.

La concentración máxima de mercurio permitida en la Nueva Directiva será de 10 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, como se ha comentado con anterioridad, no se encontró el citado metal.

La concentración máxima de níquel permitida en la Nueva Directiva será de 300 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos compostados, siendo ésta de 0,424 mg/Kg de lodo seco.

La concentración máxima de plomo permitida en la Nueva Directiva será de 750 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos primarios muestreados en febrero de 2003, siendo ésta de 1,206 mg/Kg de lodo seco. En los lodos compostados la concentración fue de 0,928 mg/Kg de lodo seco.

La concentración máxima de cinc permitida en la Nueva Directiva será de 2500 mg/Kg de lodo seco. En los lodos analizados, la concentración más alta de este metal se encontró en los lodos compostados, siendo ésta de 12,758 mg/Kg de lodo seco.

Tabla 3.37. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de mayo de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	315	139	404
Cd	0,050	0,071	0,126
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,596	0,319	0,805
Cu	3,28	3,50	3,99
Fe	156	97	349
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	2,12	1,24	2,99
Mo	0,395	n.d.	0,430
Ni	0,205	0,098	0,247
Pb	0,552	0,428	0,720
Ti	28,94	20,70	37,76
Zn	7,53	8,72	8,47

Tabla 3.38. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de junio de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	286	156	404
Cd	0,068	0,049	0,130
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,788	0,372	0,723
Cu	4,97	4,19	5,02
Fe	165	76	364
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	2,12	1,28	2,79
Mo	n.d.	0,475	n.d.
Ni	0,251	0,118	0,236
Pb	0,521	0,586	0,546
Ti	35,60	26,15	40,32
Zn	7,99	6,30	8,95

Tabla 3.39. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de julio de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	262	155	436
Cd	0,044	0,037	0,148
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,659	0,278	0,840
Cu	5,56	5,41	6,78
Fe	159	88	456
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	1,86	1,21	3,19
Mo	0,349	0,483	0,424
Ni	0,224	0,106	0,268
Pb	0,434	0,277	0,673
Ti	34,22	27,93	44,78
Zn	8,68	6,37	10,82

Tabla 3.40. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de agosto de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	190	160	354
Cd	n.d.	0,037	0,120
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,536	0,420	0,746
Cu	4,33	4,27	6,50
Fe	155	105	408
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	1,89	1,64	2,93
Mo	0,423	0,461	0,447
Ni	0,202	0,158	0,269
Pb	0,636	0,401	0,548
Ti	31,87	28,40	41,48
Zn	9,26	8,14	11,41

Tabla 3.41. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de septiembre de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	295	156	407
Cd	0,074	0,046	0,100
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,753	0,363	0,812
Cu	4,02	3,66	5,93
Fe	235	106	460
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	2,92	1,48	3,24
Mo	0,403	n.d.	0,447
Ni	0,259	0,159	0,298
Pb	0,519	0,482	0,530
Ti	37,54	24,64	47,29
Zn	10,24	7,33	11,65

Tabla 3.42. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de octubre de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	276	108	282
Cd	0,060	0,041	0,080
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,513	0,213	0,572
Cu	3,19	3,04	4,92
Fe	188	62	354
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	1,95	1,09	2,67
Mo	0,435	0,447	0,509
Ni	0,192	0,089	0,240
Pb	0,431	0,402	0,577
Ti	31,61	20,58	38,17
Zn	7,58	5,30	9,91

Tabla 3.43. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de noviembre de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	616	278	604
Cd	0,122	0,059	0,106
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,957	0,406	0,888
Cu	2,04	3,06	3,57
Fe	394	160	460
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	3,32	1,64	3,30
Mo	0,346	0,529	0,448
Ni	0,342	0,153	0,346
Pb	0,863	0,676	0,936
Ti	42,78	26,83	47,47
Zn	4,98	5,43	7,22

Tabla 3.44. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de diciembre de 2002

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	635	425	465
Cd	n.d.	n.d.	0,129
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,931	0,784	0,903
Cu	2,01	2,80	5,59
Fe	463	341	438
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	3,27	2,66	4,02
Mo	0,423	0,439	0,420
Ni	0,382	0,274	0,388
Pb	1,034	0,868	0,895
Ti	50,61	40,95	51,32
Zn	4,36	5,49	7,21

Tabla 3.45. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de enero de 2003

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	641	324	545
Cd	n.d.	0,078	0,160
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	1,006	0,548	0,977
Cu	1,99	3,07	3,48
Fe	490	248	486
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	4,06	2,16	4,02
Mo	n.d.	0,502	0,454
Ni	0,402	0,215	0,375
Pb	1,045	0,684	0,931
Ti	53,21	30,07	52,35
Zn	4,80	5,67	7,10

Tabla 3.46. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de febrero de 2003

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	564	544	699
Cd	n.d.	0,094	n.d.
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,648	0,799	1,005
Cu	2,90	2,92	4,40
Fe	341	384	519
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	3,46	3,86	4,46
Mo	0,533	0,456	0,467
Ni	0,316	0,332	0,404
Pb	1,206	0,921	1,065
Ti	40,68	42,93	50,78
Zn	6,64	6,60	7,63

Tabla 3.47. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de marzo de 2003

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	413	340	527
Cd	n.d.	0,056	n.d.
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,723	0,758	0,983
Cu	3,59	4,54	4,65
Fe	284	237	453
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	3,46	2,88	4,41
Mo	0,612	0,565	0,465
Ni	0,330	0,226	0,364
Pb	0,935	n.d.	0,883
Ti	39,09	39,78	48,87
Zn	7,11	8,98	8,41

Tabla 3.48. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos muestreados en el mes de abril de 2003

Metal	Lodos Primarios	Lodos secundarios	Lodos digeridos
Al	508	337	440
Cd	n.d.	0,056	n.d.
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	0,864	0,956	1,035
Cu	3,28	4,53	5,42
Fe	291	249	465
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	3,27	3,33	4,40
Mo	0,496	0,492	0,468
Ni	0,300	0,250	0,342
Pb	1,082	0,717	0,897
Ti	40,20	39,94	46,84
Zn	7,05	10,27	9,39

Tabla 3.49. Concentración (mg/Kg de lodo seco) de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti y Zn en los lodos compostados

Metal	Lodos Compostados
Al	468
Cd	0,186
Co	n.d.
Cr	1,11
Cu	6,30
Fe	478
Hg	n.d.
Mn	5,81
Mo	0,520
Ni	0,424
Pb	0,928
Ti	61,51
Zn	12,76

Figura 3.47. Metales en los lodos muestreados en mayo de 2002

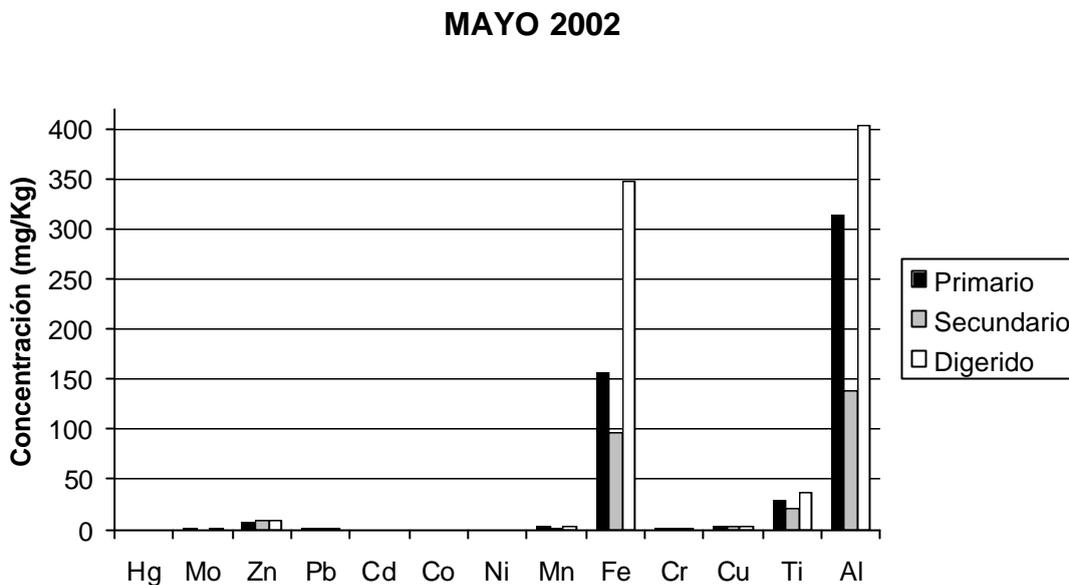


Figura 3.48. Metales en los lodos muestreados en junio de 2002

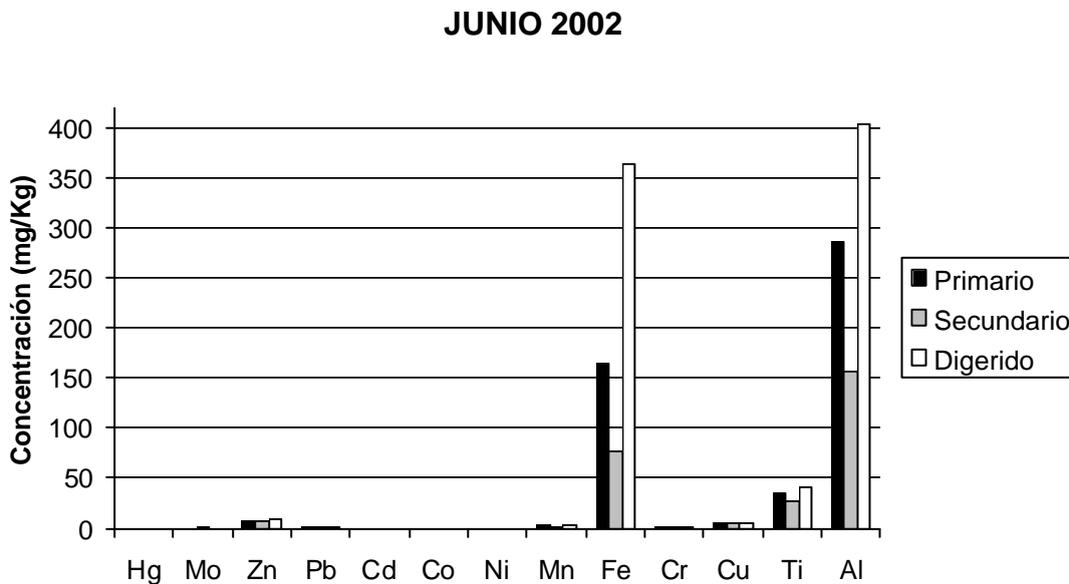


Figura 3.49. Metales en los lodos muestreados en julio de 2002

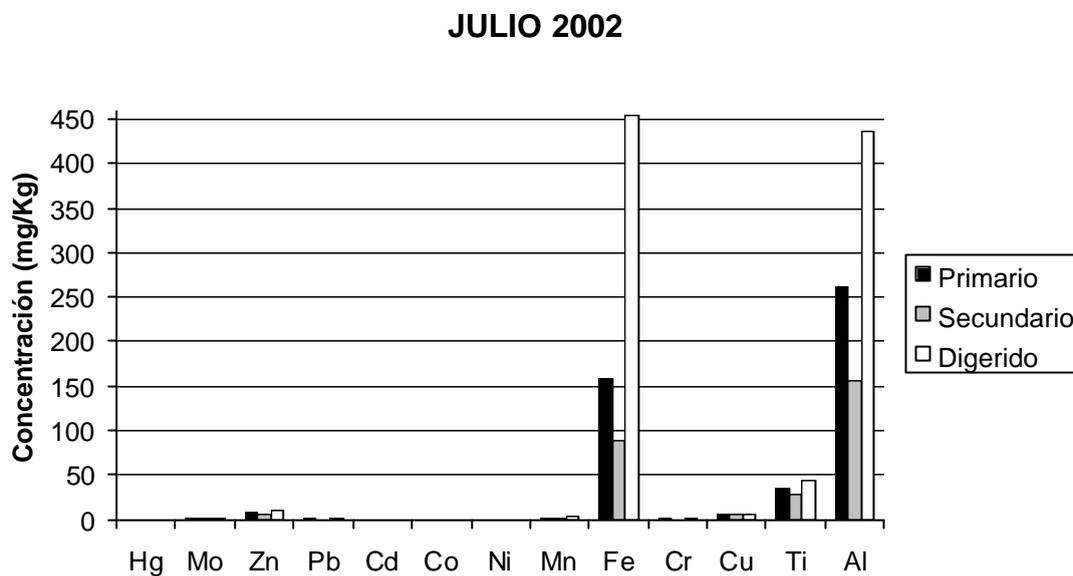


Figura 3.50. Metales en los lodos muestreados en agosto de 2002

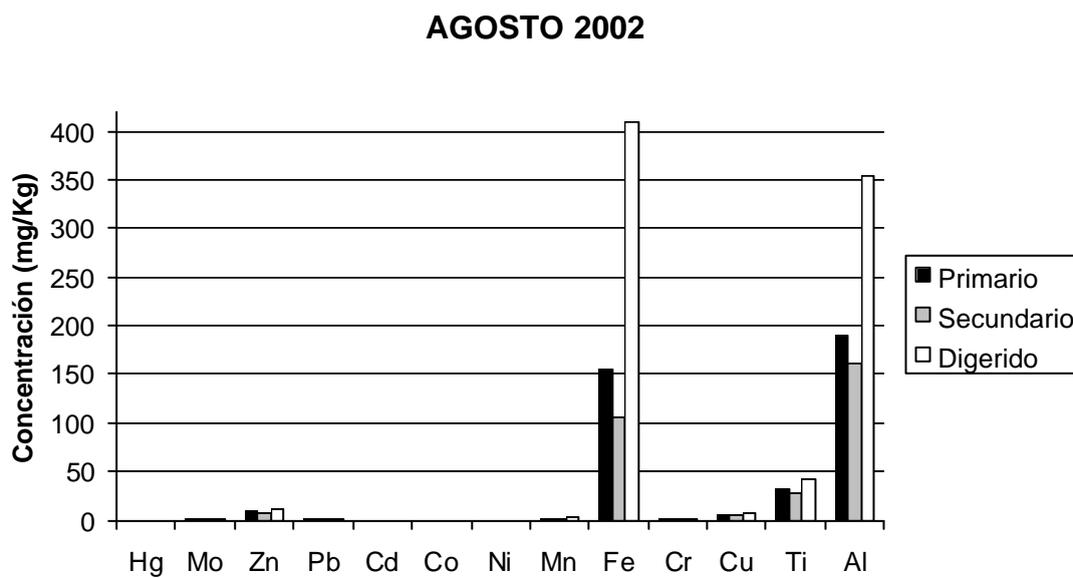


Figura 3.51. Metales en los lodos muestreados en septiembre de 2002

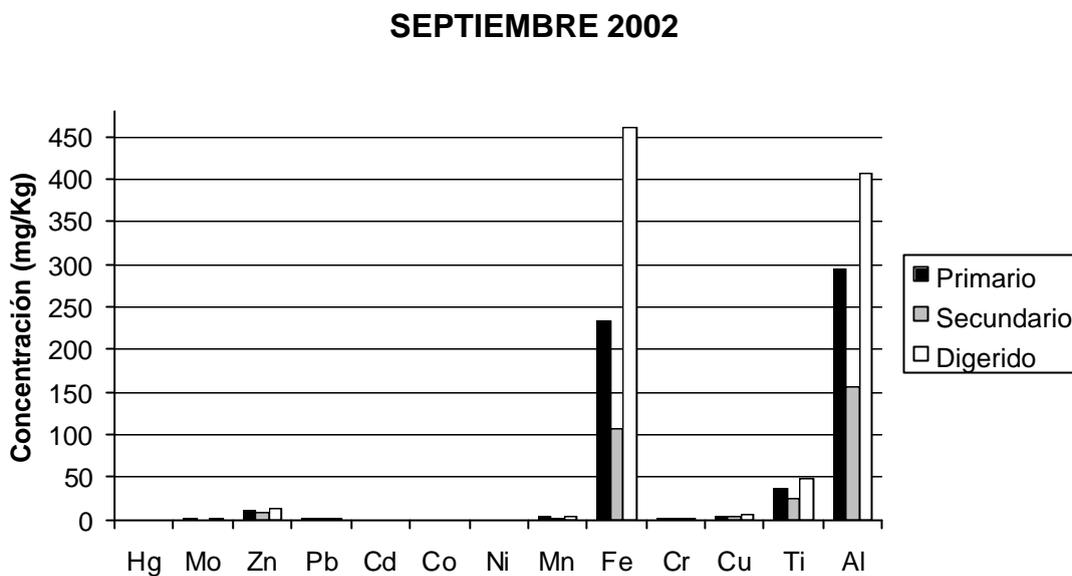


Figura 3.52. Metales en los lodos muestreados en octubre de 2002

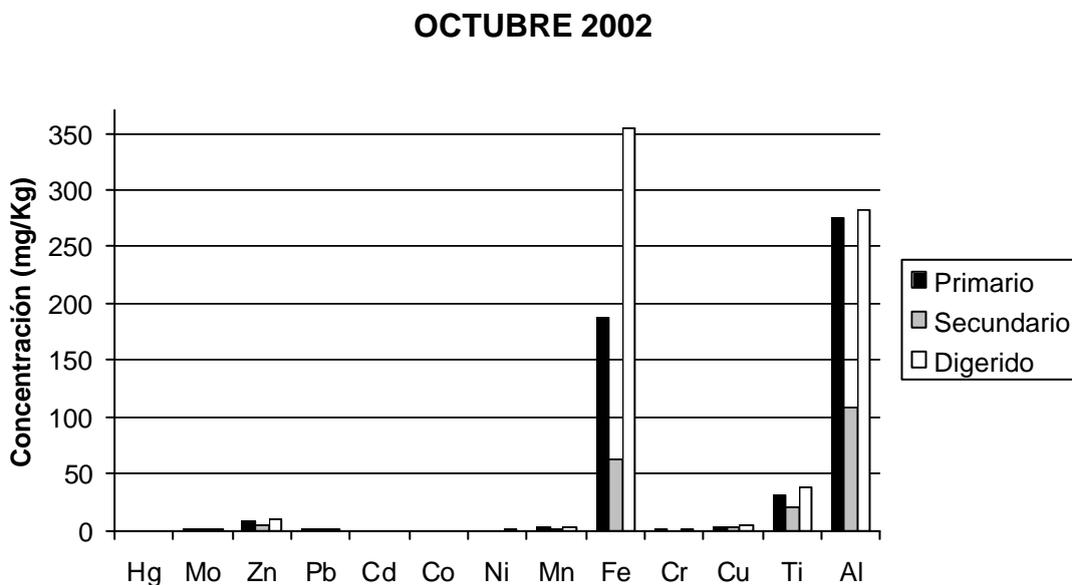


Figura 3.53. Metales en los lodos muestreados en noviembre de 2002

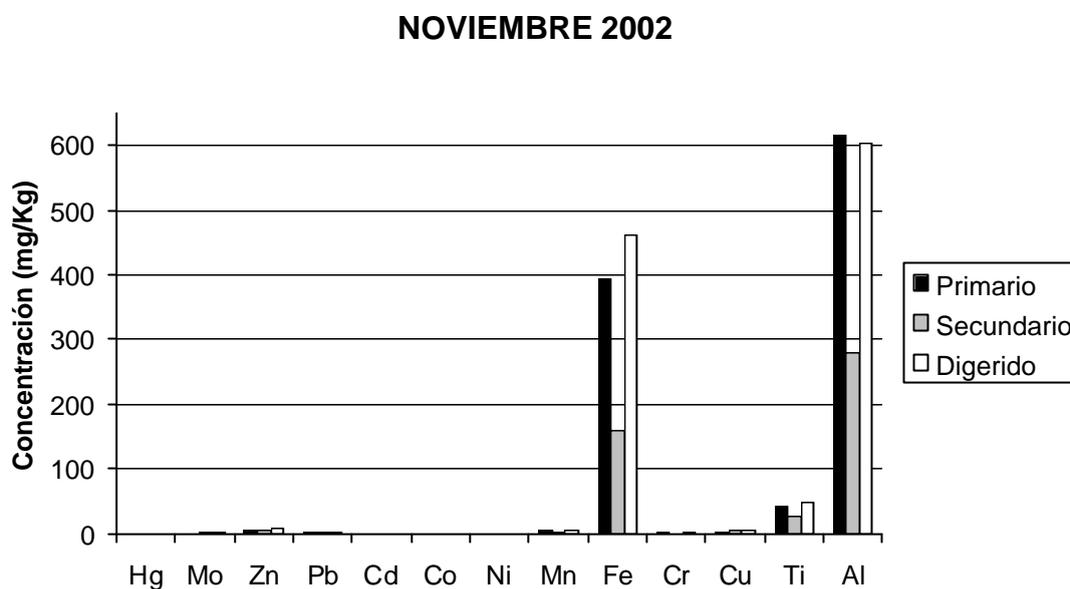


Figura 3.54. Metales en los lodos muestreados en diciembre de 2002

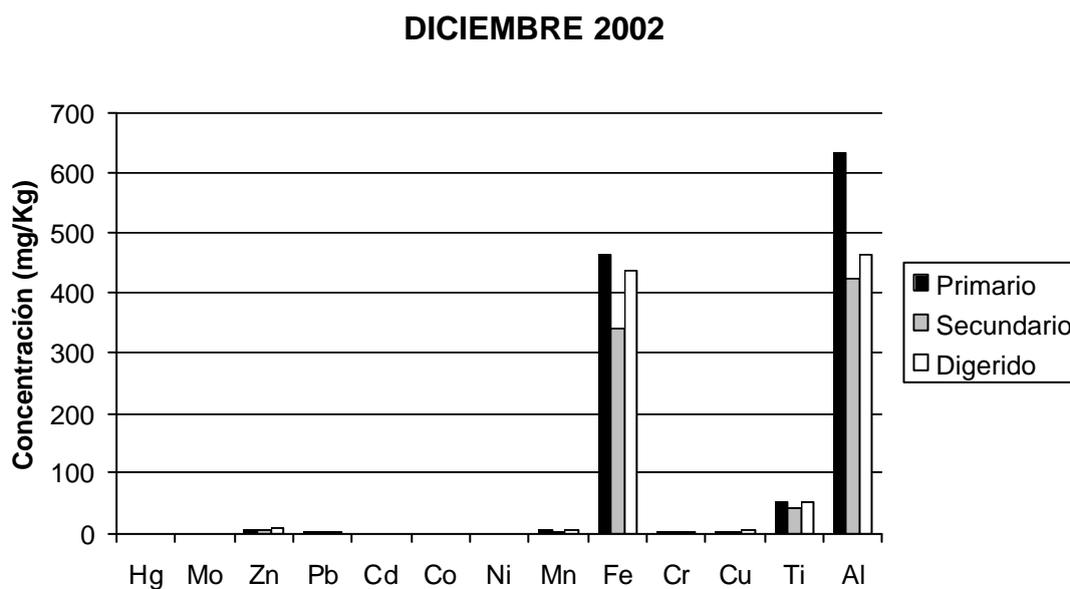


Figura 3.55. Metales en los lodos muestreados en enero de 2003

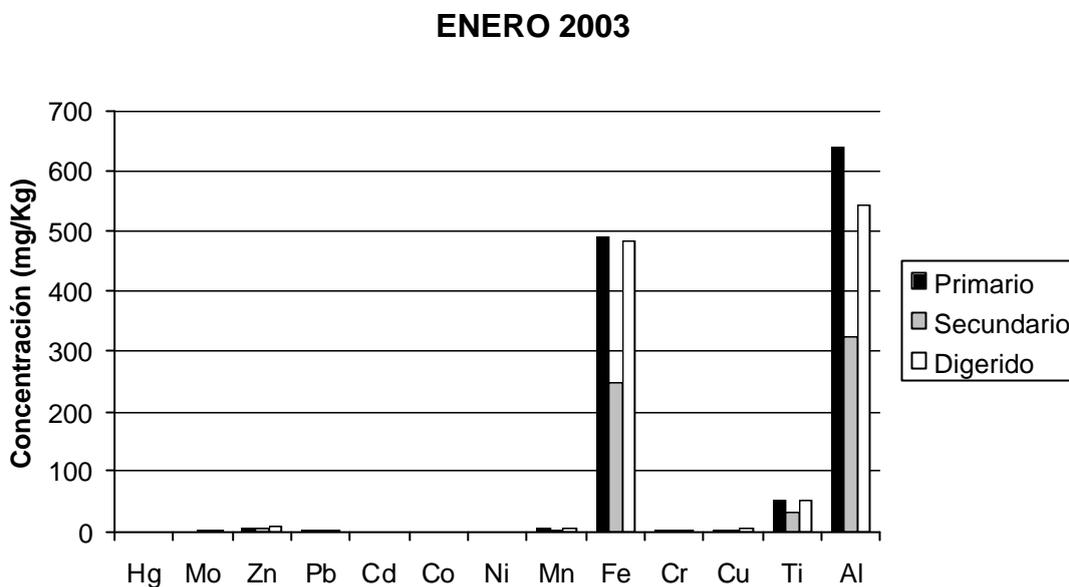


Figura 3.56. Metales en los lodos muestreados en febrero de 2003

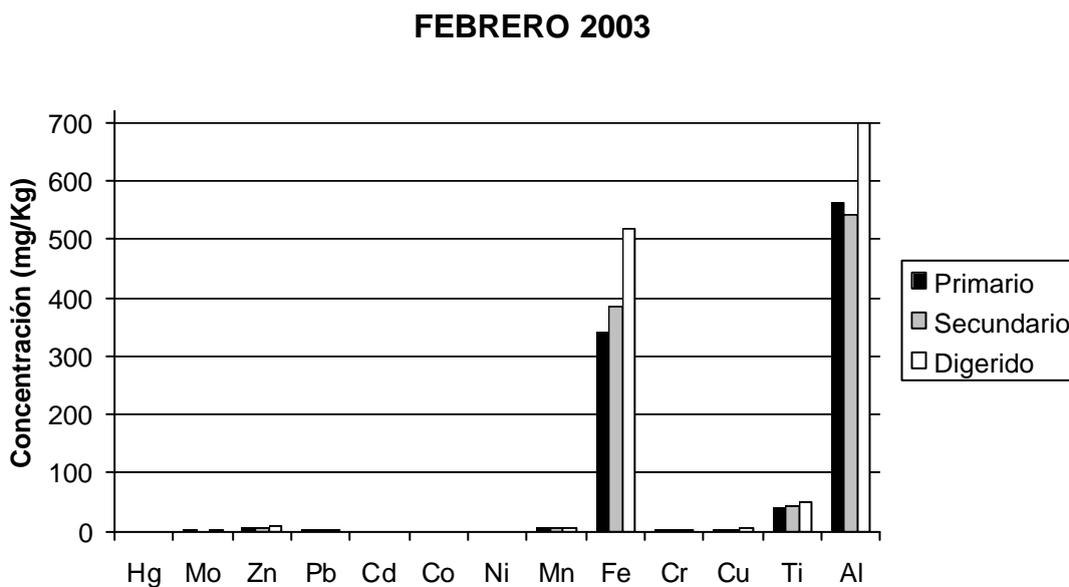


Figura 3.57. Metales en los lodos muestreados en marzo de 2003

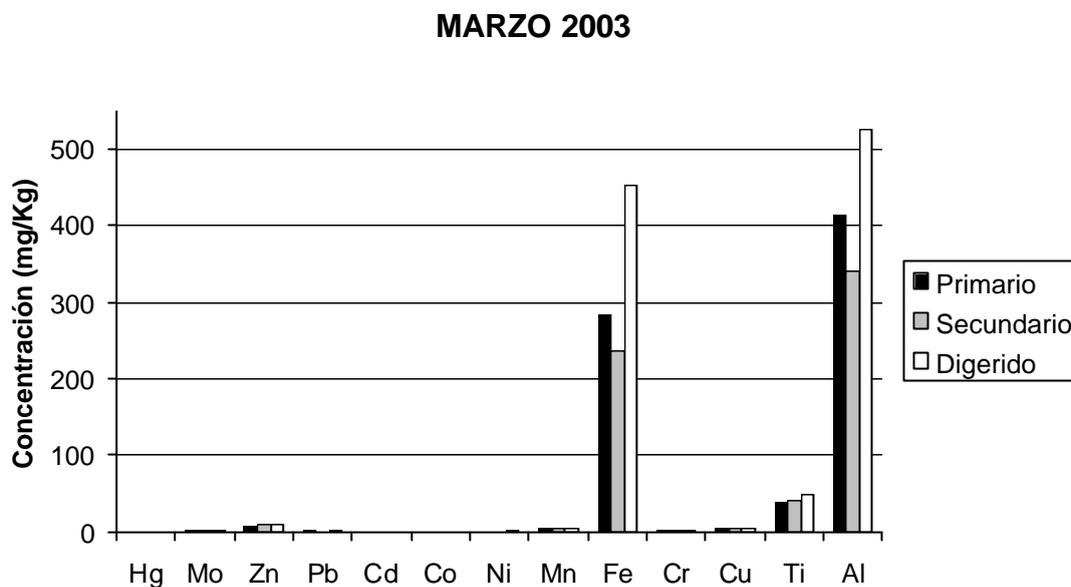


Figura 3.58. Metales en los lodos muestreados en abril de 2003

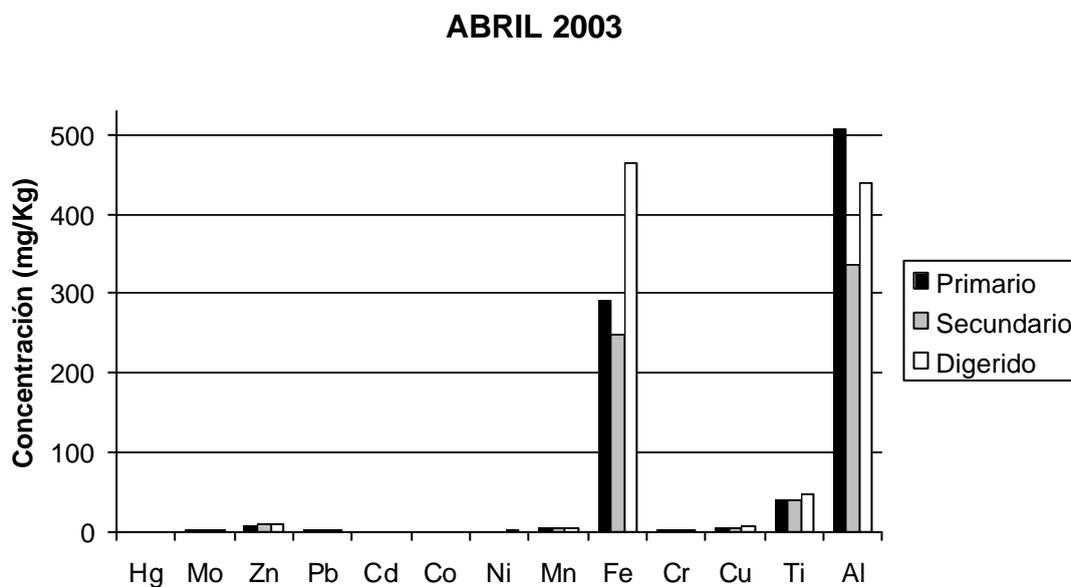


Figura 3.59. Metales en los lodos compostados

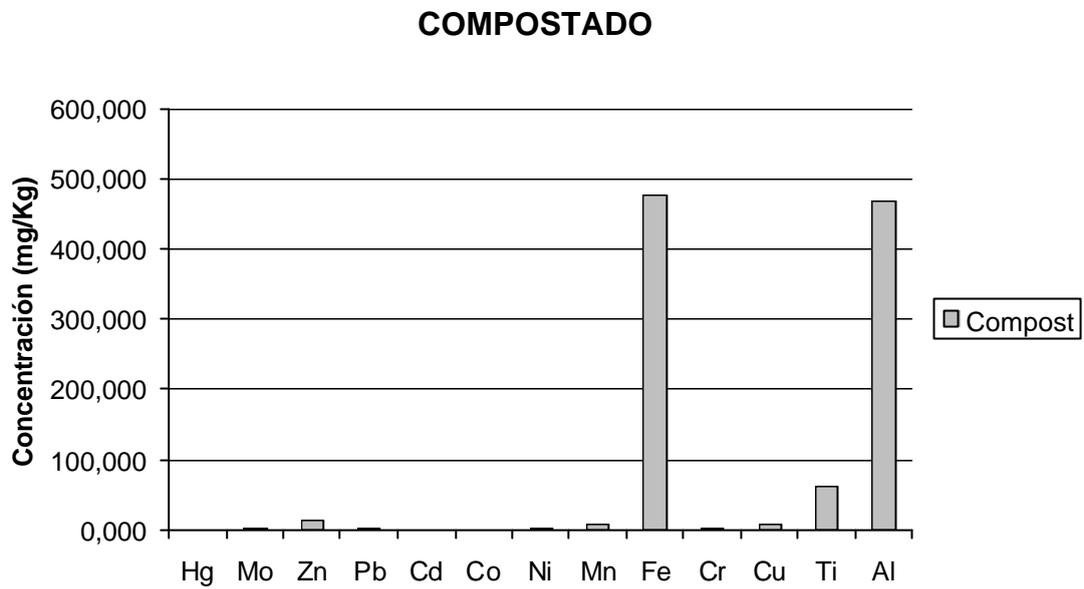


Figura 3.60. Molibdeno en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

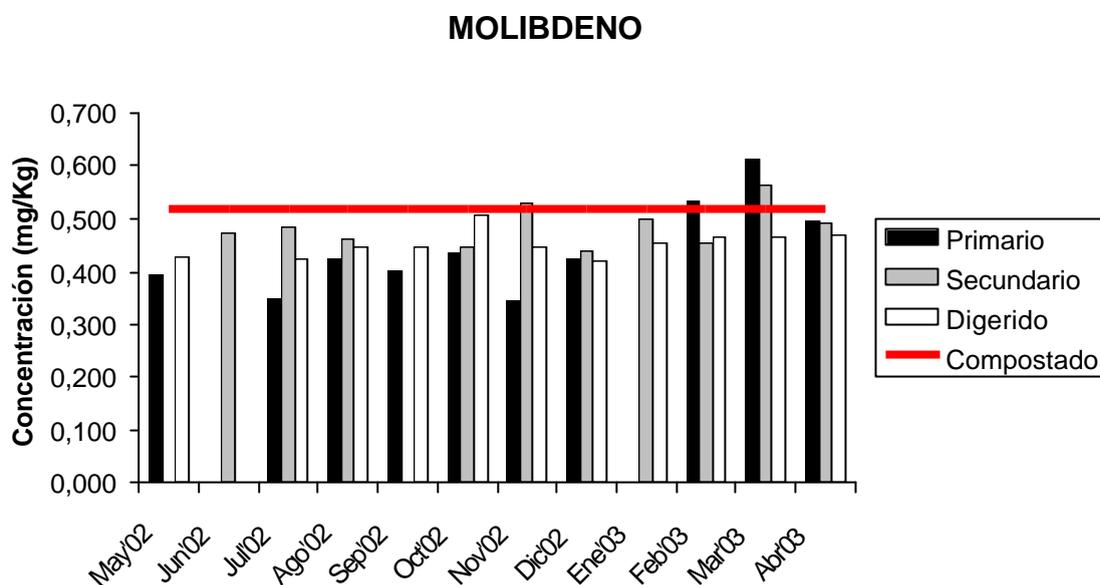


Figura 3.61. Cinc en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

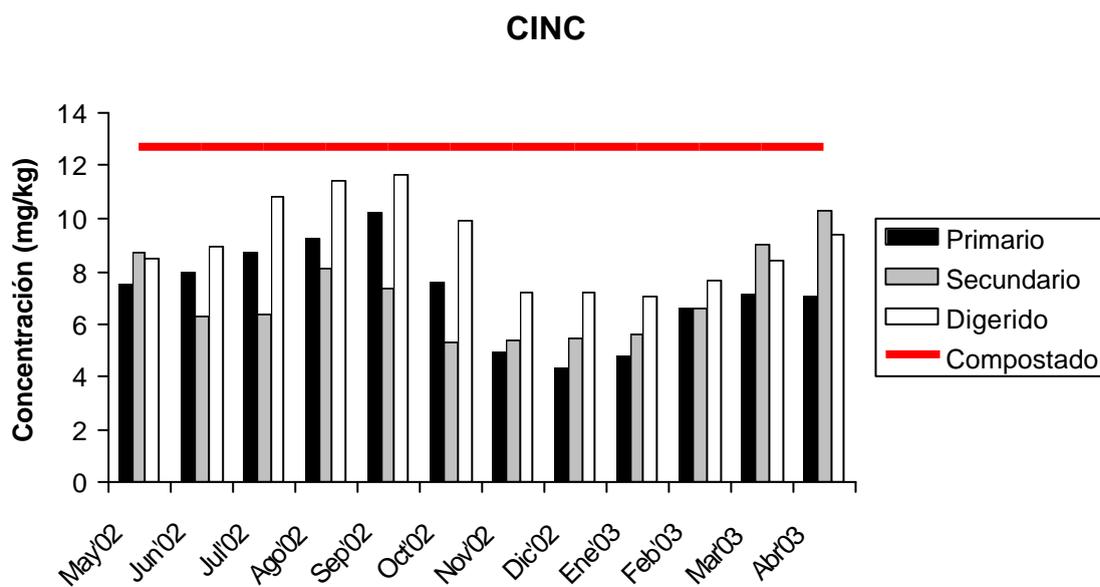


Figura 3.62. Plomo en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

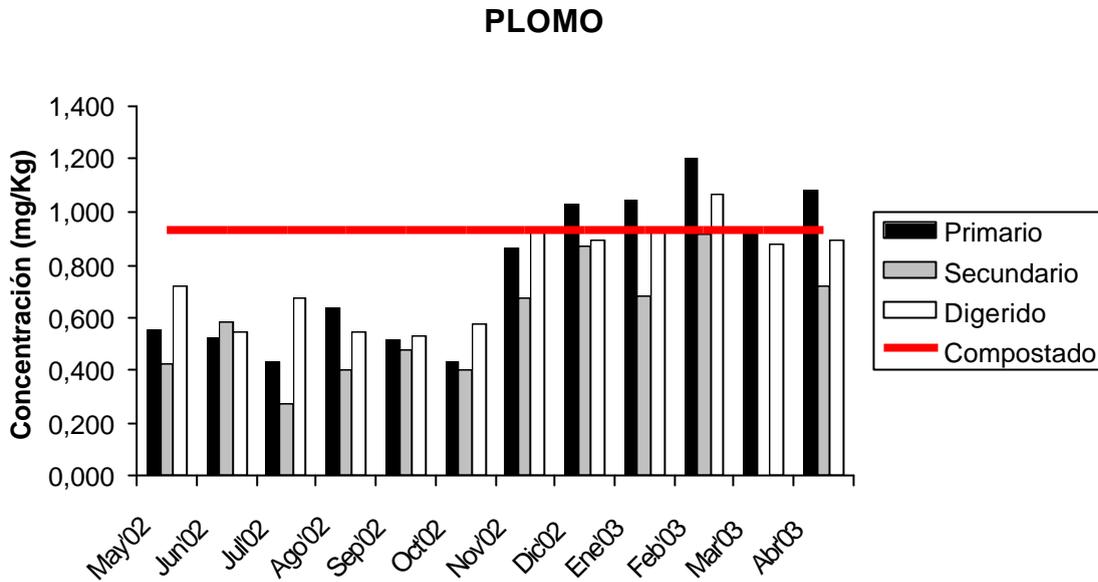


Figura 3.63. Cadmio en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

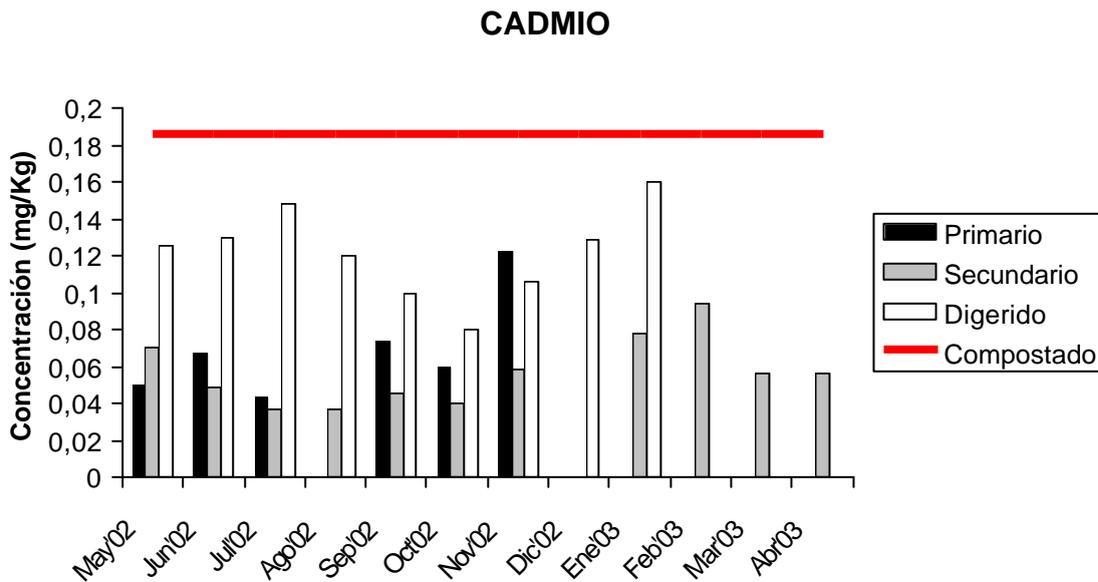


Figura 3.64. Níquel en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

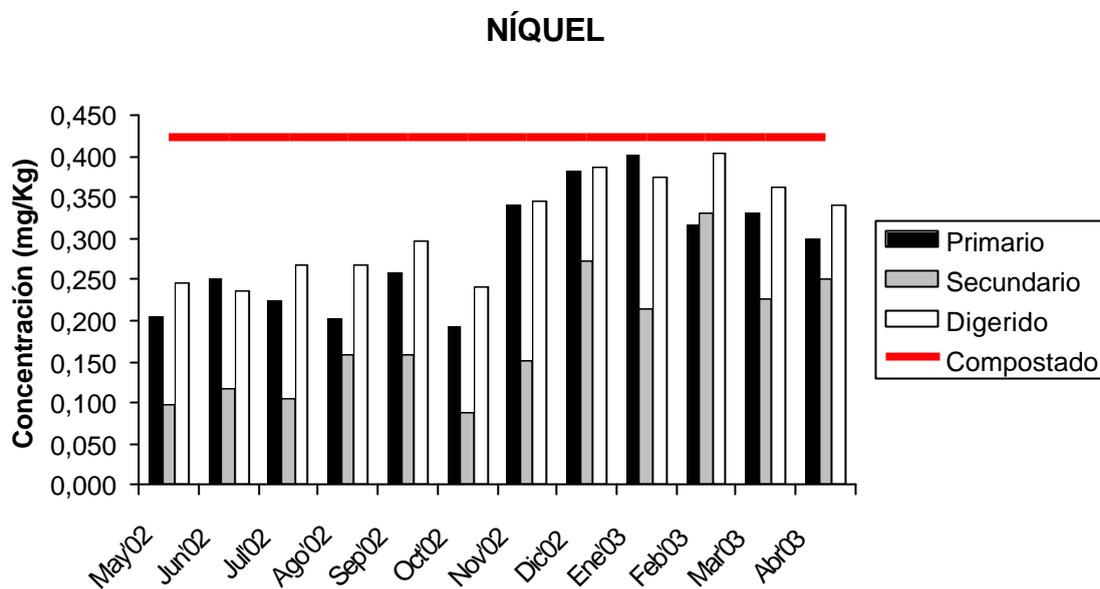


Figura 3.65. Manganeso en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

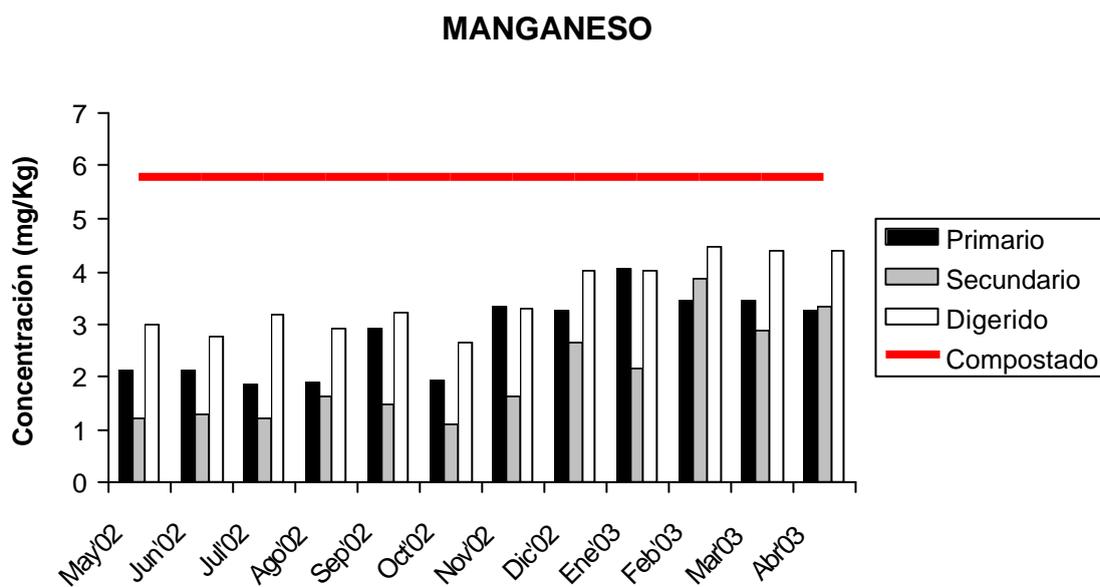


Figura 3.66. Hierro en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

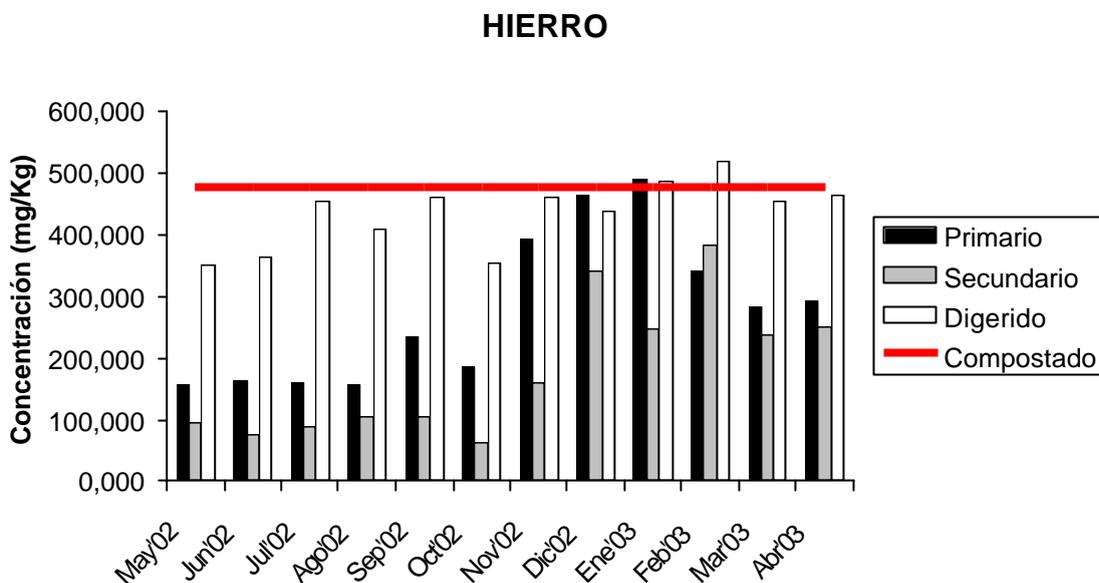


Figura 3.67. Cromo en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

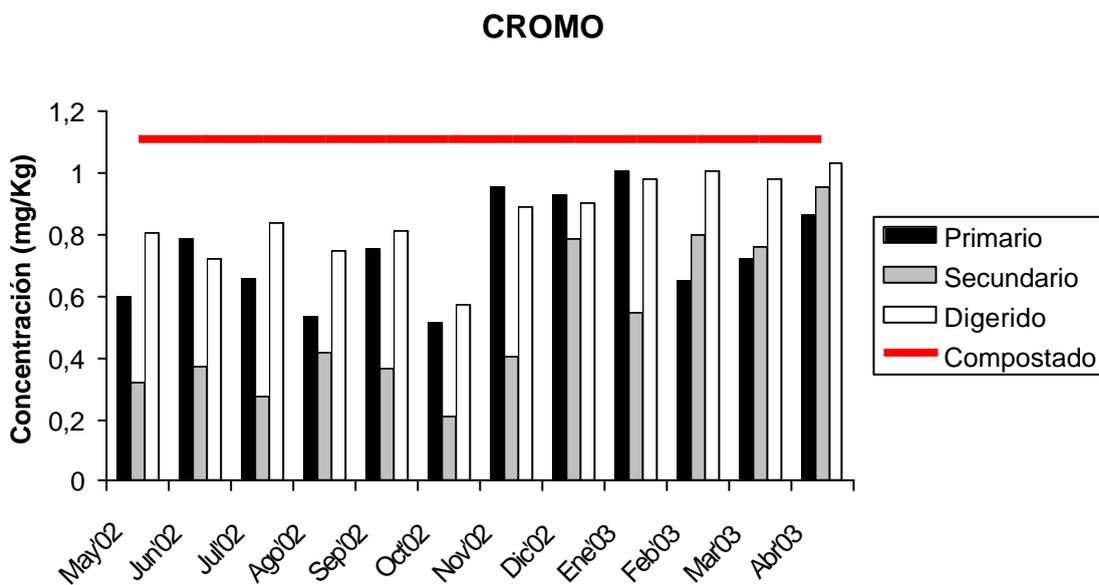


Figura 3.68. Cobre en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

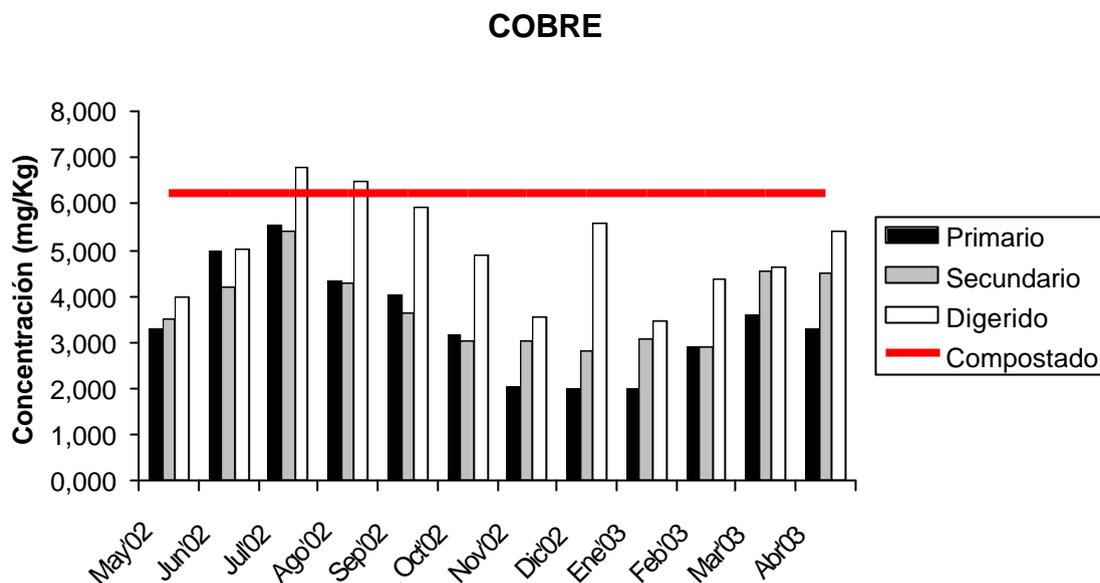


Figura 3.69. Titanio en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados

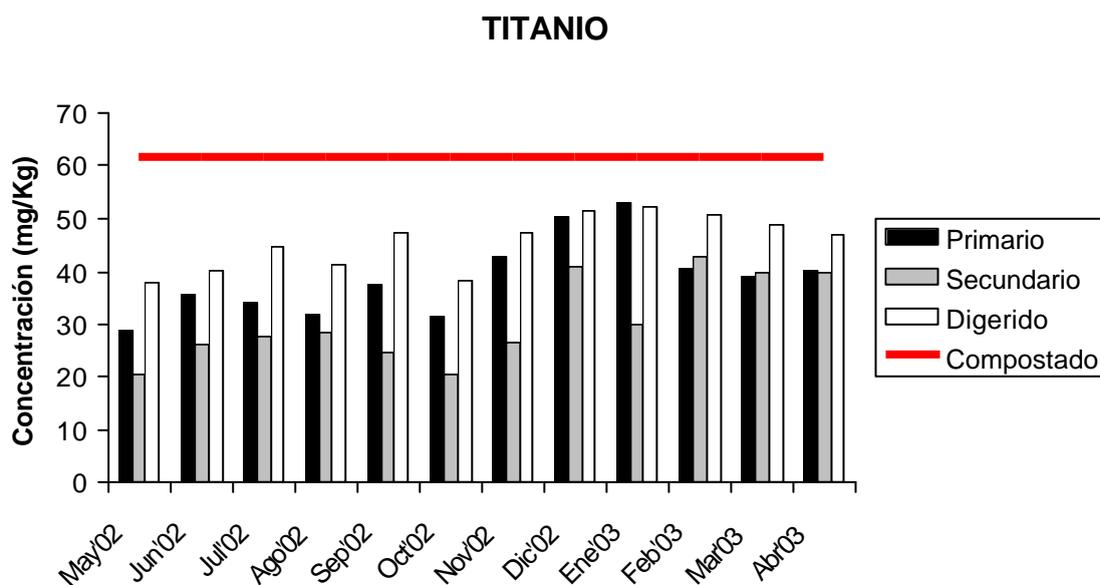
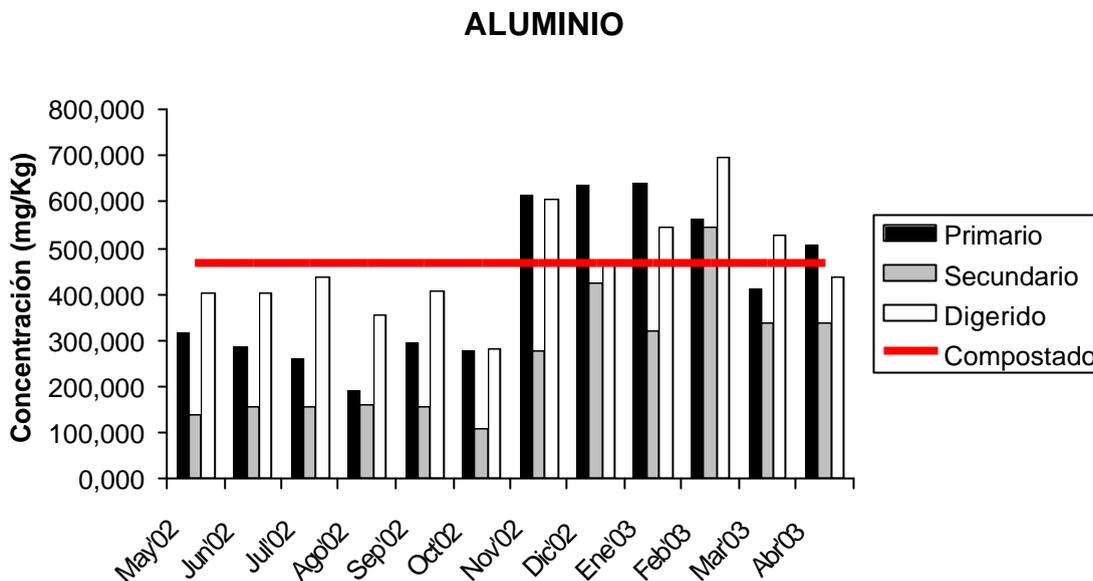


Figura 3.70. Aluminio en lodos primarios, secundarios, digeridos y compostados



4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIANTE

Si consideramos las muestras de lodos como casos y todos los parámetros determinados en ellos como variables podemos estudiar el conjunto mediante un método estadístico multivariante con objeto de encontrar una posible estructura interna de nuestra base de datos no accesible a primera vista⁷.

Primero se comenzará con un análisis de correlación que establezca las asociaciones entre variables. A continuación, para universalizar las conclusiones que se pudieran derivar se tratarán todos los datos mediante un análisis factorial^{8, 9}. Por último, se establecerán las relaciones entre casos, o sea, entre los distintos tipos de lodos, mediante la aplicación de un análisis clúster.

La *Tabla 3.50* muestra las abreviaturas que se han utilizado al realizar el análisis estadístico multivariante.

4.1 Análisis de correlación

Se definieron cuatro matrices de correlación, una para todas las muestras analizadas que relaciona todos los parámetros analizados en ellas. Las otras tres corresponden cada una a un tipo de lodo (primario, secundario o digerido) y relaciona los parámetros analizados en éste.

Las *Tablas 3.51-3.54* recogen las matrices de correlación para cada uno de los casos comentados anteriormente. Con un asterisco se presentan las correlaciones más significativas.

A la vista de los coeficientes obtenidos en las matrices de correlación se pueden realizar las siguientes consideraciones.

- Para todos las matrices se encontraron correlaciones significativas (con coeficientes positivos de valores entre 0,8 y 1,0) entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno, que son todos ellos poco volátiles.
- También se encontraron en todos los lodos correlaciones significativas entre los metales aluminio, cromo, hierro y níquel por un lado, y entre los metales manganeso, titanio y plomo por otro. Estos dos grupos de metales se correlacionan a su vez entre ellos con coeficientes superiores a 0,70.
- Se ha encontrado un coeficiente de correlación entre sólidos fijos y humedad de 1,0 pero de signo negativo. Por otro lado, los coeficientes negativos entre materia orgánica y mineral, o sea, sólidos volátiles y sólidos fijos, se explican pues un valor se extrae a partir del otro restándole 100.

En cuanto a los lodos primarios:

- Se obtienen coeficientes de correlación mayores a 0,70 entre los hidrocarburos aromáticos más pesados, es decir, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno.
- Existe una correlación negativa entre estos hidrocarburos aromáticos policíclicos más pesados y el metal molibdeno (coeficientes de correlación alrededor de 0,70).
- Los 11 metales a los que se le ha realizado el análisis factorial están relacionados entre sí, excepto molibdeno y cadmio, y tienen coeficientes de correlación entorno a 0,70.
- Los metales que se correlacionan muestran entre ellos correlaciones positivas, excepto cobre y cinc que muestran correlaciones negativas con el resto de los metales y positivas entre ellos.
- Los metales se correlacionan negativamente con los sólidos volátiles y con la humedad y positivamente con los sólidos fijos (excepto cobre y cinc que se correlacionan positivamente con sólidos volátiles y humedad y negativamente con sólidos fijos).
- También se da una correlación positiva entre los hidrocarburos fenantreno y pireno (coeficiente de correlación de 0,70) y de éstos con los 6 PAHs menos volátiles.
- Por último, se observan correlaciones negativas de los hidrocarburos naftaleno, acenafteno y benzo[a]antraceno con los metales Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Ti, y positivas con los metales Cd y Cu.

En cuanto a los lodos secundarios:

- Se obtienen coeficientes de correlación significativos entre algunos de los hidrocarburos aromáticos más pesados, éstos son: benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno.
- Los metales Al, Cr, Fe, Mn, Ni y Ti poseen correlaciones significativas entre sí.
- Se observan correlaciones negativas de los hidrocarburos naftaleno y acenafteno con los metales Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Ti y Zn.

En cuanto a los lodos digeridos:

- Se obtienen coeficientes de correlación significativos entre algunos de los hidrocarburos aromáticos más pesados, éstos son: benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno.
- Existe una correlación negativa entre estos hidrocarburos aromáticos policíclicos más pesados y los metales níquel y plomo y positiva con el metal cobre (coeficientes de correlación alrededor de 0,60).
- Los metales Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Ti poseen entre ellos coeficientes de correlación mayores a 0,70.
- Los metales se correlacionan negativamente con los sólidos volátiles y positivamente con los sólidos fijos (excepto cobre y cadmio).
- Por último, se observan correlaciones negativas entre el naftaleno y los metales Cr, Mn, Ni, y Pb, y positiva con el Zn.

En cuanto al conjunto de todos los lodos:

- Existen correlaciones entre los hidrocarburos aromáticos menos volátiles: benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno. Las correlaciones son significativas en el caso de los PAHs benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno, con coeficientes de correlación del orden de 0,7 en el caso de la relación de estos hidrocarburos con el benzo[b]fluoranteno, y del orden de 0,5 en la relación con el indeno[1,2,3-cd]pireno.
- Existe una correlación entre los PAHs más pesados (excepto el indeno[1,2,3-cd]pireno) y los metales Cd y Cu.
- Los metales Al, Cr, Mn, Ni y Ti tienen correlaciones significativas entre si. Entre el Al y el Pb también se da una correlación significativa, estando este último metal correlacionado también con los anteriores con coeficientes de correlación entorno a 0,7.
- Estos 6 metales mencionados tienen correlaciones de signo negativo (y de valor absoluto entorno a 0,5) con el naftaleno, y algo más bajas con el acenafteno.
- Los metales se correlacionan negativamente con los sólidos volátiles y con la humedad y positivamente con los sólidos fijos (excepto cadmio, cobre, molibdeno y cinc).
- Los metales Cd, Cu y Zn están correlacionados entre si, con coeficientes de correlación entorno a 0,4.
- El metal Mo no está correlacionado con ningún otro metal ni con ningún hidrocarburo aromático policíclico.

La complejidad de las matrices de correlación obtenidas para las relaciones entre los parámetros analizados hace difícil un análisis detallado de las mismas. Así, las interpretaciones de estas relaciones se realizarán sobre los mapas de distribución de variables obtenidos mediante el análisis factorial.

4.2 Análisis factorial

Una vez analizado el problema de forma individual para cada tipo de lodo y colectivamente mediante la definición de las matrices de correlación correspondientes, se aplicó un análisis factorial al conjunto de todos los datos obtenidos.

Con ello se pretende definir una serie de variables, denominadas por algunos autores variables latentes, que en número más pequeño que las variables originales, podrían explicar la varianza de todos los datos determinados para los lodos analizados. Además, simultáneamente se reduce la dimensionalidad del problema.

Así, mediante la extracción de los autovalores de la matriz de correlación podemos conocer el número de factores significativos, el porcentaje de varianza explicado para cada uno de ellos y la participación de las variables originales en las definidas ahora.

Se realizó un análisis factorial para cada tipo de lodo (primario, secundario o digerido) y otro para el conjunto total de muestras analizadas, de igual manera que en el caso del análisis de correlación.

En las *Tablas 3.55-3.58* se exponen los autovalores obtenidos y los factores más significativos y en las *Figuras 3.71-3.74*, los mapas de posición de variables definidos por la representación gráfica de esos factores.

- En todos los análisis factoriales se han obtenido cuatro autovalores significativos que explican entre el 66 y el 80 % de la varianza de todos los datos tratados.

- En todos ellos queda de manifiesto la presencia de un primer factor (que explica entorno a un 30-40 % de la varianza) compuesto por los parámetros analíticos que cuantifican naftaleno, acenafteno, fluoreno, aluminio, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo, titanio, cinc, sólidos volátiles, sólidos totales y humedad en el caso de los lodos primarios; naftaleno, acenafteno, aluminio, cromo, hierro, manganeso, níquel y titanio en el caso de los lodos secundarios; naftaleno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, aluminio, cromo, manganeso, níquel, plomo, titanio, sólidos volátiles y sólidos fijos en el caso de lodos digeridos y; aluminio, cromo, manganeso, níquel, plomo, titanio, sólidos volátiles y humedad en el conjunto de los lodos de la depuradora de Jerez de la Frontera.

- El segundo factor explica aproximadamente un 20 % de la varianza y está constituido por benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno y molibdeno en el caso de los lodos primarios; benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno en el caso de los lodos secundarios; benzo[k]fluoranteno y humedad en el caso de los lodos digeridos y; benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno en el conjunto de los lodos tratados en la depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera.

- El tercer factor obtenido explica alrededor de un 11 % de la varianza y esta compuesto por las variables cadmio en el caso de los lodos primarios; cobre y cinc en el caso de los lodos secundarios y; antraceno en el caso de los lodos digeridos.

- Por último, los demás factores explican varianzas menores al 11 %.

En resumen, se ha reducido el conjunto de datos obtenidos a dos grandes factores:

Lodos primarios:

-El primero de los factores relaciona a algunos hidrocarburos volátiles (naftaleno, acenafteno, fluoreno), cromo, cinc, sólidos volátiles y humedad con comportamientos comunes y a su vez contrarios a aluminio, hierro, manganeso, níquel, plomo, titanio y sólidos fijos.

- El segundo factor revela un comportamiento común de los hidrocarburos más pesados (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno) y a su vez contrario al comportamiento del molibdeno.

Lodos secundarios:

- El primero de los factores revela un comportamiento antagónico entre naftaleno y acenafteno (PAHs volátiles) y algunos metales pesados (aluminio, cromo, hierro, manganeso, níquel y titanio).

- El segundo factor relaciona a algunos PAHs (benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno) con comportamientos comunes.

Lodos digeridos:

- El primer factor relaciona a algunos PAHs (naftaleno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno y dibenzo[a,h]antraceno) y sólidos volátiles con algunos metales (aluminio, cromo, manganeso, níquel, plomo y titanio) y con los sólidos fijos, teniendo comportamientos contrarios.

- El segundo factor revela el comportamiento antagónico existente entre benzo[k]fluoranteno y la humedad.

Conjunto de todos los lodos:

- El primer factor revela un comportamiento común de los metales aluminio, cromo, manganeso, níquel, plomo y titanio, que es contrario al de sólidos volátiles y la humedad.
- El segundo factor revela un comportamiento común entre benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno.

En los mapas de distribución de las variables se observan las agrupaciones mencionadas anteriormente. Se observan que en todos los casos se aprecian dos grupos, uno de ellos que engloba a los metales Al, Fe, Ni, Mn, Ti y Cr, y otro grupo que relaciona a los hidrocarburos aromáticos policíclicos menos volátiles.

En los lodos primarios:

- Se observan dos grandes agrupaciones. Una agrupación se da entre los metales pesados Al, Fe, Ni, Mn, Ti, Cr, Pb y los sólidos fijos, y otra entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos menos volátiles: benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno. También se observa otro subgrupo en el que se agrupan Cu, Zn, sólidos volátiles y humedad.

En los lodos secundarios:

- De nuevo se observan dos grupos fundamentales, uno que reúne a los metales Al, Fe, Mn, Ti, Ni y Cr, y otro que agrupa a los PAHs benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno.

En lodos digeridos:

- Se vuelven a observar dos grandes grupos, uno de ellos que reúne a los metales Al, Fe, Ti, Cr, Mn, Ni y Pb con los sólidos fijos, y el otro que agrupa a los hidrocarburos aromáticos policíclicos benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno. Cercano a este último grupo se sitúan Cu, Zn y algunos otros hidrocarburos aromáticos policíclicos más volátiles como, por ejemplo, el fluoreno.

Así, como cabe de esperar, en la matriz que agrupa al conjunto de todos los lodos analizados:

- De nuevo se observan dos grupos fundamentales, el de los metales Al, Fe, Ti, Cr, Mn, Ni y Pb, y el de los PAHs benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno y benzo[g,h,i]perileno. Cercano a este último grupo aparece otro subgrupo que engloba a los metales Cu y Zn , y a algunos otros hidrocarburos como el benzo[b]fluoranteno.

4.3 Análisis clúster

El análisis clúster permite clasificar el conjunto de variables analizadas en base a una medida de similitud entre cada una de éstas.

Así, aplicado este análisis en forma de árbol se obtuvieron los diagramas de las *Figuras 3.75-3.78*.

Al igual que en el análisis factorial, a la vista de los resultados se puede deducir:

- Los metales titanio, níquel, manganeso, hierro, cromo y aluminio forman para todos los tipos de lodos y para el conjunto de todos ellos, un grupo muy bien definido.

- Otro grupo muy bien definido es el formado por algunos de los hidrocarburos aromáticos policíclicos más pesados: benzo[g,h,i]perileno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno y benzo[k]fluoranteno.

Tabla 3.50. Abreviaturas utilizadas en el análisis estadístico

NAF	Naftaleno
ACI	Acenaftileno
ACE	Acenafteno
FLU	Fluoreno
FEN	Fenantreno
ANT	Antraceno
FLT	Fluoranteno
PIR	Pireno
BAA	Benzo[a]antraceno
CRIS	Criseno
BBF	Benzo[b]fluoranteno
BKF	Benzo[k]fluoranteno
BAP	Benzo[a]pireno
DAHA	Dibenzo[a,h]antraceno
BGHIP	Benzo[g,h,i]perileno
I123CDP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
AL	Aluminio
CD	Cadmio
CR	Cromo
CU	Cobre
FE	Hierro
MN	Manganeso
MO	Molibdeno
NI	Níquel
PB	Plomo
TI	Titanio
ZN	Cinc
SV	Sólidos Volátiles
SF	Sólidos Fijos

Tabla 3.51. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos primarios

	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BAA	CRI	BBF	BKF	BAP	DAHA	BGHIP	I123CDP
NAF	1,00	-0,15	0,84*	0,70*	0,31	-0,08	0,10	0,55	0,50	-0,07	0,15	0,08	0,18	0,17	0,10	0,16
ACI	-0,15	1,00	0,03	0,14	0,14	0,06	0,51	0,01	-0,02	-0,20	-0,09	-0,21	-0,12	-0,13	-0,14	-0,13
ACE	0,84*	0,03	1,00	0,94*	0,29	0,27	0,30	0,68*	0,61*	0,05	0,19	0,22	0,35	0,39	0,12	0,28
FLU	0,70*	0,14	0,94*	1,00	0,35	0,39	0,47	0,71*	0,46	0,00	0,24	0,26	0,44	0,48	0,17	0,38
FEN	0,31	0,14	0,29	0,35	1,00	0,41	0,50	0,70*	-0,13	-0,07	0,87*	0,48	0,73*	0,67*	0,80*	0,69*
ANT	-0,08	0,06	0,27	0,39	0,41	1,00	0,51	0,44	0,35	0,13	0,42	0,59*	0,67*	0,57	0,41	0,47
FLT	0,10	0,51	0,30	0,47	0,50	0,51	1,00	0,64*	-0,09	0,18	0,37	0,54	0,51	0,46	0,33	0,53
PIR	0,55	0,01	0,68*	0,71*	0,70*	0,44	0,64*	1,00	0,04	0,14	0,65*	0,68*	0,75*	0,78*	0,61*	0,61*
BAA	0,50	-0,02	0,61*	0,46	-0,13	0,35	-0,09	0,04	1,00	-0,04	-0,18	-0,02	0,02	-0,06	-0,20	-0,12
CRI	-0,07	-0,20	0,05	0,00	-0,07	0,13	0,18	0,14	-0,04	1,00	0,01	0,17	0,02	0,06	-0,08	0,31
BBF	0,15	-0,09	0,19	0,24	0,87*	0,42	0,37	0,65*	-0,18	0,01	1,00	0,73*	0,90*	0,88*	0,98*	0,80*
BKF	0,08	-0,21	0,22	0,26	0,48	0,59*	0,54	0,68*	-0,02	0,17	0,73*	1,00	0,89*	0,85*	0,78*	0,71*
BAP	0,18	-0,12	0,35	0,44	0,73*	0,67*	0,51	0,75*	0,02	0,02	0,90*	0,89*	1,00	0,96*	0,91*	0,79*
DAHA	0,17	-0,13	0,39	0,48	0,67*	0,57	0,46	0,78*	-0,06	0,06	0,88*	0,85*	0,96*	1,00	0,88*	0,75*
BGHIP	0,10	-0,14	0,12	0,17	0,80*	0,41	0,33	0,61*	-0,20	-0,08	0,98*	0,78*	0,91*	0,88*	1,00	0,76*
I123CDP	0,16	-0,13	0,28	0,38	0,69*	0,47	0,53	0,61*	-0,12	0,31	0,80*	0,71*	0,79*	0,75*	0,76*	1,00
AL	-0,69*	0,38	-0,69*	-0,56	-0,11	-0,26	0,11	-0,45	-0,67*	0,12	-0,08	-0,18	-0,23	-0,26	-0,06	0,08
CD	0,54	0,68*	0,59*	0,55	0,57	0,11	0,53	0,54	0,26	-0,16	0,29	0,05	0,22	0,20	0,20	0,18
CR	-0,44	0,40	-0,40	-0,27	0,14	-0,01	0,24	-0,19	-0,43	-0,22	0,16	0,08	0,08	0,00	0,22	0,33
CU	0,42	-0,38	0,49	0,46	0,40	0,58*	-0,01	0,50	0,48	-0,15	0,33	0,31	0,45	0,44	0,30	0,17
FE	-0,61*	0,30	-0,57	-0,43	-0,22	-0,27	0,16	-0,37	-0,65*	0,14	-0,15	-0,12	-0,23	-0,24	-0,12	0,12
MN	-0,63*	0,21	-0,75*	-0,62*	-0,15	-0,27	0,18	-0,40	-0,69*	0,04	-0,15	-0,06	-0,25	-0,31	-0,09	0,06
MO	-0,10	-0,04	-0,33	-0,33	-0,41	-0,43	-0,40	-0,44	-0,17	-0,18	-0,63*	-0,69*	-0,68*	-0,67*	-0,64*	-0,81*
NI	-0,69*	0,25	-0,66*	-0,51	-0,11	-0,19	0,15	-0,33	-0,73*	0,00	-0,04	-0,02	-0,13	-0,14	0,02	0,16
PB	-0,86*	0,10	-0,90*	-0,75*	-0,30	-0,16	-0,03	-0,58*	-0,67*	0,09	-0,19	-0,11	-0,25	-0,30	-0,12	-0,12
TI	-0,57	0,17	-0,50	-0,34	-0,12	-0,13	0,17	-0,26	-0,62*	0,10	-0,02	0,04	-0,06	-0,07	0,03	0,29
ZN	0,65*	-0,39	0,55	0,44	0,17	0,35	0,05	0,45	0,58*	-0,09	0,03	0,23	0,21	0,15	0,03	-0,05
SV	0,31	-0,40	0,41	0,32	0,10	0,45	-0,09	0,29	0,59*	0,28	0,18	0,24	0,29	0,31	0,11	0,03
SF	-0,77*	0,52	-0,71*	-0,51	-0,03	-0,02	0,29	-0,32	-0,64*	-0,10	0,00	-0,02	-0,06	-0,11	0,05	-0,07
HUMEDAD	0,81*	-0,54	0,71*	0,49	0,00	-0,05	-0,28	0,33	0,63*	0,08	-0,01	0,06	0,06	0,10	-0,03	0,05

Tabla 3.51. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos primarios (continuación)

	AL	CD	CR	CU	FE	MN	MO	NI	PB	TI	ZN	SV	ST	HUMEDAD
NAF	-0,69*	0,54	-0,44	0,42	-0,61*	-0,63*	-0,10	-0,69*	-0,86*	-0,57	0,65*	0,31	-0,77*	0,81*
ACI	0,38	0,68*	0,40	-0,38	0,30	0,21	-0,04	0,25	0,10	0,17	-0,39	-0,40	0,52	-0,54
ACE	-0,69*	0,59*	-0,40	0,49	-0,57	-0,75*	-0,33	-0,66*	-0,90*	-0,50	0,55	0,41	-0,71*	0,71*
FLU	-0,56	0,55	-0,27	0,46	-0,43	-0,62*	-0,33	-0,51	-0,75*	-0,34	0,44	0,32	-0,51	0,49
FEN	-0,11	0,57	0,14	0,40	-0,22	-0,15	-0,41	-0,11	-0,30	-0,12	0,17	0,10	-0,03	0,00
ANT	-0,26	0,11	-0,01	0,58*	-0,27	-0,43	-0,43	-0,19	-0,16	-0,13	0,35	0,45	-0,02	-0,05
FLT	0,11	0,53	0,24	-0,01	0,16	0,18	-0,40	0,15	-0,03	0,17	0,05	-0,09	0,29	-0,28
PIR	-0,45	0,54	-0,19	0,50	-0,37	-0,40	-0,44	-0,33	-0,58*	-0,26	0,45	0,29	-0,32	0,33
BAA	-0,67*	0,26	-0,43	0,48	-0,65*	-0,69*	-0,17	-0,73*	-0,67*	-0,62*	0,58*	0,59*	-0,64*	0,63*
CRI	0,12	-0,16	-0,22	-0,15	0,14	0,04	-0,18	0,00	0,09	0,10	-0,09	0,28	-0,10	0,08
BBF	-0,08	0,29	0,16	0,33	-0,15	-0,15	-0,63*	-0,04	-0,19	-0,02	0,03	0,18	0,00	-0,01
BKF	-0,18	0,05	0,08	0,31	-0,12	-0,06	-0,69*	-0,02	-0,11	0,04	0,23	0,24	-0,02	0,06
BAP	-0,23	0,22	0,08	0,45	-0,23	-0,25	-0,68*	-0,13	-0,25	-0,06	0,21	0,29	-0,06	0,06
DAHA	-0,26	0,20	0,00	0,44	-0,24	-0,31	-0,67*	-0,14	-0,30	-0,07	0,15	0,31	-0,11	0,10
BGHIP	-0,06	0,20	0,22	0,30	-0,12	-0,09	-0,64*	0,02	-0,12	0,03	0,03	0,11	0,05	-0,03
I123CDP	0,08	0,18	0,33	0,17	0,12	0,06	-0,81*	0,16	-0,12	0,29	-0,05	0,03	-0,07	0,05
AL	1,00	-0,17	0,79*	-0,84*	0,95*	0,88*	-0,05	0,92*	0,86*	0,88*	-0,90*	-0,79*	0,83*	-0,83*
CD	-0,17	1,00	0,05	0,08	-0,22	-0,28	-0,25	-0,26	-0,54	-0,28	0,14	-0,04	-0,10	0,11
CR	0,79*	0,05	1,00	-0,54	0,81*	0,75*	-0,41	0,86*	0,56	0,87*	-0,68*	-0,84*	0,62*	-0,62*
CU	-0,84*	0,08	-0,54	1,00	-0,84*	-0,72*	-0,07	-0,70*	-0,67*	-0,67*	0,83*	0,74*	-0,64*	0,58*
FE	0,95*	-0,22	0,81*	-0,84*	1,00	0,89*	-0,12	0,96*	0,80*	0,96*	-0,85*	-0,85*	0,72*	-0,71*
MN	0,88*	-0,28	0,75*	-0,72*	0,89*	1,00	0,02	0,93*	0,86*	0,85*	-0,66*	-0,79*	0,76*	-0,73*
MO	-0,05	-0,25	-0,41	-0,07	-0,12	0,02	1,00	-0,14	0,20	-0,26	0,15	-0,01	0,12	-0,11
NI	0,92*	-0,26	0,86*	-0,70*	0,96*	0,93*	-0,14	1,00	0,82*	0,96*	-0,80*	-0,84*	0,76*	-0,76*
PB	0,86*	-0,54	0,56	-0,67*	0,80*	0,86*	0,20	0,82*	1,00	0,73*	-0,69*	-0,57	0,86*	-0,85*
TI	0,88*	-0,28	0,87*	-0,67*	0,96*	0,85*	-0,26	0,96*	0,73*	1,00	-0,76*	-0,82*	0,63*	-0,63*
ZN	-0,90*	0,14	-0,68*	0,83*	-0,85*	-0,66*	0,15	-0,80*	-0,69*	-0,76*	1,00	0,67*	-0,70*	0,70*
SV	-0,79*	-0,04	-0,84*	0,74*	-0,85*	-0,79*	-0,01	-0,84*	-0,57	-0,82*	0,67*	1,00	-0,60*	0,57
SF	0,83*	-0,10	0,62*	-0,64*	0,72*	0,76*	0,12	0,76*	0,86*	0,63*	-0,70*	-0,60*	1,00	-0,99*
HUMEDAD	-0,83*	0,11	-0,62*	0,58*	-0,71*	-0,73*	-0,11	-0,76*	-0,85*	-0,63*	0,70*	0,57	-0,99*	1,00

Tabla 3.52. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos secundarios

	NAF	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BAA	CRI	BBF	BKF	BAP	DAHA	BGHIP	I123CDP
NAF	1,00	0,93*	0,38	-0,18	-0,30	0,27	0,20	0,24	0,62*	0,72*	-0,09	-0,06	-0,01	-0,19	-0,24
ACE	0,93*	1,00	0,42	-0,24	-0,10	0,46	0,09	0,07	0,51	0,71*	0,00	-0,04	-0,01	-0,19	-0,23
FLU	0,38	0,42	1,00	0,15	0,09	0,38	0,08	0,56	-0,10	0,42	-0,46	-0,47	-0,47	-0,50	-0,39
FEN	-0,18	-0,24	0,15	1,00	0,24	0,17	0,39	0,36	-0,09	0,00	-0,06	0,10	0,00	0,24	0,05
ANT	-0,30	-0,10	0,09	0,24	1,00	0,40	0,49	-0,30	-0,36	0,01	0,47	0,47	0,32	0,28	0,14
FLT	0,27	0,46	0,38	0,17	0,40	1,00	0,24	-0,26	0,07	0,52	0,23	0,09	0,25	0,07	0,28
PIR	0,20	0,09	0,08	0,39	0,49	0,24	1,00	-0,05	0,36	0,33	0,29	0,42	0,39	0,27	-0,18
BAA	0,24	0,07	0,56	0,36	-0,30	-0,26	-0,05	1,00	-0,03	0,13	-0,54	-0,39	-0,56	-0,43	-0,17
CRI	0,62*	0,51	-0,10	-0,09	-0,36	0,07	0,36	-0,03	1,00	0,56	0,22	0,25	0,25	0,17	-0,24
BBF	0,72*	0,71*	0,42	0,00	0,01	0,52	0,33	0,13	0,56	1,00	0,38	0,29	0,38	0,24	-0,04
BKF	-0,09	0,00	-0,46	-0,06	0,47	0,23	0,29	-0,54	0,22	0,38	1,00	0,91*	0,89*	0,83*	0,44
BAP	-0,06	-0,04	-0,47	0,10	0,47	0,09	0,42	-0,39	0,25	0,29	0,91*	1,00	0,90*	0,89*	0,32
DAHA	-0,01	-0,01	-0,47	0,00	0,32	0,25	0,39	-0,56	0,25	0,38	0,89*	0,90*	1,00	0,91*	0,38
BGHIP	-0,19	-0,19	-0,50	0,24	0,28	0,07	0,27	-0,43	0,17	0,24	0,83*	0,89*	0,91*	1,00	0,28
I123CDP	-0,24	-0,23	-0,39	0,05	0,14	0,28	-0,18	-0,17	-0,24	-0,04	0,44	0,32	0,38	0,28	1,00
AL	-0,54	-0,44	-0,16	0,08	0,10	0,12	-0,28	-0,21	-0,17	-0,17	0,20	-0,08	-0,09	0,00	0,41
CD	-0,13	0,02	0,15	0,16	0,23	0,46	-0,23	-0,03	-0,09	0,10	0,25	0,27	0,18	0,23	0,48
CR	-0,75*	-0,71*	-0,07	0,39	0,19	-0,10	-0,13	-0,01	-0,41	-0,42	-0,03	-0,18	-0,23	-0,03	0,20
CU	-0,33	-0,34	0,01	0,06	0,60*	-0,22	0,47	-0,06	-0,35	-0,12	0,27	0,45	0,34	0,35	-0,21
FE	-0,58	-0,48	-0,21	0,11	0,08	0,06	-0,27	-0,20	-0,18	-0,29	0,11	-0,15	-0,17	-0,07	0,37
MN	-0,66*	-0,62*	-0,11	0,32	0,24	0,02	-0,14	-0,06	-0,34	-0,29	0,14	-0,04	-0,10	0,04	0,42
MO	-0,19	-0,29	0,18	0,04	-0,01	0,09	0,31	0,07	0,22	0,33	0,20	0,07	0,17	0,12	-0,04
NI	-0,65*	-0,60*	-0,26	0,15	0,06	-0,11	-0,30	-0,10	-0,25	-0,35	0,12	-0,10	-0,16	-0,01	0,42
PB	-0,11	-0,04	-0,22	0,33	-0,24	0,07	-0,33	0,10	0,17	0,11	0,15	-0,01	-0,06	0,14	0,31
TI	-0,73*	-0,69*	-0,21	0,17	0,24	-0,10	-0,07	-0,19	-0,33	-0,32	0,19	-0,03	-0,04	0,07	0,29
ZN	-0,58*	-0,57	0,14	0,49	0,49	-0,09	0,06	0,17	-0,80*	-0,54	-0,22	-0,06	-0,15	0,00	0,11
SV	0,30	0,33	-0,12	-0,07	0,33	0,12	0,21	-0,29	0,14	0,20	0,44	0,60*	0,53	0,48	0,09
SF	-0,10	-0,09	0,09	0,07	-0,15	-0,55	-0,25	0,41	-0,15	-0,16	-0,29	-0,33	-0,51	-0,28	-0,44
HUMEDAD	0,10	0,09	-0,09	-0,07	0,15	0,55	0,25	-0,41	0,15	0,16	0,29	0,33	0,51	0,28	0,45

Tabla 3.52. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos secundarios (continuación)

	AL	CD	CR	CU	FE	MN	MO	NI	PB	TI	ZN	SV	ST	HUMEDAD
NAF	-0,54	-0,13	-0,75*	-0,33	-0,58	-0,66*	-0,19	-0,65*	-0,11	-0,73*	-0,58*	0,30	-0,10	0,10
ACE	-0,44	0,02	-0,71*	-0,34	-0,48	-0,62*	-0,29	-0,60*	-0,04	-0,69*	-0,57	0,33	-0,09	0,09
FLU	-0,16	0,15	-0,07	0,01	-0,21	-0,11	0,18	-0,26	-0,22	-0,21	0,14	-0,12	0,09	-0,09
FEN	0,08	0,16	0,39	0,06	0,11	0,32	0,04	0,15	0,33	0,17	0,49	-0,07	0,07	-0,07
ANT	0,10	0,23	0,19	0,60*	0,08	0,24	-0,01	0,06	-0,24	0,24	0,49	0,33	-0,15	0,15
FLT	0,12	0,46	-0,10	-0,22	0,06	0,02	0,09	-0,11	0,07	-0,10	-0,09	0,12	-0,55	0,55
PIR	-0,28	-0,23	-0,13	0,47	-0,27	-0,14	0,31	-0,30	-0,33	-0,07	0,06	0,21	-0,25	0,25
BAA	-0,21	-0,03	-0,01	-0,06	-0,20	-0,06	0,07	-0,10	0,10	-0,19	0,17	-0,29	0,41	-0,41
CRI	-0,17	-0,09	-0,41	-0,35	-0,18	-0,34	0,22	-0,25	0,17	-0,33	-0,80*	0,14	-0,15	0,15
BBF	-0,17	0,10	-0,42	-0,12	-0,29	-0,29	0,33	-0,35	0,11	-0,32	-0,54	0,20	-0,16	0,16
BKF	0,20	0,25	-0,03	0,27	0,11	0,14	0,20	0,12	0,15	0,19	-0,22	0,44	-0,29	0,29
BAP	-0,08	0,27	-0,18	0,45	-0,15	-0,04	0,07	-0,10	-0,01	-0,03	-0,06	0,60*	-0,33	0,33
DAHA	-0,09	0,18	-0,23	0,34	-0,17	-0,10	0,17	-0,16	-0,06	-0,04	-0,15	0,53	-0,51	0,51
BGHIP	0,00	0,23	-0,03	0,35	-0,07	0,04	0,12	-0,01	0,14	0,07	0,00	0,48	-0,28	0,28
I123CDP	0,41	0,48	0,20	-0,21	0,37	0,42	-0,04	0,42	0,31	0,29	0,11	0,09	-0,44	0,45
AL	1,00	0,28	0,85*	-0,36	0,99*	0,92*	0,39	0,96*	0,59*	0,90*	-0,01	-0,43	0,11	-0,11
CD	0,28	1,00	0,12	-0,17	0,21	0,32	-0,06	0,21	0,14	0,05	0,18	0,37	-0,52	0,53
CR	0,85*	0,12	1,00	-0,06	0,87*	0,95*	0,36	0,91*	0,42	0,94*	0,41	-0,48	0,27	-0,26
CU	-0,36	-0,17	-0,06	1,00	-0,38	-0,14	0,15	-0,29	-0,62*	0,00	0,53	0,28	0,01	-0,01
FE	0,99*	0,21	0,87*	-0,38	1,00	0,92*	0,33	0,97*	0,60*	0,90*	0,02	-0,48	0,16	-0,15
MN	0,92*	0,32	0,95*	-0,14	0,92*	1,00	0,35	0,96*	0,45	0,94*	0,32	-0,33	0,09	-0,08
MO	0,39	-0,06	0,36	0,15	0,33	0,35	1,00	0,31	0,06	0,48	-0,21	-0,48	-0,06	0,06
NI	0,96*	0,21	0,91*	-0,29	0,97*	0,96*	0,31	1,00	0,57	0,93*	0,13	-0,44	0,20	-0,19
PB	0,59*	0,14	0,42	-0,62*	0,60*	0,45	0,06	0,57	1,00	0,37	-0,32	-0,42	0,38	-0,38
TI	0,90*	0,05	0,94*	0,00	0,90*	0,94*	0,48	0,93*	0,37	1,00	0,24	-0,44	0,20	-0,20
ZN	-0,01	0,18	0,41	0,53	0,02	0,32	-0,21	0,13	-0,32	0,24	1,00	0,12	-0,02	0,02
SV	-0,43	0,37	-0,48	0,28	-0,48	-0,33	-0,48	-0,44	-0,42	-0,44	0,12	1,00	-0,47	0,47
SF	0,11	-0,52	0,27	0,01	0,16	0,09	-0,06	0,20	0,38	0,20	-0,02	-0,47	1,00	-1,00*
HUMEDAD	-0,11	0,53	-0,26	-0,01	-0,15	-0,08	0,06	-0,19	-0,38	-0,20	0,02	0,47	-1,00*	1,00

Tabla 3.53. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos digeridos

	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BAA	CRI	BBF	BKF	BAP	DAHA	BGHIP	I123CDP
NAF	1,00	-0,63*	0,74*	0,59*	-0,25	-0,37	0,39	-0,43	0,67*	-0,28	0,57	0,47	0,60*	0,65*	0,49	0,39
ACI	-0,63*	1,00	-0,40	-0,29	-0,06	0,47	-0,18	0,08	-0,28	0,11	-0,43	-0,41	-0,46	-0,59*	-0,41	-0,46
ACE	0,74*	-0,40	1,00	0,38	-0,42	-0,33	-0,06	-0,61*	0,27	-0,44	0,32	0,26	0,40	0,35	0,25	0,09
FLU	0,59*	-0,29	0,38	1,00	0,09	0,31	0,24	0,03	0,47	0,04	0,51	0,57	0,51	0,39	0,32	0,12
FEN	-0,25	-0,06	-0,42	0,09	1,00	0,06	0,20	0,96*	-0,09	-0,03	-0,35	-0,33	-0,44	-0,21	-0,19	0,11
ANT	-0,37	0,47	-0,33	0,31	0,06	1,00	-0,07	0,23	0,04	0,66*	0,18	0,29	0,14	-0,22	0,17	-0,36
FLT	0,39	-0,18	-0,06	0,24	0,20	-0,07	1,00	0,17	0,63*	0,13	-0,05	0,01	-0,09	-0,05	-0,06	0,59*
PIR	-0,43	0,08	-0,61*	0,03	0,96*	0,23	0,17	1,00	-0,12	0,14	-0,37	-0,31	-0,47	-0,29	-0,23	0,08
BAA	0,67*	-0,28	0,27	0,47	-0,09	0,04	0,63*	-0,12	1,00	0,18	0,34	0,37	0,35	0,35	0,32	0,50
CRI	-0,28	0,11	-0,44	0,04	-0,03	0,66*	0,13	0,14	0,18	1,00	0,17	0,44	0,17	-0,06	0,22	-0,01
BBF	0,57	-0,43	0,32	0,51	-0,35	0,18	-0,05	-0,37	0,34	0,17	1,00	0,90*	0,99*	0,87*	0,93*	0,18
BKF	0,47	-0,41	0,26	0,57	-0,33	0,29	0,01	-0,31	0,37	0,44	0,90*	1,00	0,92*	0,78*	0,78*	0,32
BAP	0,60*	-0,46	0,40	0,51	-0,44	0,14	-0,09	-0,47	0,35	0,17	0,99*	0,92*	1,00	0,87*	0,89*	0,18
DAHA	0,65*	-0,59*	0,35	0,39	-0,21	-0,22	-0,05	-0,29	0,35	-0,06	0,87*	0,78*	0,87*	1,00	0,83*	0,41
BGHIP	0,49	-0,41	0,25	0,32	-0,19	0,17	-0,06	-0,23	0,32	0,22	0,93*	0,78*	0,89*	0,83*	1,00	0,15
I123CDP	0,39	-0,46	0,09	0,12	0,11	-0,36	0,59*	0,08	0,50	-0,01	0,18	0,32	0,18	0,41	0,15	1,00
AL	-0,47	-0,05	-0,17	-0,45	-0,09	-0,17	-0,21	-0,06	-0,68*	0,04	-0,33	-0,22	-0,30	-0,37	-0,37	-0,06
CD	0,28	-0,22	0,31	-0,16	-0,37	-0,44	-0,28	-0,42	0,09	-0,51	0,17	-0,03	0,22	0,35	0,12	0,05
CR	-0,75*	0,39	-0,54	-0,53	-0,19	0,29	-0,27	-0,02	-0,57	0,50	-0,29	-0,11	-0,27	-0,45	-0,29	-0,25
CU	0,35	0,21	0,09	0,58*	-0,33	0,33	0,01	-0,30	0,24	0,03	0,63*	0,56	0,61*	0,50	0,45	-0,08
FE	-0,36	0,15	-0,18	-0,18	-0,44	0,15	-0,05	-0,32	-0,41	0,35	-0,14	0,09	-0,08	-0,32	-0,31	-0,07
MN	-0,70*	0,47	-0,51	-0,42	-0,07	0,25	-0,13	0,09	-0,49	0,51	-0,42	-0,15	-0,40	-0,50	-0,43	-0,16
MO	-0,04	0,10	-0,10	0,19	-0,17	0,14	0,21	-0,08	0,35	0,27	-0,24	-0,02	-0,17	-0,30	-0,43	0,07
NI	-0,61*	0,38	-0,40	-0,50	-0,14	-0,05	-0,04	-0,03	-0,54	0,19	-0,59*	-0,38	-0,55	-0,60*	-0,66*	-0,09
PB	-0,74*	0,32	-0,35	-0,52	0,03	0,02	-0,31	0,13	-0,65*	0,15	-0,63*	-0,44	-0,59*	-0,66*	-0,64*	-0,24
TI	-0,46	0,30	-0,27	-0,48	-0,41	-0,09	-0,07	-0,30	-0,49	0,21	-0,41	-0,21	-0,35	-0,44	-0,52	-0,11
ZN	0,62*	-0,47	0,30	0,37	-0,34	-0,43	0,28	-0,40	0,54	-0,19	0,29	0,31	0,36	0,44	0,06	0,40
SV	0,61*	-0,20	0,50	0,46	-0,12	0,04	0,09	-0,22	0,49	-0,41	0,49	0,22	0,47	0,42	0,47	0,01
SF	-0,61*	0,20	-0,50	-0,46	0,12	-0,04	-0,09	0,22	-0,49	0,41	-0,49	-0,22	-0,47	-0,42	-0,47	-0,01
HUMEDAD	0,08	-0,10	0,02	-0,27	0,40	-0,39	0,11	0,31	0,26	-0,39	-0,41	-0,60*	-0,44	-0,19	-0,22	-0,02

Tabla 3.53. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos digeridos (continuación)

	AL	CD	CR	CU	FE	MN	MO	NI	PB	TI	ZN	SV	SF	HUMEDAD
NAF	-0,47	0,28	-0,75*	0,35	-0,36	-0,70*	-0,04	-0,61*	-0,74*	-0,46	0,62*	0,61*	-0,61*	0,08
ACI	-0,05	-0,22	0,39	0,21	0,15	0,47	0,10	0,38	0,32	0,30	-0,47	-0,20	0,20	-0,10
ACE	-0,17	0,31	-0,54	0,09	-0,18	-0,51	-0,10	-0,40	-0,35	-0,27	0,30	0,50	-0,50	0,02
FLU	-0,45	-0,16	-0,53	0,58*	-0,18	-0,42	0,19	-0,50	-0,52	-0,48	0,37	0,46	-0,46	-0,27
FEN	-0,09	-0,37	-0,19	-0,33	-0,44	-0,07	-0,17	-0,14	0,03	-0,41	-0,34	-0,12	0,12	0,40
ANT	-0,17	-0,44	0,29	0,33	0,15	0,25	0,14	-0,05	0,02	-0,09	-0,43	0,04	-0,04	-0,39
FLT	-0,21	-0,28	-0,27	0,01	-0,05	-0,13	0,21	-0,04	-0,31	-0,07	0,28	0,09	-0,09	0,11
PIR	-0,06	-0,42	-0,02	-0,30	-0,32	0,09	-0,08	-0,03	0,13	-0,30	-0,40	-0,22	0,22	0,31
BAA	-0,68*	0,09	-0,57	0,24	-0,41	-0,49	0,35	-0,54	-0,65*	-0,49	0,54	0,49	-0,49	0,26
CRI	0,04	-0,51	0,50	0,03	0,35	0,51	0,27	0,19	0,15	0,21	-0,19	-0,41	0,41	-0,39
BBF	-0,33	0,17	-0,29	0,63*	-0,14	-0,42	-0,24	-0,59*	-0,63*	-0,41	0,29	0,49	-0,49	-0,41
BKF	-0,22	-0,03	-0,11	0,56	0,09	-0,15	-0,02	-0,38	-0,44	-0,21	0,31	0,22	-0,22	-0,60*
BAP	-0,30	0,22	-0,27	0,61*	-0,08	-0,40	-0,17	-0,55	-0,59*	-0,35	0,36	0,47	-0,47	-0,44
DAHA	-0,37	0,35	-0,45	0,50	-0,32	-0,50	-0,30	-0,60*	-0,66*	-0,44	0,44	0,42	-0,42	-0,19
BGHIP	-0,37	0,12	-0,29	0,45	-0,31	-0,43	-0,43	-0,66*	-0,64*	-0,52	0,06	0,47	-0,47	-0,22
I123CDP	-0,06	0,05	-0,25	-0,08	-0,07	-0,16	0,07	-0,09	-0,24	-0,11	0,40	0,01	-0,01	-0,02
AL	1,00	-0,33	0,77*	-0,51	0,78*	0,69*	0,14	0,81*	0,86*	0,74*	-0,13	-0,73*	0,73*	-0,42
CD	-0,33	1,00	-0,44	0,09	-0,34	-0,61*	-0,30	-0,41	-0,43	-0,20	0,24	0,56	-0,56	0,39
CR	0,77*	-0,44	1,00	-0,26	0,81*	0,92*	0,26	0,84*	0,83*	0,80*	-0,29	-0,81*	0,81*	-0,52
CU	-0,51	0,09	-0,26	1,00	-0,07	-0,22	-0,04	-0,34	-0,56	-0,19	0,25	0,42	-0,42	-0,46
FE	0,78*	-0,34	0,81*	-0,07	1,00	0,77*	0,38	0,83*	0,69*	0,89*	0,04	0,65*	-0,65*	-0,74*
MN	0,69*	-0,61*	0,92*	-0,22	0,77*	1,00	0,34	0,90*	0,84*	0,81*	-0,26	-0,92*	0,92*	-0,51
MO	0,14	-0,30	0,26	-0,04	0,38	0,34	1,00	0,38	0,36	0,28	0,58*	-0,30	0,30	-0,11
NI	0,81*	-0,41	0,84*	-0,34	0,83*	0,90*	0,38	1,00	0,89*	0,93*	-0,10	-0,87*	0,87*	-0,39
PB	0,86*	-0,43	0,83*	-0,56	0,69*	0,84*	0,36	0,89*	1,00	0,73*	-0,25	-0,83*	0,83	-0,25
TI	0,74*	-0,20	0,80*	-0,19	0,89*	0,81*	0,28	0,93*	0,73*	1,00	-0,02	-0,76*	0,76	-0,49
ZN	-0,13	0,24	-0,29	0,25	0,04	-0,26	0,58*	-0,10	-0,25	-0,02	1,00	0,15	-0,15	-0,01
SV	-0,73*	0,56	-0,81*	0,42	0,65*	-0,92*	-0,30	-0,87*	-0,83*	-0,76*	0,15	1,00	-1,00*	0,33
SF	0,73*	-0,56	0,81*	-0,42	-0,65*	0,92*	0,30	0,87*	0,83	0,76	-0,15	-1,00*	1,00	-0,33
HUMEDAD	-0,42	0,39	-0,52	-0,46	-0,74*	-0,51	-0,11	-0,39	-0,25	-0,49	-0,01	0,30	-0,30	1,00

Tabla 3.54. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos de la depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera

	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BAA	CRI	BBF	BKF	BAP	DAHA	BGHIP	I123CDP
NAF	1,00	-0,23	0,78*	0,43*	-0,11	-0,24	0,13	0,17	0,30	0,16	0,42*	0,01	0,09	0,12	0,00	-0,03
ACI	-0,23	1,00	-0,13	0,01	0,10	0,33*	0,08	0,03	-0,09	0,00	-0,16	-0,14	-0,14	-0,20	-0,12	-0,13
ACE	0,78*	-0,13	1,00	0,49*	-0,11	-0,09	0,17	0,03	0,28	0,04	0,38*	0,18	0,27	0,28	0,11	0,08
FLU	0,43*	0,01	0,49*	1,00	0,13	0,23	0,24	0,18	0,45*	-0,04	0,36*	0,05	0,11	0,07	0,02	-0,01
FEN	-0,11	0,10	-0,11	0,13	1,00	0,28	0,39*	0,62*	0,09	0,06	0,24	0,22	0,29	0,28	0,43*	0,31
ANT	-0,24	0,33*	-0,09	0,23	0,28	1,00	0,26	0,29	0,14	0,36*	0,23	0,48*	0,41*	0,21	0,34*	0,05
FLT	0,13	0,08	0,17	0,24	0,39*	0,26	1,00	0,29	0,37*	0,23	0,27	0,39*	0,27	0,28	0,24	0,43*
PIR	0,17	0,03	0,03	0,18	0,62*	0,29	0,29	1,00	-0,07	0,26	0,30	0,27	0,29	0,32	0,28	0,10
BAA	0,30	-0,09	0,28	0,45*	0,09	0,14	0,37*	-0,07	1,00	0,10	0,13	0,14	0,17	0,12	0,08	0,25
CRI	0,16	0,00	0,04	-0,04	0,06	0,36*	0,23	0,26	0,10	1,00	0,27	0,36*	0,21	0,15	0,14	0,04
BBF	0,42*	-0,16	0,38*	0,36*	0,24	0,23	0,27	0,30	0,13	0,27	1,00	0,66*	0,74*	0,71*	0,77*	0,30
BKF	0,01	-0,14	0,18	0,05	0,22	0,48*	0,39*	0,27	0,14	0,36*	0,66*	1,00	0,90*	0,84*	0,79*	0,47*
BAP	0,09	-0,14	0,27	0,11	0,29	0,41*	0,27	0,29	0,17	0,21	0,74*	0,90*	1,00	0,93*	0,91*	0,49*
DAHA	0,12	-0,20	0,28	0,07	0,28	0,21	0,28	0,32	0,12	0,15	0,71*	0,84*	0,93*	1,00	0,87*	0,55*
BGHIP	0,00	-0,12	0,11	0,02	0,43*	0,34*	0,24	0,28	0,08	0,14	0,77*	0,79*	0,91*	0,87*	1,00	0,49*
I123CDP	-0,03	-0,13	0,08	-0,01	0,31	0,05	0,43*	0,10	0,25	0,04	0,30	0,47*	0,49*	0,55*	0,49*	1,00
AL	-0,55*	0,25	-0,32	-0,25	0,20	0,11	0,21	-0,20	-0,25	0,12	-0,09	0,17	0,03	0,00	0,10	0,28
CD	0,12	0,15	0,29	0,17	0,19	0,02	0,26	0,04	0,14	-0,09	0,31	0,33*	0,35*	0,35*	0,29	0,11
CR	-0,59*	0,30	-0,36*	-0,14	0,40*	0,35*	0,25	-0,03	-0,08	0,08	-0,05	0,30	0,18	0,10	0,25	0,25
CU	0,03	-0,03	0,14	0,31	0,22	0,52*	0,25	0,25	0,27	0,04	0,38*	0,57*	0,57*	0,50*	0,45*	0,02
FE	-0,46*	0,25	-0,21	-0,06	0,24	0,32	0,39*	-0,13	-0,01	0,22	0,01	0,38*	0,19	0,13	0,21	0,29
MN	-0,54*	0,26	-0,38*	-0,21	0,35*	0,33*	0,36*	-0,01	-0,14	0,21	-0,05	0,35*	0,12	0,06	0,17	0,20
MO	-0,13	0,00	-0,24	0,04	-0,11	0,01	0,08	0,01	0,10	0,12	-0,15	-0,11	-0,26	-0,26	-0,31	-0,30
NI	-0,56*	0,29	-0,35*	-0,28	0,29	0,21	0,30	-0,11	-0,17	0,14	-0,13	0,25	0,09	0,05	0,13	0,29
PB	-0,48*	0,21	*0,36	-0,40*	0,20	0,07	0,10	-0,24	-0,25	0,20	-0,14	0,08	-0,08	-0,13	0,00	0,12
TI	-0,52*	0,22	-0,28	-0,18	0,28	0,28	0,36*	-0,03	-0,11	0,16	-0,02	0,38*	0,21	0,16	0,22	0,26
ZN	0,14	-0,35*	0,15	0,14	0,07	-0,13	0,28	0,00	0,40*	-0,18	0,07	0,25	0,25	0,26	0,09	0,14
SV	0,33*	-0,34*	0,19	0,06	-0,30	-0,15	-0,27	0,07	-0,02	-0,11	0,13	-0,12	-0,01	-0,02	-0,09	-0,25
SF	-0,34*	0,30	-0,32	-0,42*	0,06	-0,12	-0,07	-0,15	-0,25	-0,02	-0,23	-0,17	-0,15	-0,14	-0,09	0,03
HUMEDAD	0,25	-0,29	0,01	-0,19	-0,30	-0,46*	-0,40*	0,04	-0,21	-0,22	-0,18	-0,48*	-0,37*	-0,30	-0,36*	-0,24

Tabla 3.54. Matriz de correlación para los parámetros analizados en los lodos de la depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera (continuación)

	AL	CD	CR	CU	FE	MN	MO	NI	PB	TI	ZN	SV	SF	HUMEDAD
NAF	-0,55*	0,12	-0,59*	0,03	-0,46*	-0,54*	-0,13	-0,56*	-0,48*	-0,52*	0,14	0,33*	-0,34*	0,25
ACI	0,25	0,15	0,30	-0,03	0,25	0,26	0,00	0,29	0,21	0,22	-0,35*	-0,34*	0,30	-0,29
ACE	-0,32	0,29	-0,36*	0,14	-0,21	-0,38*	-0,24	-0,35*	-0,36*	-0,28	0,15	0,19	-0,32	0,01
FLU	-0,25	0,17	-0,14	0,31	-0,06	-0,21	0,04	-0,28	-0,40*	-0,18	0,14	0,06	-0,42*	-0,19
FEN	0,20	0,19	0,40*	0,22	0,24	0,35*	-0,11	0,29	0,20	0,28	0,07	-0,30	0,06	-0,30
ANT	0,11	0,02	0,35*	0,52*	0,32	0,33*	0,01	0,21	0,07	0,28	-0,13	-0,15	-0,12	-0,46*
FLT	0,21	0,26	0,25	0,25	0,39*	0,36*	0,08	0,30	0,10	0,36*	0,28	-0,27	-0,07	-0,40*
PIR	-0,20	0,04	-0,03	0,25	-0,13	-0,01	0,01	-0,11	-0,24	-0,03	0,00	0,07	-0,15	0,04
BAA	-0,25	0,14	-0,08	0,27	-0,01	-0,14	0,10	-0,17	-0,25	-0,11	0,40*	-0,02	-0,25	-0,21
CRI	0,12	-0,09	0,08	0,04	0,22	0,21	0,12	0,14	0,20	0,16	-0,18	-0,11	-0,02	-0,22
BBF	-0,09	0,31	-0,05	0,38*	0,01	-0,05	-0,15	-0,13	-0,14	-0,02	0,07	0,13	-0,23	-0,18
BKF	0,17	0,33*	0,30	0,57*	0,38*	0,35*	-0,11	0,25	0,08	0,38*	0,25	-0,12	-0,17	-0,48*
BAP	0,03	0,35*	0,18	0,57*	0,19	0,12	-0,26	0,09	-0,08	0,21	0,25	-0,01	-0,15	-0,37*
DAHA	0,00	0,35*	0,10	0,50*	0,13	0,06	-0,26	0,05	-0,13	0,16	0,26	-0,02	-0,14	-0,30
BGHIP	0,10	0,29	0,25	0,45*	0,21	0,17	-0,31	0,13	0,00	0,22	0,09	-0,09	-0,09	-0,36*
I123CDP	0,28	0,11	0,25	0,02	0,29	0,20	-0,30	0,29	0,12	0,26	0,14	-0,25	0,03	-0,24
AL	1,00	0,07	0,84*	-0,21	0,89*	0,83*	0,13	0,91*	0,81*	0,85*	-0,16	-0,78*	0,48*	-0,60*
CD	0,07	1,00	0,20	0,40*	0,28	0,22	-0,06	0,13	-0,12	0,26	0,32	-0,03	-0,40*	-0,32
CR	0,84*	0,20	1,00	0,12	0,87*	0,91*	0,10	0,93*	0,63*	0,93*	0,04	-0,79*	0,33	-0,64*
CU	-0,21	0,40*	0,12	1,00	0,13	0,16	0,09	0,00	-0,32	0,19	0,45*	0,07	-0,53*	-0,45
FE	0,89*	0,28	0,87*	0,13	1,00	0,89*	0,14	0,91*	0,68*	0,93*	-0,02	-0,80*	0,18	-0,82*
MN	0,83*	0,22	0,91*	0,16	0,89*	1,00	0,23	0,94*	0,70*	0,94*	0,07	-0,78*	0,29	-0,69*
MO	0,13	-0,06	0,10	0,09	0,14	0,23	1,00	0,14	0,16	0,16	0,23	-0,12	-0,03	-0,07
NI	0,91*	0,13	0,93*	0,00	0,91*	0,94*	0,14	1,00	0,77*	0,95*	0,00	-0,84*	0,44*	-0,65*
PB	0,81*	-0,12	0,63*	-0,32	0,68*	0,70*	0,16	0,77*	1,00	0,64*	-0,22	-0,65*	0,59*	-0,45*
TI	0,85*	0,26	0,93*	0,19	0,93*	0,94*	0,16	0,95*	0,64*	1,00	0,09	-0,81*	0,27	-0,72*
ZN	-0,16	0,32	0,04	0,45*	-0,02	0,07	0,23	0,00	-0,22	0,09	1,00	0,13	-0,21	-0,00
SV	-0,78*	-0,03	-0,79*	0,07	-0,80*	-0,78*	-0,12	-0,84*	-0,65*	-0,81*	0,13	1,00	-0,45*	0,71*
SF	0,48*	-0,40*	0,33	-0,53*	0,18	0,29	-0,03	0,44*	0,59*	0,27	-0,21	-0,45*	1,00	-0,02
HUMEDAD	-0,60*	-0,32	-0,64*	-0,45	-0,82*	-0,69*	-0,07	-0,65*	-0,45*	-0,72*	-0,00	0,71	-0,02	1,00

Tabla 3.55. Análisis de componentes principales para los lodos primarios

STAT.	LODOS PRIMARIOS			
Valor	Autovalores	Varianza %	Autovalores Acumulados	Acumulado %
1	11,9827691	39,9425638	11,9827691	39,9425638
2	7,29722842	24,3240947	19,2799976	64,2666586
3	2,82159953	9,40533176	22,1015971	73,6719903
4	1,80796383	6,02654608	23,9095609	79,6985364
5	1,55071622	5,16905408	25,4602771	84,8675905
6	1,15989113	3,86630378	26,6201683	88,7338943

STAT. FACTOR ANALYSIS	LODOS PRIMARIOS					
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
NAF	-0,75041*	-0,10722	0,37773	-0,31811	0,24067	-0,14038
ACI	0,27166	0,18961	0,78644	0,40430	-0,16450	0,06207
ACE	-0,80799*	0,06085	0,43378	-0,26061	-0,09954	0,02337
FLU	-0,70229*	0,21186	0,45859	-0,15296	-0,16506	0,03053
FEN	-0,38582	0,69832	0,11118	0,21578	0,31144	-0,18742
ANT	-0,40302	0,47556	-0,16822	0,36513	-0,51134	0,30720
FLT	-0,11078	0,66400	0,40862	0,17131	-0,39839	-0,22476
PIR	-0,65357	0,57608	0,16025	-0,03129	0,00230	-0,31382
BAA	-0,63550	-0,34212	0,17638	-0,02065	-0,30947	0,49323
CRI	-0,01417	0,09317	-0,21764	-0,40152	-0,64079	-0,48689
BBF	-0,34753	0,80933*	-0,19888	0,07519	0,28790	-0,06620
BKF	-0,35488	0,74095*	-0,32110	-0,03122	-0,13761	0,02330
BAP	-0,47306	0,80519*	-0,20969	0,09143	0,02319	0,06760
DAHA	-0,48392	0,76776*	-0,21589	0,02869	0,04670	-0,00830
BGHIP	-0,29730	0,81055*	-0,26402	0,08014	0,33589	0,01947
I123CDP	-0,23829	0,83937*	-0,10511	-0,33496	-0,05570	-0,00783
AL	0,90545*	0,29831	0,08997	-0,07414	-0,04007	-0,03993
CD	-0,36456	0,26939	0,79933*	0,16252	0,10861	-0,09628
CR	0,64918	0,53175	0,22029	-0,12838	0,13614	0,37808
CU	-0,81045*	-0,00775	-0,27443	0,25719	0,04390	0,15072
FE	0,87430*	0,29904	0,12756	-0,26435	-0,09808	-0,00190
MN	0,87116*	0,25304	-0,01138	-0,07421	-0,00870	-0,07392
MO	0,21800	-0,71930*	-0,01410	0,38451	0,13054	-0,38454
NI	0,86532*	0,38189	0,00918	-0,13589	0,02163	0,06220
PB	0,89449*	0,12539	-0,28396	0,14790	-0,11755	-0,06014
TI	0,77889*	0,42407	0,01834	-0,32505	-0,06288	0,12400
ZN	-0,80112*	-0,24683	-0,11148	0,15196	-0,02855	-0,03696
SV	-0,75931*	-0,20154	-0,38714	0,19540	-0,29093	-0,07060
SF	0,78578*	0,33584	0,05592	0,43284	-0,08086	-0,07236
HUMEDAD	-0,77586*	-0,33851	-0,04734	-0,46186	0,11712	0,04124
Expl.Var	11,98277	7,29723	2,82160	1,80796	1,55072	1,15989
Prp.Totl	0,39943	0,24324	0,09405	0,06027	0,05169	0,03866

Tabla 3.56 Análisis de componentes principales para los lodos secundarios

STAT.	LODOS SECUNDARIOS				
	Valor	Autovalores	Varianza %	Autovalores Acumulados	Acumulado %
1	7,87771717	7,87771717	27,164542	7,87771717	27,164542
2	5,87256969	5,87256969	20,2502403	13,7502869	47,4147823
3	3,69083165	3,69083165	12,7270057	17,4411185	60,141788
4	2,67919187	2,67919187	9,23859264	20,1203104	69,3803806
5	2,45488269	2,45488269	8,46511271	22,5751931	77,8454933
6	1,66540635	1,66540635	5,74278051	24,2405994	83,5882738
7	1,25713688	1,25713688	4,33495476	25,4977363	87,9232286

STAT. FACTOR ANALYSIS	LODOS SECUNDARIOS						
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
NAF	-0,78553*	0,22405	-0,43635	0,09448	-0,11385	0,08581	0,05535
ACE	-0,73566*	0,16138	-0,46421	0,19160	-0,05109	0,12234	0,34322
FLU	-0,20807	0,43031	-0,01159	0,66307	-0,43778	-0,04517	0,16464
FEN	0,23721	-0,10279	0,15444	0,29011	-0,46893	0,54113	-0,39691
ANT	0,09425	-0,54039	0,41514	0,29781	-0,30416	0,04134	0,49565
FLT	-0,18060	-0,35991	-0,37110	0,67618	-0,11665	-0,06959	0,21502
PIR	-0,30583	-0,36563	0,18871	0,04256	-0,65613	-0,17690	-0,15878
BAA	-0,03206	0,59114	0,05481	0,22269	-0,34556	0,37109	-0,34973
CRI	-0,45688	-0,07870	-0,61182	-0,29629	-0,23386	-0,08832	-0,25358
BBF	-0,51320	-0,19738	-0,54600	0,13713	-0,48844	0,06234	0,10660
BKF	-0,03529	-0,86933*	-0,17708	-0,27666	-0,12736	0,08634	0,21830
BAP	-0,19937	-0,85802*	0,06106	-0,28506	-0,13598	0,22024	0,01170
DAHA	-0,25265	-0,88535*	-0,04626	-0,25004	-0,05521	0,00251	-0,05962
BGHIP	-0,06628	-0,81358*	0,03374	-0,32872	-0,11431	0,27387	-0,12915
I123CDP	0,31296	-0,52504	-0,21648	0,21246	0,38205	0,17640	-0,14300
AL	0,85669*	-0,16871	-0,39330	0,07324	-0,01670	-0,08574	0,14969
CD	0,11329	-0,43038	-0,18328	0,59600	0,26138	0,26438	-0,05892
CR	0,94007*	-0,03645	0,03320	0,09559	-0,18497	-0,00350	-0,00972
CU	-0,12765	-0,31479	0,79747*	-0,13072	-0,34410	-0,13060	0,10822
FE	0,88513*	-0,09653	-0,34864	0,04433	0,01199	-0,08577	0,12408
MN	0,90546*	-0,20484	-0,11574	0,17902	-0,10055	0,01456	0,00887
MO	0,28007	-0,15398	-0,23624	-0,03422	-0,60158	-0,52767	-0,24980
NI	0,92794*	-0,10571	-0,23657	-0,01141	0,02532	-0,00239	0,02905
PB	0,47419	0,03286	-0,62683	-0,17167	-0,06896	0,50875	-0,02514
TI	0,90798*	-0,18964	-0,04374	-0,05108	-0,18186	-0,17597	0,08912
ZN	0,33466	-0,06315	0,79363*	0,39953	0,00899	0,20171	-0,07102
SV	-0,53678	-0,52317	0,21144	0,08887	0,23726	0,25267	0,13706
SF	0,28895	0,60070	0,08148	-0,45288	-0,31084	0,33491	0,31538
HUMEDAD	-0,28647	-0,60131	-0,08089	0,45332	0,31119	-0,33478	-0,31589
Expl.Var	7,87772	5,87257	3,69083	2,67919	2,45488	1,66541	1,25714
Prp.Totl	0,27165	0,20250	0,12727	0,09239	0,08465	0,05743	0,04335

Tabla 3.57. Análisis de componentes principales para los lodos digeridos

STAT.	LODOS DIGERIDOS			
Valor	Autovalores	Varianza %	Autovalores Acumulados	Acumulado %
1	11,71876	39,06253	11,71876	39,06253
2	5,21962	17,39874	16,93838	56,46127
3	3,46056	11,53521	20,39894	67,99648
4	3,00479	10,01595	23,40373	78,01243
5	2,16030	7,20099	25,56403	85,21343
6	1,23133	4,10445	26,79536	89,31788

STAT. FACTOR ANALYSIS	LODOS DIGERIDOS					
Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
NAF	-0,83341*	0,14149	0,34548	-0,27372	-0,02869	-0,14861
ACI	0,48382	-0,11141	-0,35325	0,30981	-0,59037	0,16157
ACE	-0,55266	0,09472	0,50966	0,12368	-0,10778	-0,38472
FLU	-0,59484	0,25232	-0,27786	-0,31046	-0,23187	-0,56352
FEN	0,10854	-0,61871	-0,49993	-0,32358	0,39450	-0,26416
ANT	0,10326	0,28992	-0,82580*	0,10385	-0,34661	-0,03379
FLT	-0,17271	-0,08687	-0,03437	-0,78495*	-0,11276	0,15850
PIR	0,23527	-0,53258	-0,61901	-0,31526	0,32587	-0,13831
BAA	-0,64491	0,02130	-0,04262	-0,60008	-0,29917	0,29359
CRI	0,24956	0,50432	-0,57731	-0,25881	0,01778	0,33485
BBF	-0,72034*	0,60801	-0,16180	0,14962	0,19908	0,02646
BKF	-0,53270	0,77236*	-0,21482	-0,07561	0,18602	0,00647
BAP	-0,70962*	0,66017	-0,06322	0,14245	0,15601	0,01551
DAHA	-0,75947*	0,40737	0,06813	0,03938	0,39972	0,09533
BGHIP	-0,69393	0,42984	-0,27432	0,20227	0,35641	0,15374
I123CDP	-0,27200	0,08928	0,21008	-0,64416	0,36560	0,23694
AL	0,75321*	0,27944	0,33729	0,03506	0,33725	-0,23010
CD	-0,46189	-0,22098	0,50051	0,43104	-0,04454	0,34308
CR	0,85720*	0,43494	-0,07680	0,11322	0,06796	0,15629
CU	-0,49407	0,45914	-0,27361	0,16761	-0,39352	-0,05471
FE	0,65981	0,65323	0,21184	-0,04792	-0,08918	-0,09354
MN	0,89482*	0,37658	-0,11287	-0,07997	0,00114	0,05148
MO	0,26894	0,22927	0,13314	-0,59118	-0,52087	-0,05376
NI	0,92172*	0,23331	0,23754	-0,11414	-0,06357	-0,00212
PB	0,93815*	0,07903	0,14685	0,01665	0,05945	-0,17010
TI	0,78324*	0,40284	0,35644	0,01299	-0,10493	0,11026
ZN	-0,38253	0,28291	0,53115	-0,49913	-0,18662	-0,01284
SV	-0,86831*	-0,22743	-0,02430	0,22807	-0,25892	-0,02624
SF	0,86831*	0,22743	0,02430	-0,22807	0,25892	0,02624
HUMEDAD	-0,20280	-0,88688*	0,13803	-0,07434	-0,00908	0,24342
Expl.Var	11,71876	5,21962	3,46056	3,00479	2,16030	1,23133
Prp.Totl	0,39063	0,17399	0,11535	0,10016	0,07201	0,04104

Tabla 3.58. Análisis de componentes principales para los lodos de la depuradora de aguas residuales de Jerez de la Frontera

STAT.	LODOS DE LA DEPURADORA DE JEREZ DE LA FRONTERA			
	Valor	Autovalores	Varianza %	Autovalores Acumulados %
1	8,811070	29,37023	8,81107	29,37023
2	6,449704	21,49901	15,26077	50,86925
3	2,461312	8,20437	17,72209	59,07362
4	1,958846	6,52949	19,68093	65,60311
5	1,729014	5,76338	21,40995	71,36649
6	1,502363	5,00788	22,91231	76,37435
7	1,444943	4,81648	24,35725	81,19084

STAT. FACTOR ANALYSIS	LODOS DE LA DEPURADORA DE JEREZ DE LA FRONTERA							
	Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6	Factor 7
NAF	-0,59316	-0,39434	-0,17244	0,05513	-0,56108	0,13364	-0,07975	
ACI	0,34157	0,19142	-0,15953	-0,43453	-0,07723	0,31928	0,40533	
ACE	-0,35896	-0,48777	-0,22443	0,18919	-0,48778	0,34373	0,04974	
FLU	-0,15193	-0,48263	-0,59523	-0,20457	-0,18406	0,05806	0,12455	
FEN	0,35494	-0,33022	0,07555	-0,32897	-0,13856	-0,50897	0,45131	
ANT	0,36544	-0,37860	-0,08386	-0,63482	0,25054	0,11394	-0,12018	
FLT	0,31727	-0,42909	-0,32695	-0,04085	-0,39834	-0,33816	-0,00254	
PIR	-0,06486	-0,40037	0,16229	-0,59859	-0,10377	-0,43489	0,20178	
BAA	-0,05697	-0,43208	-0,56680	0,12622	-0,13851	-0,26071	-0,16415	
CRI	0,17363	-0,19576	0,09767	-0,42954	-0,34091	0,08880	-0,63304	
BBF	-0,01362	-0,79150*	0,23501	-0,04239	-0,17531	0,17017	-0,09357	
BKF	0,37197	-0,79469*	0,23430	0,04866	0,12436	0,08637	-0,26440	
BAP	0,23520	-0,86989*	0,32004	0,08684	0,13362	0,07971	-0,06679	
DAHA	0,17699	-0,84078*	0,36508	0,18880	0,07371	-0,00112	-0,01469	
BGHIP	0,29955	-0,77746*	0,43958	0,04712	0,11255	0,02578	0,05144	
I123CDP	0,40193	-0,48208	0,22526	0,36145	-0,22506	-0,33468	0,08008	
AL	0,90877*	0,24057	0,04605	0,14654	-0,13583	0,07385	-0,01751	
CD	0,08912	-0,44076	-0,31220	0,26626	0,07353	0,34616	0,45485	
CR	0,92999*	0,06603	-0,07309	0,01734	0,09817	-0,03182	0,12173	
CU	0,04977	-0,67660	-0,30987	-0,15407	0,53829	0,05915	-0,01247	
FE	0,93594*	-0,01805	-0,20245	0,08569	-0,03533	0,14625	-0,05418	
MN	0,94681*	0,11562	-0,11910	-0,01789	0,06575	-0,03162	-0,04119	
MO	0,08477	0,23684	-0,47178	-0,11925	0,18930	-0,22546	-0,45792	
NI	0,95454*	0,18925	-0,03449	0,11204	-0,04015	-0,01708	0,00498	
PB	0,74553*	0,38332	0,16612	0,05628	-0,20736	0,02212	-0,16999	
TI	0,94788*	0,03351	-0,11377	0,10641	0,05915	0,03633	-0,01409	
ZN	-0,13444	-0,32565	-0,39997	0,51571	0,25843	-0,42959	-0,08256	
SV	-0,84272*	-0,12286	0,15557	-0,02399	0,23751	-0,00321	-0,05997	
SF	0,38056	0,46220	0,37389	0,04576	-0,28359	-0,13555	0,01787	
HUMEDAD	-0,77270*	0,32204	0,30080	0,05937	-0,02065	-0,21488	0,03206	
Expl.Var	8,81107	6,44970	2,46131	1,95885	1,72901	1,50236	1,44494	
Prp.Totl	0,29370	0,21499	0,08204	0,06529	0,05763	0,05008	0,04816	

Figura 3.71 (a). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos primarios

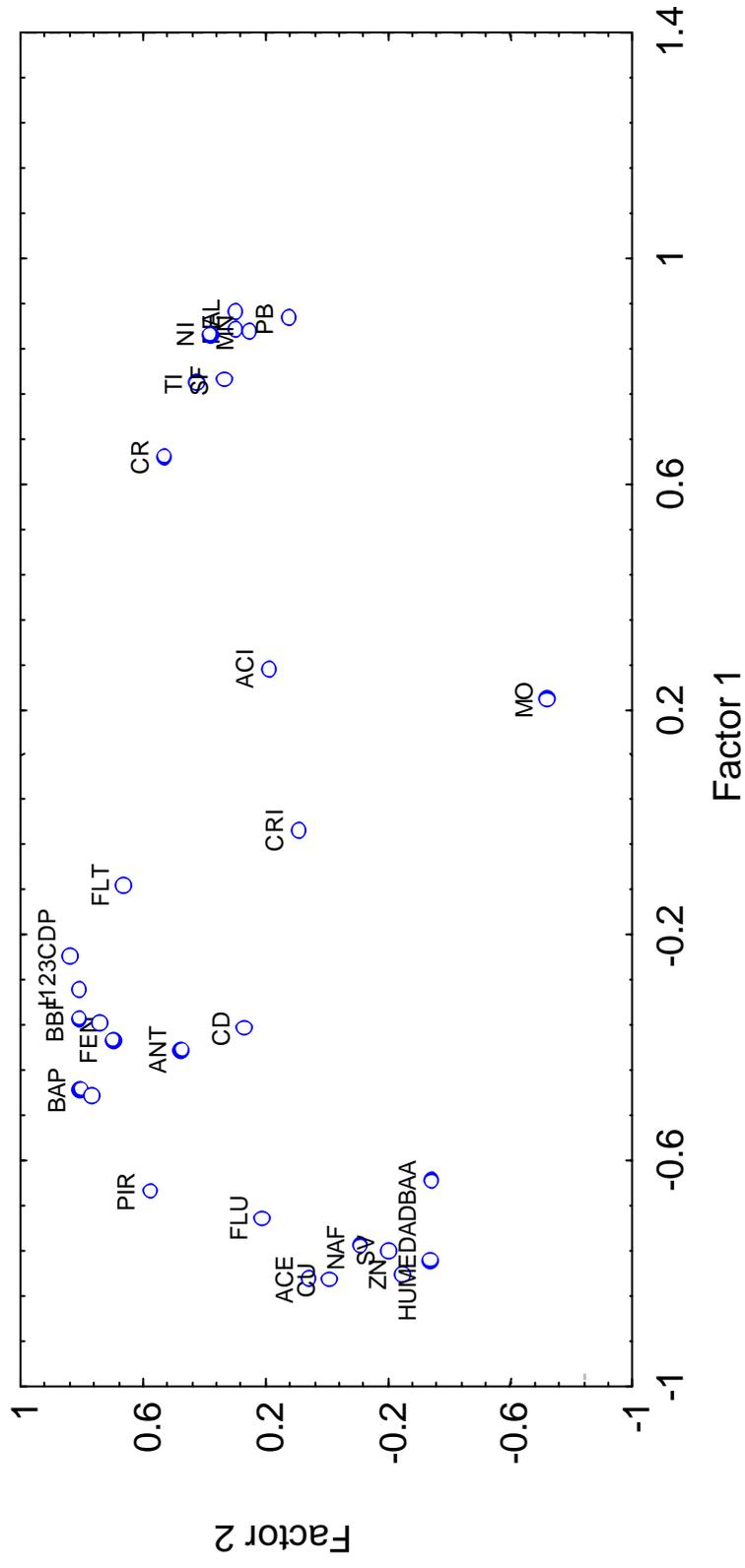


Figura 3.71 (b). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos primarios

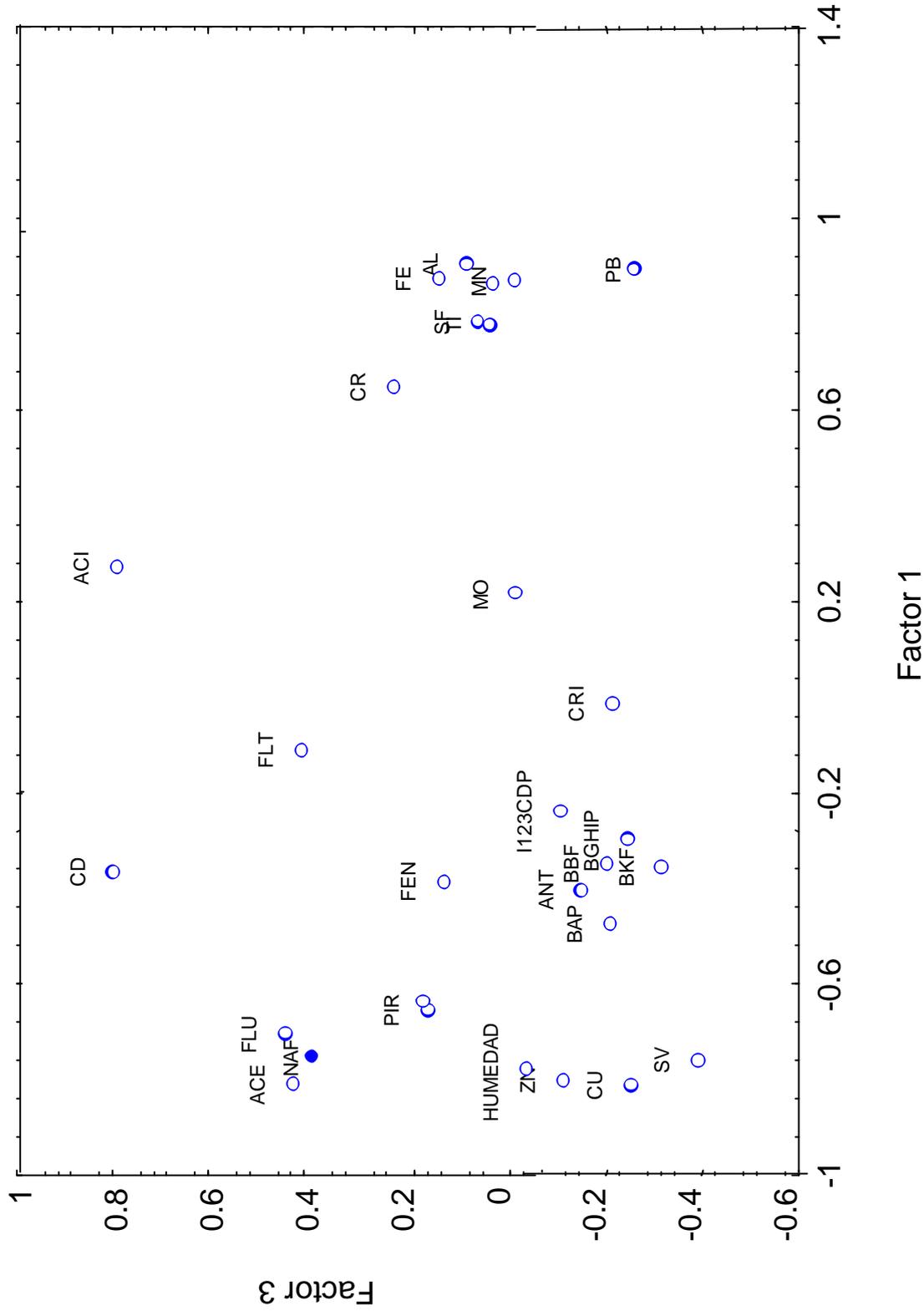


Figura 3.71 (c). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos primarios

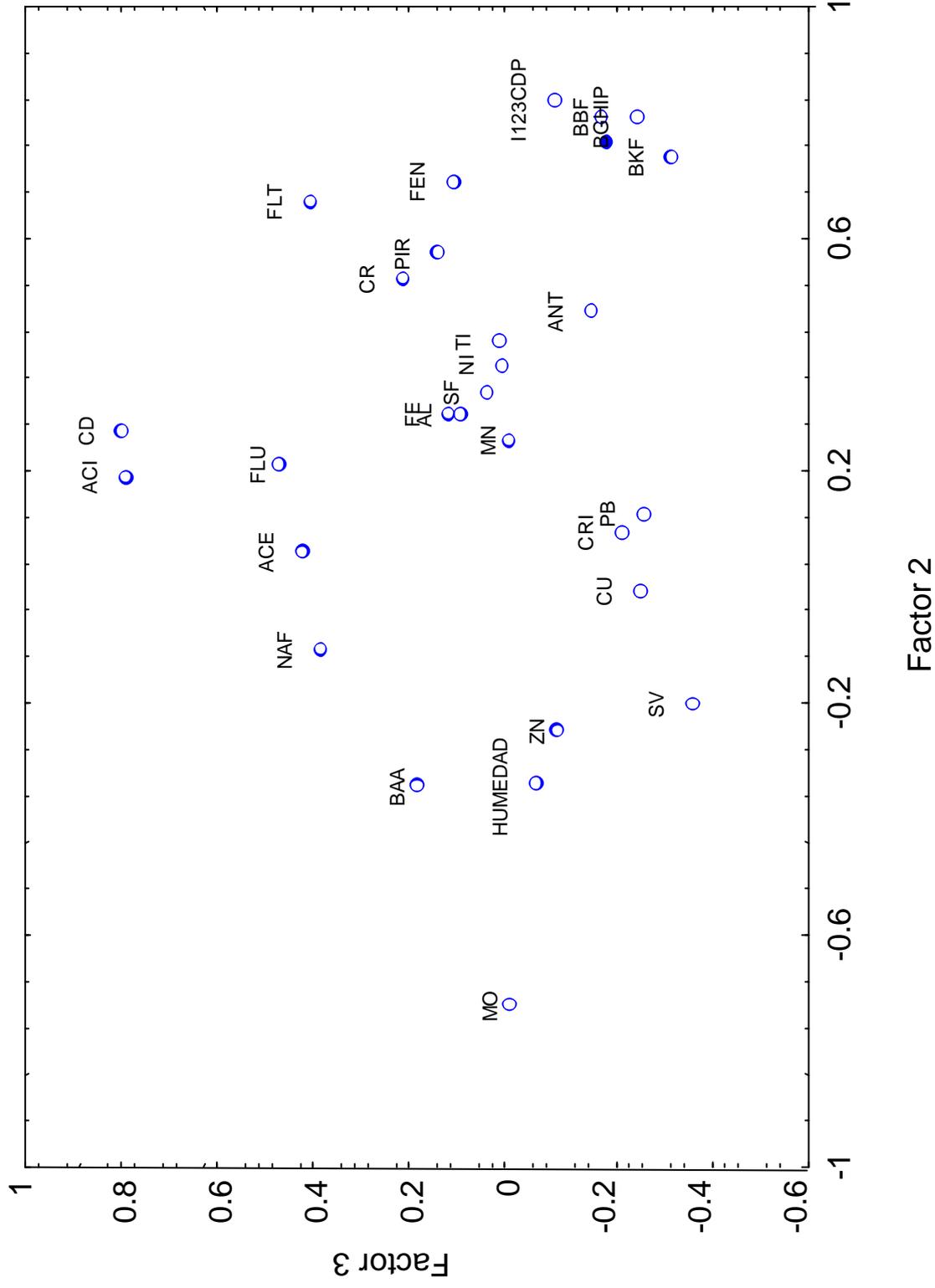


Figura 3.72 (a). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los todos secundarios

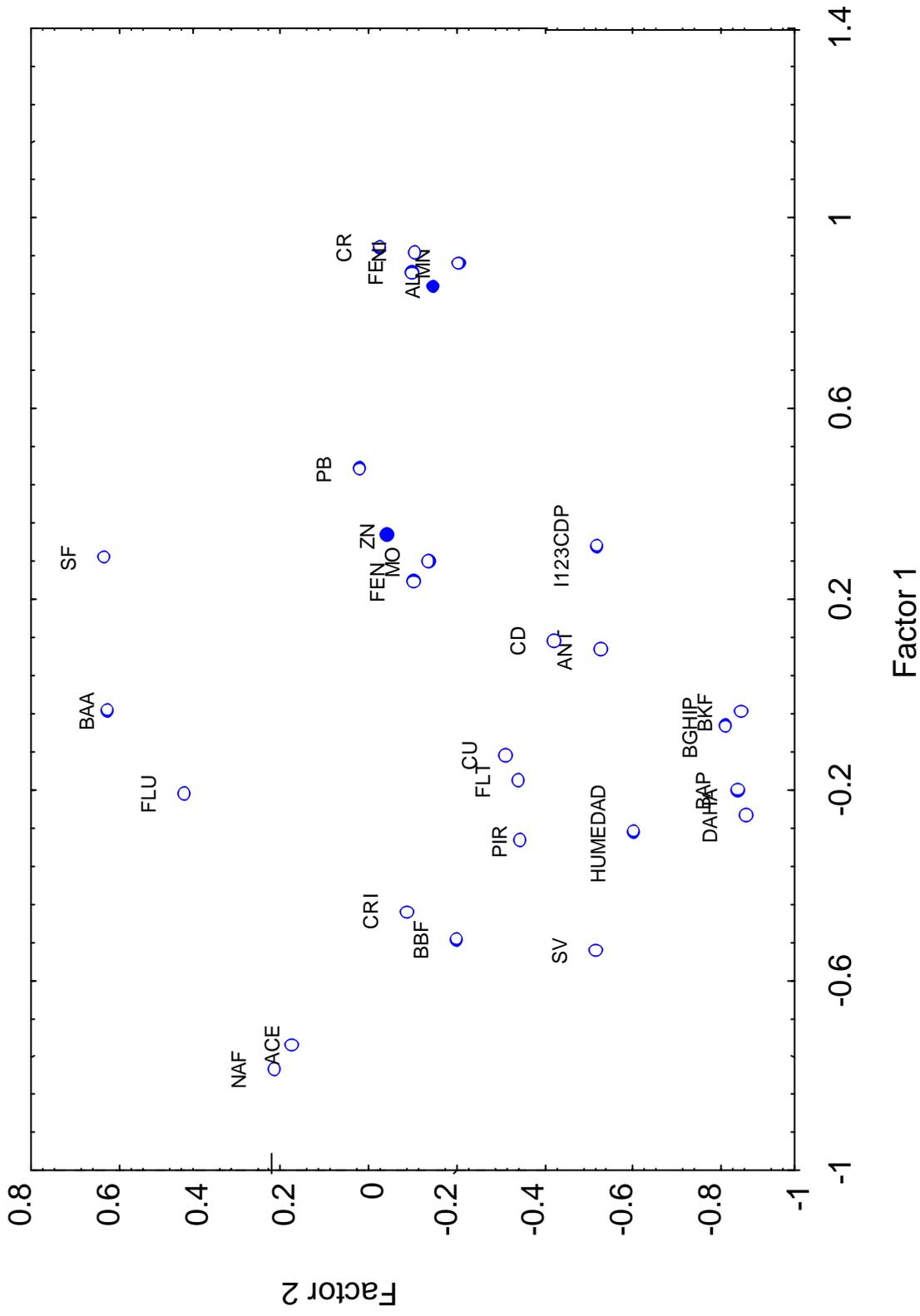


Figura 3.72 (b). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos secundarios

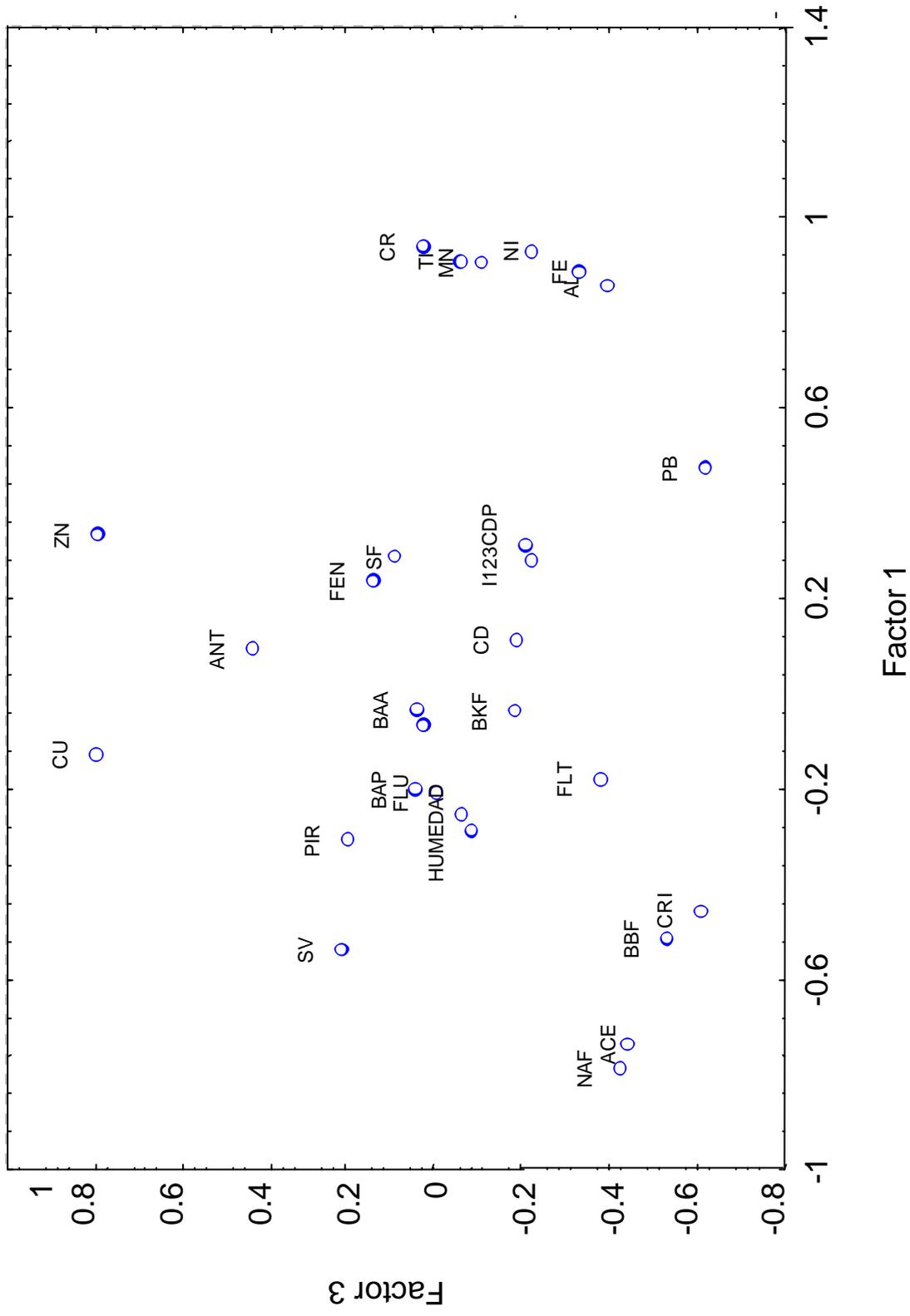


Figura 3.72 (c). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos secundarios

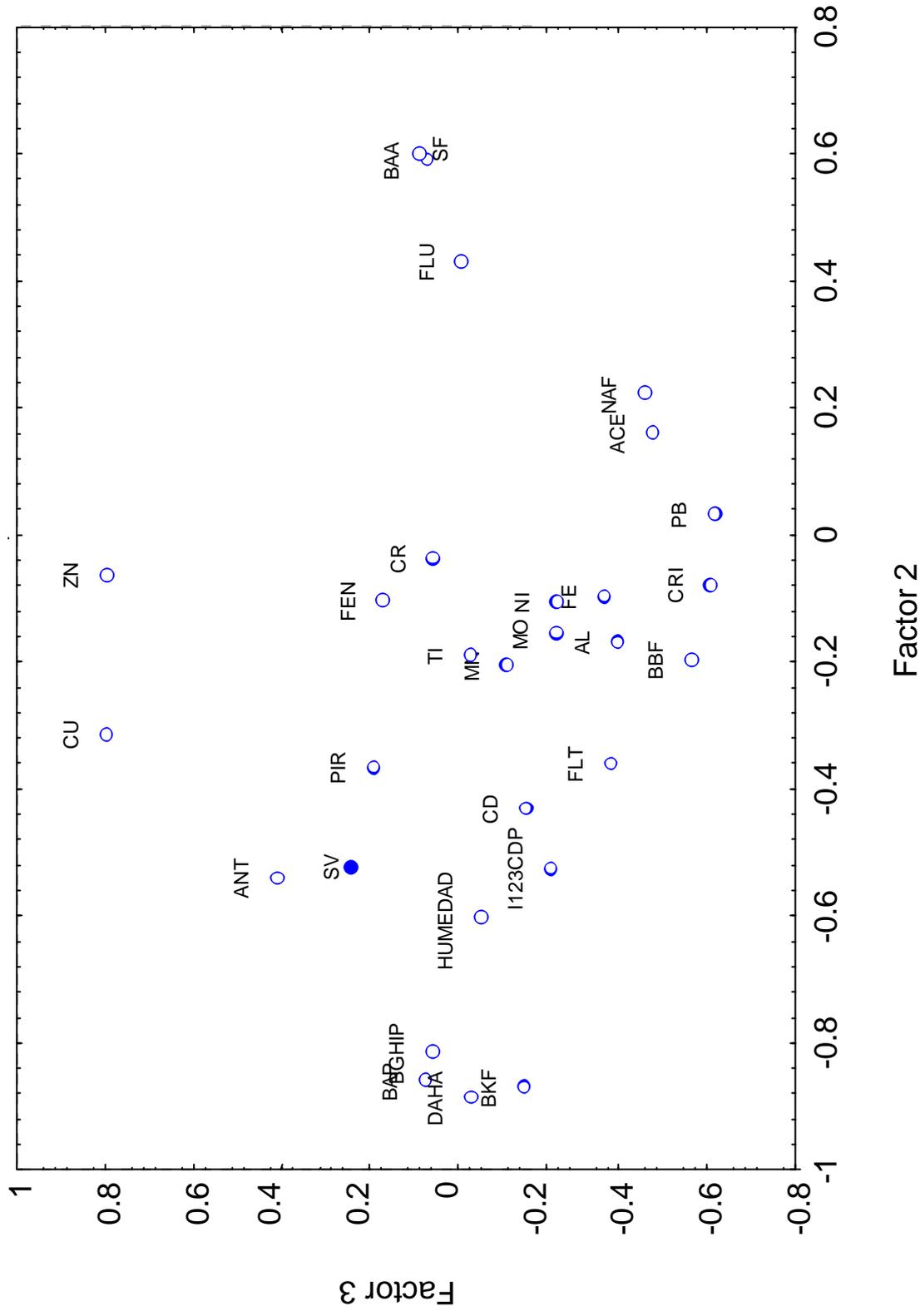


Figura 3.73 (a). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos digeridos

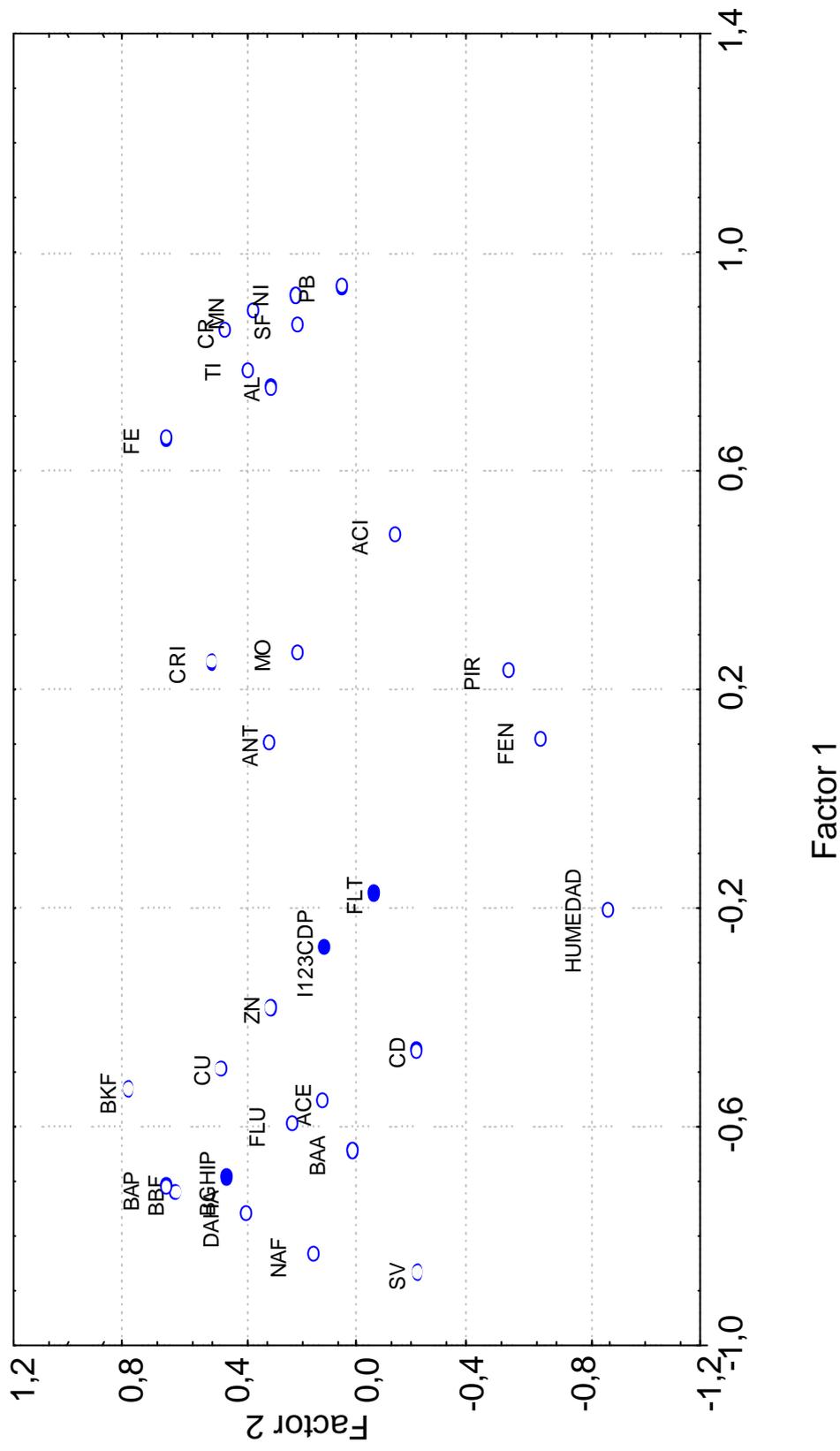


Figura 3.73 (b). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos digeridos

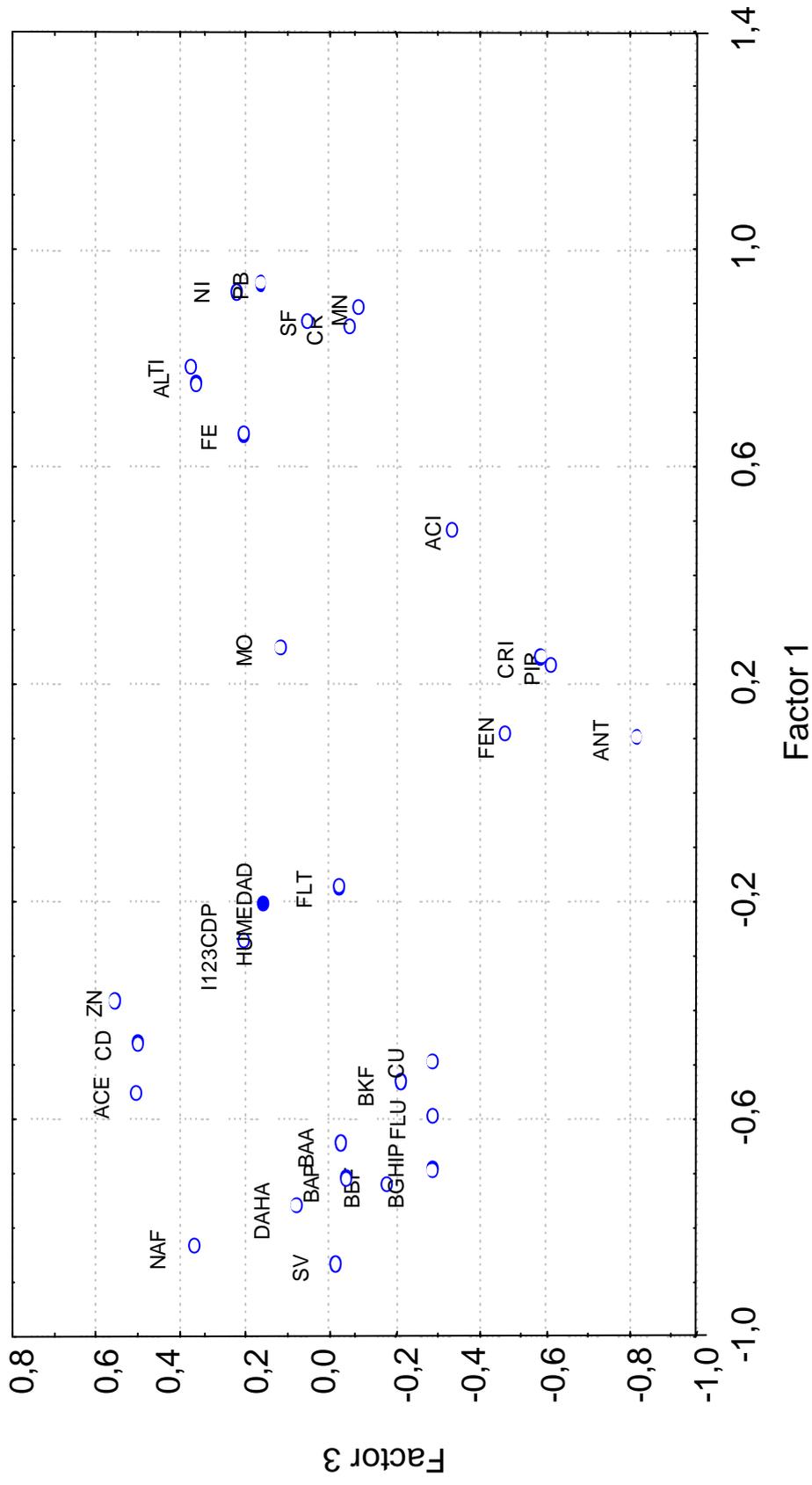


Figura 3.73 (c). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos digeridos

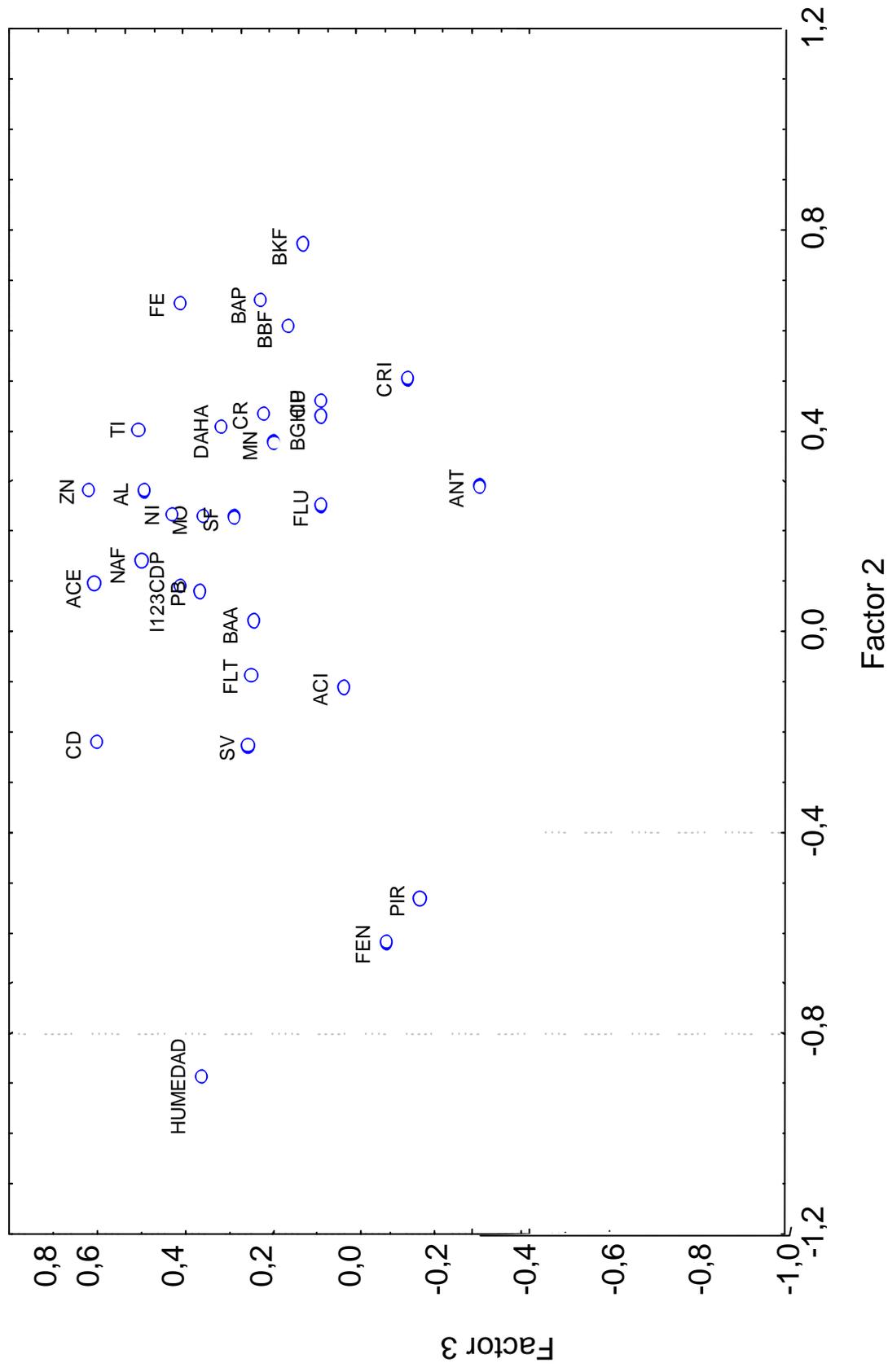


Figura 3.74 (a). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos de la depuradora de Jerez de la Frontera

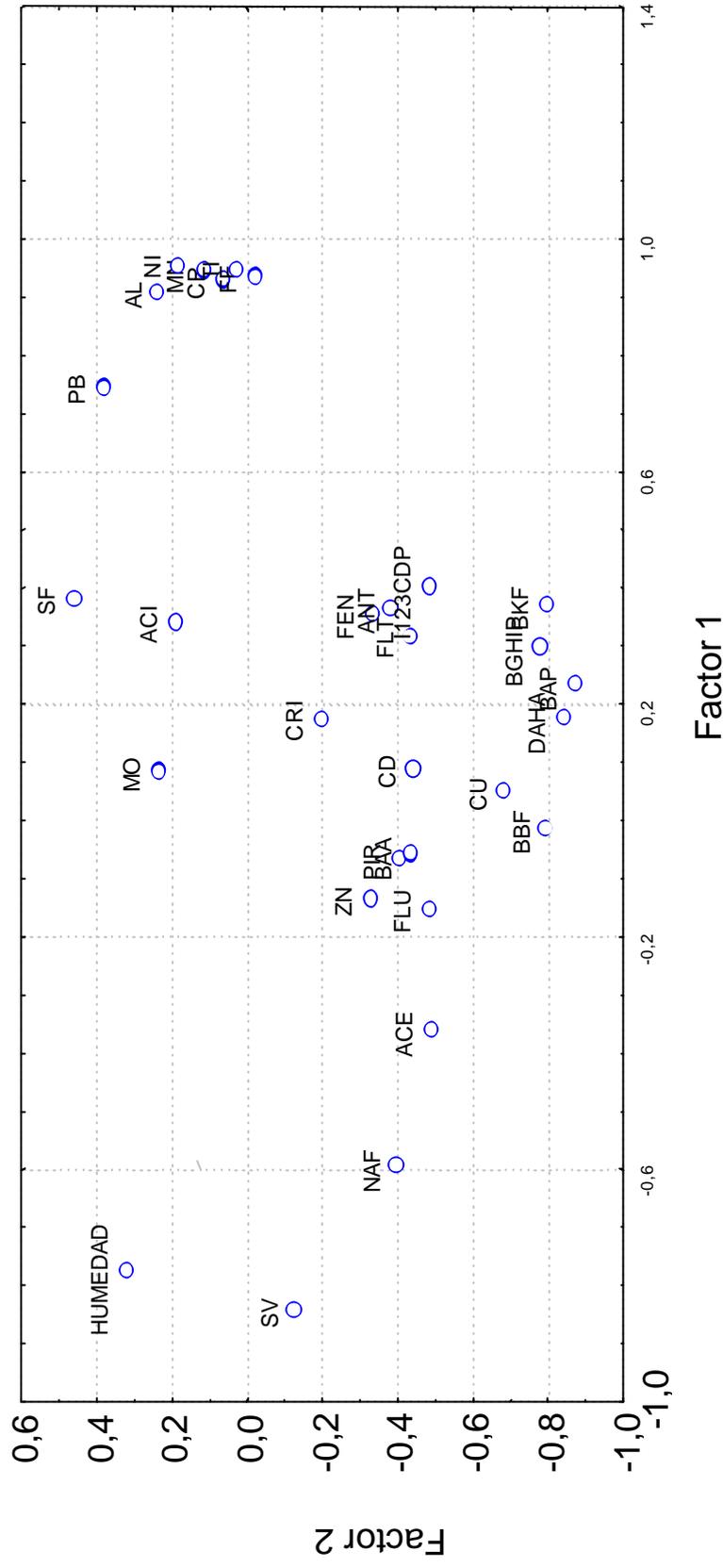
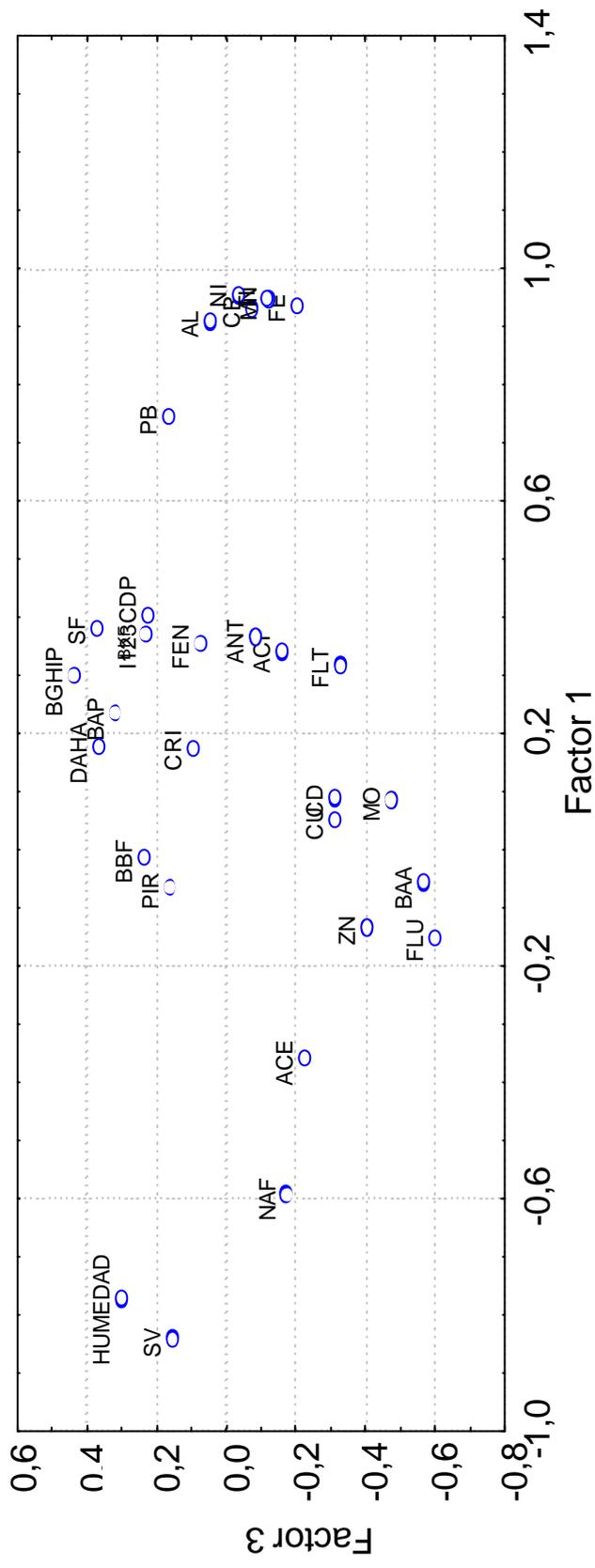


Figura 3.74 (b). Mapas de distribución de los parámetros analizados en los lodos de la depuradora de Jerez de la Frontera



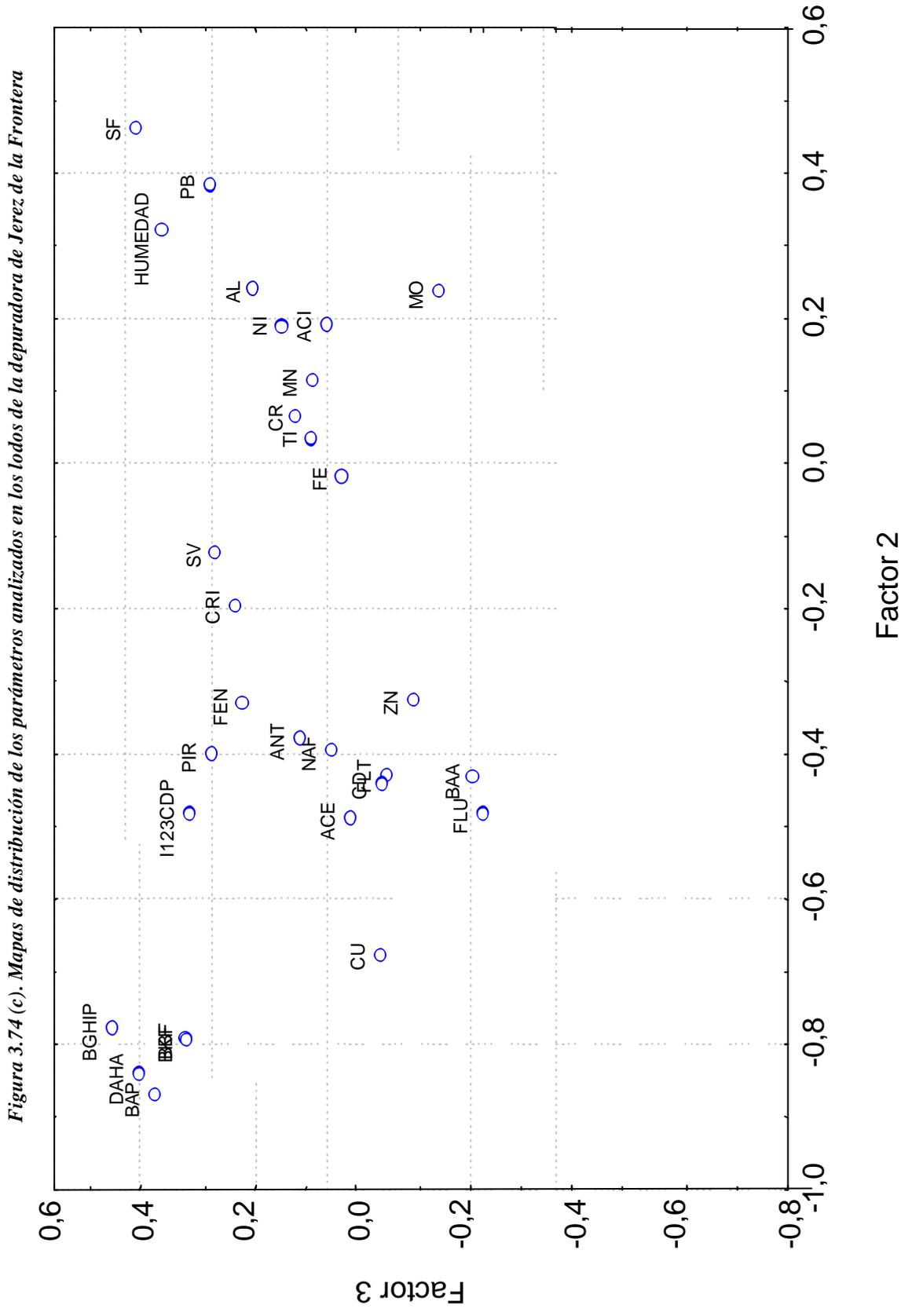


Figura 3.75. Análisis clúster para los lodos primarios

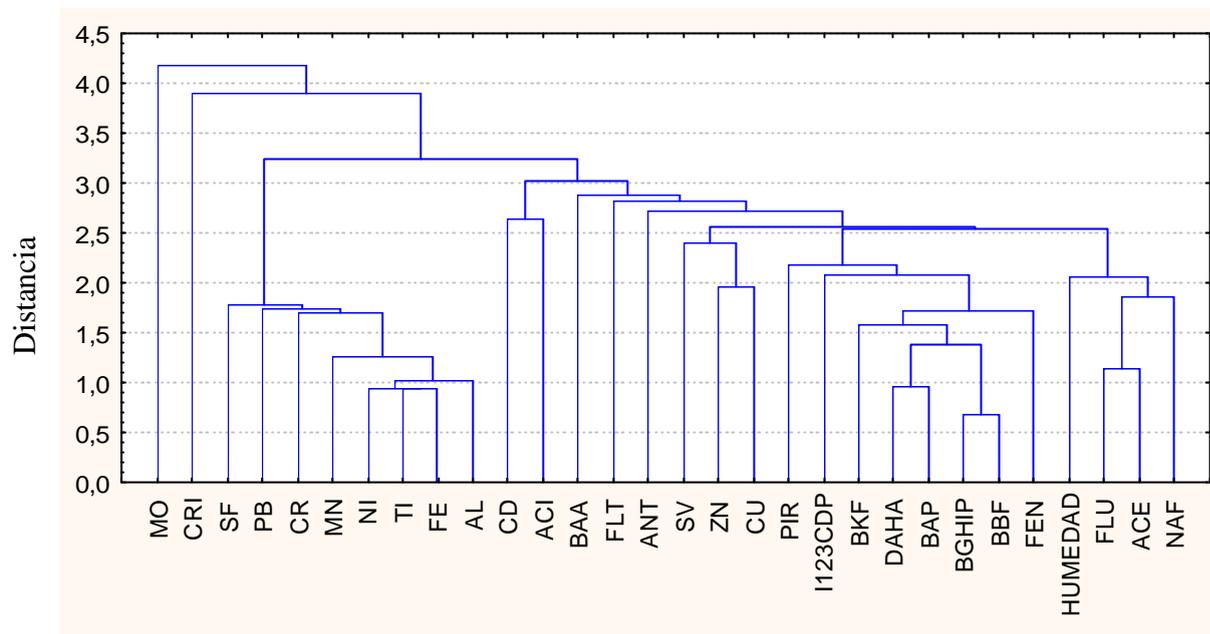


Figura 3.76. Análisis clúster para los lodos secundarios

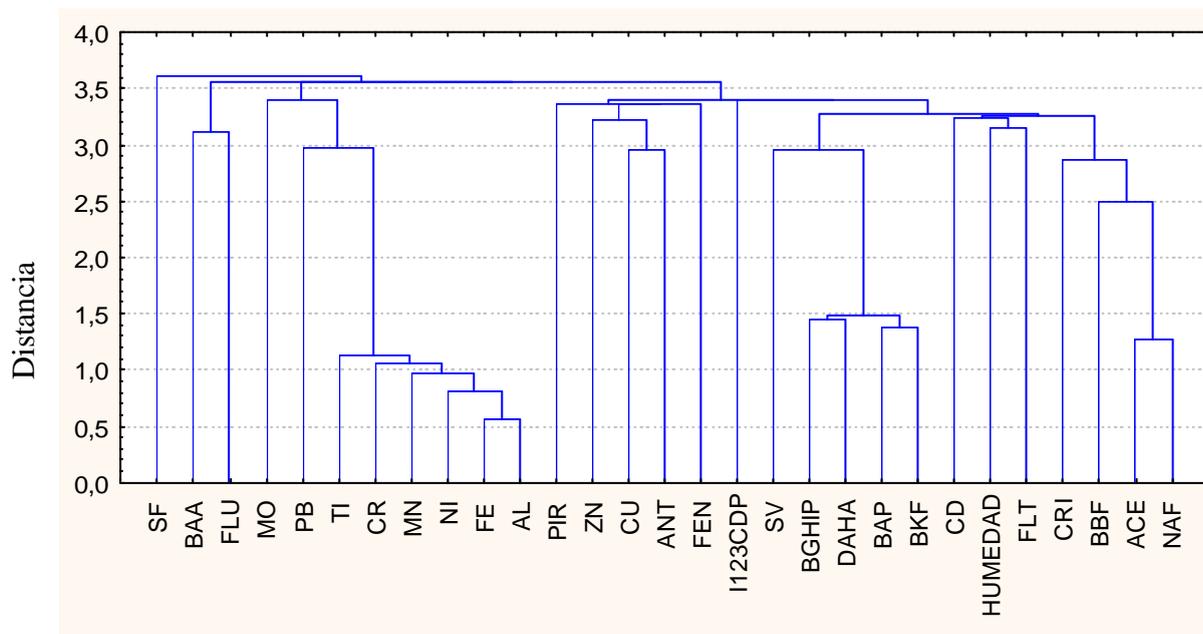


Figura 3.77. Análisis clúster para los lodos digeridos

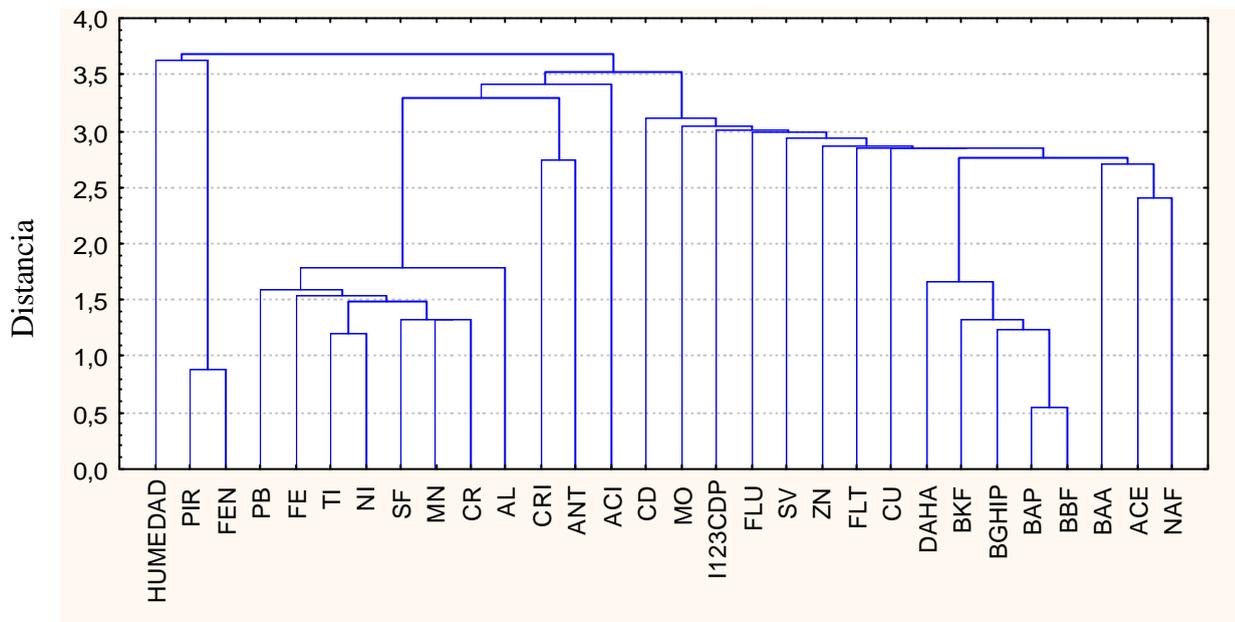
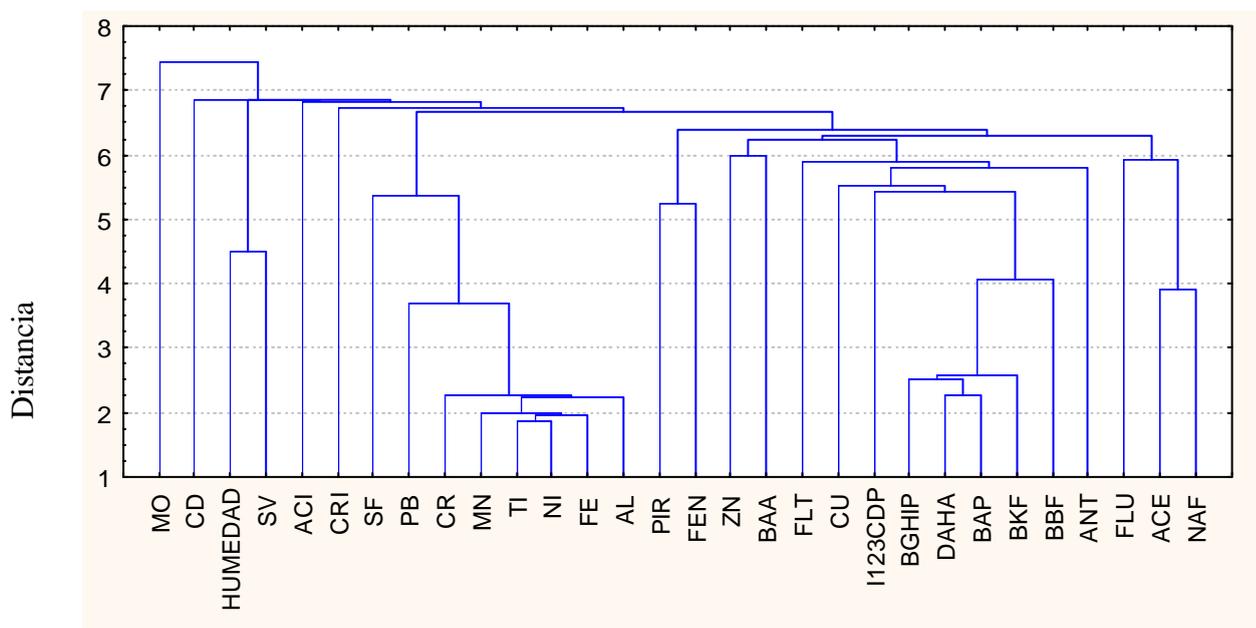


Figura 3.78. Análisis clúster para los lodos de la depuradora de Jerez de la Frontera



5. BIBLIOGRAFÍA

1. PÉREZ, S.; FARRÉ, M.; GARCÍA, M.J. and BARCELÓ, D.; Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge and their contribution to its toxicity in the ToxAlert® 100 bioassay. *Chemosphere*, 2001, **45**, 705.
2. MOREDA, J.M.; ARRANZ, A.; FDEZ DE BETOÑO, S.; CID, A. and ARRANZ, J.F.; Chromatographic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *The Science of the Total Environment*, 1998, **220**, 33.
3. VU-DUC, T.; HUYNH, C.K. and BOITEUX, P.; Performance of a chromatographic procedure used in the certification of reference material for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge. *Mikrochimica Acta*, 1995, **120**, 271.
4. MANOLI, E. and SAMARA, C.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste waters and sewage sludge: extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection. *Chromatographia*, 1996, **43**, 135.
5. MIEGE, C.; DUGAY, J. and HENNION, M.C.; Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, **995**, 87.
6. LAZZARI, L.; SPERNI, L.; BERTIN, P. and PAVONI, B.; Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutants concentrations during sewage sludge composting processes. *Chemosphere*, 2000, **41**, 427.
7. HOPKE, P.; An introduction to multivariate analysis of environmental data. *Analytical Aspects of Environmental Chemistry*, 1983, 219.
8. KNUDSON, E.; DUEWER, D.; CHRISTIAN, G. and LARSON, T.; Application of factor analysis to the study of rain chemistry in the Puget Sound region. *Chemometrics: Theory and Application*, 1977, 80.

9. PARDO, R.; BARRADO, E.; PÉREZ, L. and VEGA, M.; Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river. *Wat. Res.*, 1990, **24**(3), 373.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La complejidad en cuanto a la composición de los lodos de depuradoras de aguas residuales, formados fundamentalmente por materia orgánica diversa, ha requerido en este trabajo, una estrategia particular en la metodología de extracción y determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, elaborándose un protocolo de extracción y determinación de las muestras acorde con las necesidades de las mismas.

2. Se optimizó la metodología analítica consistente en una extracción del lodo mediante radiación microondas con n-hexano/acetona (1:1), preconcentración y cambio del disolvente del extracto por acetonitrilo, y posterior análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución con detectores ultravioleta de fila de diodos y fluorescencia.

3. La extracción de los PAHs mediante radiación microondas mejora los tiempos de tratamiento de las muestras y permite una óptima reproducción de las condiciones operativas. Los resultados obtenidos en las recuperaciones de los hidrocarburos aromáticos policíclicos son comparables a los obtenidos mediante los métodos clásicos de extracción.

4. No se considera necesario realizar el procedimiento de *clean-up* de los extractos debido a que no se consiguen mejoras en los cromatogramas obteniéndose, incluso, recuperaciones más bajas debido a una mayor manipulación de las muestras.

5. La validación del método propuesto para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de depuradoras de aguas residuales, se realizó mediante el empleo del material de referencia CRM 088 del Buró Comunitario de Referencia obteniéndose una buena concordancia de los resultados.

6. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos más abundantes en los lodos analizados son el pireno, el naftaleno, el benzo[g,h,i]perileno y el fenantreno. Estos compuestos coinciden con los obtenidos por otros autores que analizaron lodos digeridos y compostados.

7. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos presentan sus concentraciones más elevadas en los meses de verano y las más bajas en los de invierno. Esta tendencia se aprecia en los lodos primarios, ya que en los secundarios, digeridos y compostados la concentración de éstos se mantiene más homogénea.

8. La concentración de PAHs es mayor en lodos compostados y digeridos, seguida de primarios. En los lodos secundarios es donde se suelen encontrar las menores concentraciones de estos compuestos.

9. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los metales no presentan, en general, una evolución temporal ni una distribución a lo largo del proceso de depuración, semejante. Esto se puede deber a fuentes distintas de procedencia para los hidrocarburos y los metales.

10. El análisis de correlación, factorial y clúster ratifica que no hay una correlación entre los hidrocarburos y metales. Sin embargo, si se observan buenas correlaciones, por una parte, entre los hidrocarburos aromáticos policíclicos de mayor peso molecular, y por otra, entre los metales pesados.

11. Atendiendo al 3º Borrador de Directiva Europea, modificación de la Directiva 86/278/CEE, que establece el valor límite de concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos que se van a aplicar a suelos, en 6000 ng/g de materia seca, sólo se supera dicho límite en los lodos primarios muestreados en el mes de junio de 2002. Sin embargo, estos lodos no son los que se van a aplicar directamente al suelo, por lo que no se incumplen los valores máximos de concentraciones de PAHs propuestos en la Directiva anteriormente mencionada.

12. No se sobrepasan las concentraciones máximas de PAHs admitidas por la legislación de Estados Unidos que sitúan en 1000 ng/g de benzo[a]pireno y en un máximo de 4600 ng/g de la suma de los hidrocarburos benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno.