



## ORIGEN, COMPORTAMIENTO Y DESTINO DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL ECOSISTEMA AGRÍCOLA

C. Sablayrolles<sup>1,2</sup> and M. Montréjaud-Vignoles<sup>1,2</sup>

1- *Université de Toulouse; INP; LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle); ENSIACET,*

*4 Allées Emile Monso, F-31029 Toulouse, France*

2- *INRA; LCA (Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle); F-31029 Toulouse*

### Contexto y objetivos

El tratamiento biológico de los residuos orgánicos es percibido como una opción de la gestión de residuos que suena a medioambiental ya que confía en procesos "naturales". Sin embargo, los beneficios medioambientales y las desventajas potenciales del retorno de la materia orgánica exógena al suelo son difíciles de evaluar.

El uso de lodos de depuradora en tierras agrícolas está controlada bajo la Directiva 86/278/EEC. El Documento de Trabajo de la Comisión Europea sobre lodos (*CEC, 2000*) estandarizará los límites de los niveles de compuestos con trazas orgánicas en los lodos de depuradora. Estos compuestos orgánicos son Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs), Bifenilos Policlorados (PCBs), Fatalatos, NonilFenol Etoxilatos (NPEs), Sulfonatos LaurilAlquilBenceno (LAS). En Europa, la producción anual de lodo de plantas depuradoras de aguas residuales está en torno a 9.000.000 toneladas de materia seca y un 40% de estas son recicladas en agricultura, lo que significa 3.600.000 toneladas de materia seca en cuestión por esta Legislación.

Se ha realizado una revisión del destino medioambiental de los contaminantes de lodos orgánicos cuando son aplicados en terrenos agrícolas para apreciar el impacto potencial de estos Compuestos Orgánicos Traza en la salud humana.

### Presentación de los compuestos orgánicos traza

Para comenzar, los PAHs han sido descritos como compuestos ubicuos en el entorno. Están considerados como contaminantes orgánicos persistentes. Los PAHs son lipofílicos y volátiles. Las emisiones de PAHs resultaron la mayoría de la combustión incompleta de materiales orgánicos y combustibles fósiles. Se sabe que son carcinógenos.

Los PCBs son también considerados como contaminantes orgánicos persistentes. Los PCBs son muy lipofílicos y semi-volátiles, existiendo en fase gas y asociados a partículas en la atmósfera. Debido a su estabilidad química y térmica, los PCBs fueron usados principalmente en transformadores y condensadores como fluido hidráulico. Fueron prohibidos en los setenta debido a su toxicidad pero todavía están presentes en el medio ambiente. Se dice que provocan cáncer.

La tercera familia se refiere a los ésteres fatalatos. Di-etil-hexil-fatalato (DEHP) es el más presente. Son ampliamente utilizados como aditivos en la industria plástica. Podrían causar efectos endocrinos.

Los Etoxilatos nonilfenoles (NPE) son un grupo de surfactantes no iónicos. Se estudiaron tres compuestos: n-nonilfenol (NP), nonilfenol monoetoxilato (NP1EO) y nonilfenol dietoxilato (NP2EO). Son usados como emulsores. Como se refiere a la toxicidad, los NPE son conocidos por mimetizar el efecto del oestradiol.

Laurel alquilbenceno sulfonatos (LAS) son un grupo de surfactantes aniónicos caracterizados por un grupo hidrofílico y uno hidrofóbico. Fueron sumados los congéneres de diez a trece carbonos. Los LAS son ampliamente usados como surfactantes aniónicos en limpiadores y detergentes.

Los niveles de estos compuestos orgánicos son regulados en lodos y en compost por estados individuales miembros de la Unión Europea.

### **Datos disponibles: dos tipos de datos numéricos**

Se pueden encontrar dos tipos de datos numéricos de los compuestos traza orgánicos absorbidos por la planta. El más frecuente se refiere a la concentración en las planta cultivada o en diferentes órganos de esta planta. Sin embargo, casi nunca es posible calcular los flujos con los datos aportados en publicaciones. No siempre son facilitadas las concentraciones iniciales en subproductos esparcidos, ni las concentraciones iniciales en el suelo, ni las producciones de la planta. Así, esta concentración es un dato difícil de utilizar, ya que no es posible una comparación entre los datos de concentración porque los resultados son dependientes para condiciones experimentales.

El segundo tipo de datos se refiere al factor de bioconcentración (BF) en la planta. Este factor es la relación entre la concentración en la planta y la concentración inicial en la mezcla suelo-residuo. También en este caso no siempre se aportan la concentración inicial en suelo y residuo ni la producción de la planta. Así, el cálculo de los flujos no es posible para cada publicación. La ventaja de BF es que la comparación de datos es posible desde que están libres de varios parámetros influyentes como la dosis de aplicación de subproductos y la concentración inicial en el suelo enmendado.

Han sido identificadas cien publicaciones. Cuarenta y cinco publicaciones han sido analizadas y trece han sido seleccionadas como referencias prioritarias. De hecho, un montón de publicaciones dan resultados cualitativos muy interesantes, pero no hay datos o en los resultados cuantitativos los datos no están suficientemente explicados y sin un protocolo detallado. De hecho, estas publicaciones no fueron consideradas apropiadas. Y necesitamos datos absolutamente numéricos para proceder a una evaluación medioambiental y sanitaria. El subproducto usado es en su mayoría lodo de depuradora. Sólo encontramos dos publicaciones con compost. Y los autores han seguido los niveles de PAHs y PCBs en el sistema lodo-suelo-planta.

### **Degradación de trazas orgánicas en suelo**

Se notó una persistencia de PAHs pesados (peso molecular superior a 254 g/mol) tras la aplicación (*Wild et al., 1991*) (*Diercxsens et al., 1987*). Los PAHs pueden tener una fuerte afinidad por la materia orgánica del suelo (*Kacher et al., 2002*) (*Eun-Jung et al., 2003*). Además, el suministro de PAHs por la aplicación en suelos es baja comparada con los suministros atmosféricos (*Wild et al., 1994*). Por otra parte, tras 10 años de aplicación al terreno de lodo, la concentración de PAHs en el suelo tratado es superior a la concentración de PAHs en el suelo control (*Shuttleworth et al., 1995*).

La persistencia en PCBs en suelos se incrementa con el número de átomos de cloro (*Fries et al., 1981*). La monitorización de PCBs en suelo enmendado con lodos de depuradora mostró que los PCBs no son degradados tras un año (*Marcomini et al., 1989*). Además, no hay lixiviación de PCBs en el suelo. Los PCBs son adsorbidos en la materia orgánica del suelo. Cuanto más pesado es el PCB más se adsorbe (*Strek et al., 1982*).

Los fatalatos son más rápidamente degradados en condiciones aerobias que en condiciones anaerobias (*Petersen et al., 2003*). Se ha observado un 50% de la degradación de DEHP aportado por el lodo tras tres años. Este comportamiento está explicado por sus propiedades: este no es soluble en agua y tiene una gran afinidad con la materia orgánica (*Diercxsens et al., 1987*) (*Kirchmann et al., 1991*).

En condiciones anaerobias, los etoxilatos nonilfenoles son degradados en NP. Y entonces el NP es degradado en dióxido de carbono y agua bajo condiciones aerobias (*La Guardia et al., 2001*) (*Hesselsoe et al., 2001*). Además, Mougín y Cravedi (2004) han mostrado que la degradación de NP en el suelo fue más lenta cuando se adicionó lodo. El NP desaparecería casi completamente 3 meses después de ser esparcido (*Diercxsens et al., 1987*). La fuente más importante de LAS en suelo es el uso de lodo y compost como fertilizantes. Los LAS son bien degradados en condiciones aerobias, mientras que en condiciones anaerobias lo son menos (*Gron et al., 2001*) (*Jensen, 1999*). Según Gron *et al.*, (2001), una transferencia débil de LAS por las raíces y las hojas ha sido observada sin prueba de translocación.

### **Captación de trazas orgánicas por plantas**

Se ha observado una acumulación de PAHs pesados en la piel de la zanahoria (*Sablaylorles et al., 2004*) (*Sablaylorles et al., 2007*). Esta observación está confirmada por el modelo de Duarte-Davidson y Jones el cual está basado en las propiedades físico-químicas de los PAHs (*Duarte-Davidson & Jones, 1996*). Los PAHs están disponibles para adsorber en la raíz pero tienen un potencial de translocación muy débil. Sólo los PAHs con un bajo peso molecular están capacitados para adsorberse en las partes foliares de la planta (*Sablaylorles et al., 2004*) (*Sablaylorles et al., 2007*). El camino siguiente es una adsorción atmosférica (*Kampe, 1989*).

La captación de PCB por la patata es observado principalmente en la piel y de forma general en plantas ricas en lípidos (*Sablaylorles, 2004*) (*Wild & Jones, 1991*) (*O'Connor et al., 1990*). Es interesante saber, por ejemplo, que pelar una zanahoria quita el 95% de PCBs transferidos. La piel se comporta como una barrera restringiendo la penetración de PCBs en el medio de las plantas. Sin embargo, cuanto menos clorado esté el PCB, se produce una mayor transferencia (*O'Connor et al., 1990*).

El DEHP ha sido encontrado en piel, raíces y hojas de plantas (*Aranda et al., 1989*) (*Gron et al., 2001*) (*Sablaylorles et al., 2003*) (*Sablaylorles, 2004*). Puede ser debido a una captación suelo-planta o a una deposición atmosférica en las hojas. Efectivamente, no hay correlación entre el DEHP presente en la planta y el DEHP en la mezcla suelo-subproducto (*Gron et al., 2001*) (*Sablaylorles et al., 2003*) (*Sablaylorles, 2004*).

Parece que el NPE puede ser transferido a través de las plantas; sin embargo, se observaron cantidades muy débiles en cebada (*Kirchmann et al., 1991*), zanahoria (*Laternus et al., 1999*) (*Mougín & Cravedi, 2004*) y tomate (*Sablaylorles et al., 2003*). El NP puede ser absorbido por raíces y transportado hacia las partes superiores como metabolito hidrofílico (*Pryor et al., 2002*).

## Conclusiones

Esta revisión mostró la complejidad de la transferencia de los compuestos traza orgánicos en suelo – subproducto – sistema de la planta. De hecho, los porcentajes de transferencia pueden variar de un caso a otro. Esto puede ser explicado por el número de parámetros de influencia, como el tipo de suelo, el tipo de subproducto, la tasa de aplicación, el tipo de planta. Esta complejidad no nos permite elegir un único valor de porcentaje de transferencia para cada compuesto. Lo que podemos hacer es dar un valor medio según el tipo de planta cultivada en el suelo enmendado. Consecuentemente, tiene que realizarse un importante trabajo de investigación en este campo de los compuestos traza orgánicos captados por las plantas.

## Referencias

- [1] CEC, 2000, Working Document on Sludge. Third Draft, Brussels 27 april 2000, DG. Environment, 18 pp.
- [2] KACHER, T., *et al.*, 2002. Chemosphere 21:117-131.
- [3] EUN-JUNG, K., *et al.*, 2003. The Sciences of Total Environment 311:177-189.
- [4] DIERCXSENS, P. and TARRADELLAS, J. 1987. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 28:143-159.
- [5] KAMPE, W. 1987. Korrespondenz Abwasser 34 (8):820-827.
- [6] WILD, S.R., and JONES, K.C. 1991. Chemosphere 23:243-251.
- [7] WILD, S.R., BERROW, M.L., and JONES, K. C. 1991. Environmental Pollution 72:141-157.
- [8] KIRCHMANN, H. and TENGSVED, A. 1991. Swedish Journal of Agricultural Research 21 (3):115-19.
- [9] NAKAJIMA, D., *et al.*, 1995. Chemosphere 30 (3):409-418.
- [10] KIPOPOULOU, A.M., *et al.*, 1999. Environmental Pollution 106:369-380.
- [11] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2004. WEF, Salt Lake City, USA, 22-25 February, session 15, 18 pages
- [12] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2006. Acta Horticulturae, 700, 10-16
- [13] DUARTE-DAVIDSON, R. and JONES, K.C. 1996. The Sciences of the Total Environment. 185: 59-70.
- [14] DIERCXSENS, P., *et al.*, 1987. Gaz, eaux, eaux usées 3 (67ème année):123-132.
- [15] KIRCHMANN, H. *et al.*, 1991. Swedish J. Agric. Res. 21:107-113.
- [16] PETERSEN, S.O. *et al.*, 2003. Soil and Tillage Research 72:139-152.
- [17] GRON, C. *et al.*, 2000. ACS Symposium Series 772:99-111.
- [18] ARANDA, J.M. *et al.*, 1989. J. Environ. Qual. 18:45-50.
- [19] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2005. Journal of chromatography A, 1072, 233-242
- [20] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2004. 4<sup>th</sup> IWA World Water Congress, Marrakech, Maroc, 19-24 septembre, 12 pages
- [21] FIGGE, K., and SCHOEBERL, P. 1989. Tenside, Surfactants, Detergents 26 (2):122-8.
- [22] LITZ, N. *et al.*, 1987. Ecotoxicology and Environmental Safety 14 (2):103-16.
- [23] JENSEN, J. 1999. The Sciences of the Total Environment 226: 93-111.
- [24] HESSELSON, M. *et al.*, 2001. Environ. Sci. Technol. 35:3695-3700.
- [25] MOUGIN, C., and CRAVEDI, J.P. 2004. Dossier de l'Environnement de l'INRA 25:85-90.
- [26] LATURNUS, F., and GRON, C. 1999. 5th International In-Situ and On-Site bioremediation Symposium, at San Diego.
- [27] FRIES, G.F., and MARROW, G.S. 1981. J. Agric. Food Chem. 29:757-759.
- [28] GAN, D.R., and BERTHOUEX, M. P. 1994. Water environment Research. 1994 66 (1):54-69.
- [29] XINHUI, B. *et al.*, 2002. Ecosystems and Environment 89:241-252.

- [30] MARCOMINI, A. *et al.*, 1989. J. Environ. Qual. 21 (1-2):251-262.
- [31] STREK, H.J., and WEBER, J.B. 1982. Environmental Pollution (Series A) 28 (4):291-312.
- [32] MOZA, P. *et al.*, 1979. J. Agro. Food. Chem. 27 (5):1120-1124.
- [33] IWATA, Y., and GUNTHER, F.A. 1976. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 4 (1):44-59.
- [34] PAHREN, H.R. *et al.*, 1979. Journal WPCF 51 (11):2588-2601.
- [35] BOBOVNIKOVA, TS. I. *et al.*, 1999. The Sc. of the Tot. Env. 246 (2000):51-60.
- [36] O'CONNOR, G.A. *et al.*, 1990. J. Environ. Qual. 19 (1):113-118.
- [37] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2007, CODIS International Congress, Solothurn, Switzerland, February 27-28.
- [38] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2003, European Biosolids and Organic Residuals Conference, Wakefield, UK, 24-26 November, 2(16), 9 pages
- [39] SABLAYROLLES, C. *et al.*, 2003, WEFTEC'03, Los Angeles, USA, 11-15 October, session 43, 17 pages
- [40] WEGMANN, M.A. *et al.*, 1987. Toxicological and Environmental Chemistry 14 (4):287-296.
- [41] YE, Q. *et al.*, 1992. Chemosphere 25 (7-10):1475-1479.
- [42] KÖMP, P., and LACHLAN, M.S. 2000. The Sc. of the Tot. Env. 250 (2000):63-71.
- [43] TARRADELLAS, J. and P. DIERCXSENS, 1983. Schweiz. Arch. Tierheilk., 125:598-605.

Compound group	Physico-chemical properties	Concentration range in sludge (mg kg <sup>-1</sup> )	Degradation	Leaching potential	Plant uptake	Transfer to animals
PAHs	Limited water solubility Volatile Lipophilic	1-10	Week to 10 years <b>[7]</b> Strongly adsorbed by soil organic matter <b>[2] [3]</b>	Low <b>[4]</b>	Light PAHs Foliar absorption <b>[5] [6] [7] [8] [9] [10]</b> Very poor root retention Heavy PAHs Root retention Low translocation <b>[11] [12] [13] [14]</b>	Possible but rapidly metabolized not accumulated
Phthalates	Generally lipophilic Hydrophobic Non-volatile	1-100	Rapid Half-life < 50 days <b>[4] [15] [16] [17] [18]</b>	Low	Root retention Translocation ? <b>[18] [19] [8] [20] [21]</b>	Generally limited
LAS	Amphiphilic	50-15000	Very rapid <b>[18] [22] [23] [24]</b>	Low	Minimal No translocation <b>[18].</b>	Minimal
NPE	Amphiphilic	100-3000	Rapid < 10 days <b>[8] [25] [26]</b>	Low	Minimal <b>[8] [5] [27] [20]</b> Root retention	Minimal
PCBs	Low water solubility Highly lipophilic Semi-volatile	1-20	Very persistent Half-life several years Strongly adsorbed by soil organic matter <b>[28] [29] [15] [30] [31]</b>	Low <b>[32]</b>	Root retention <b>[33-40]</b> Foliar absorption <b>[28] [36] [40] [41] [42]</b> Minimal root uptake and translocation <b>[29] [5] [34]</b>	Possible into milk/tissues via sludge ingestion <b>[43]</b>