

*Avaluació de la capacitat de segrest  
de carboni d'un sòl restaurat amb  
fangs de depuradora:  
Estabilitat de la matèria orgànica*

*Carmen Rosa Medina Carmona*

*Bellaterra, 2010*



*Avaluació de la capacitat de segrest de  
carboni d'un sòl restaurat amb fangs de  
depuradora:  
Estabilitat de la matèria orgànica*

*Memòria del projecte de final de carrera presentat per  
Carmen Rosa Medina Carmona*

*Llicenciatura de Ciències Ambientals*

*Director del projecte, Oriol Ortiz i Perpiñà  
Profesor Lector d'Edafologia*

*Departament de Biologia Animal, de Biologia Vegetal i d'Ecologia  
Unitat d'Ecologia*

*Universitat Autònoma de Barcelona  
Facultat de Ciències*

*Bellaterra, 2010*

*Al meu cel i a la meua terra Dani*  
*A mi madre i als meus pares catalans*

*...se convenció de que los seres humanos no nacen de una vez por todas  
el día en que sus madres los dan a luz,  
sino que la vida los obliga una y otra vez  
a darse a luz a sí mismos  
Gabriel García Márquez  
- El amor en los tiempos del cólera -*

*En lo que respecta a mí, sólo sé que los milagros existen*

*Walt Whitman*

## *Agraïments*

*En primer lloc vull donar-li les gràcies al meu tutor Oriol Ortiz perquè la seva ajuda i total disposició m'han facilitat molt la realització d'aquest projecte. No només per haver compartit amb mi el seus coneixements i experiència en el camp de la restauració dels sòls amb fangs de depuradora i el paper de la matèria orgànica, sinó també per la confiança i per donar-me tota la llibertat i deixar-me treballar al meu aire i ritme. També vull agrair a Josep Maria Alcañiz per donar-me la oportunitat de fer aquest projecte en el seu grup de investigació del CREAM.*

*Quiero agradecer a toda mi familia, tanto a la colombiana como a la catalana, por todo el cariño y ayuda que me dais, pero en especial a mi madre i a mi esposo. A mi madre por su amor, su entrega, grandes esfuerzos y por soñar con mis sueños, por enseñarme los valores como el trabajo honesto y la perseverancia, mami, este trabajo es uno de los últimos pasos para ser una profesional como tú siempre lo has querido. A Dani por ser mi todo.*

*Vull agrair a Ester, a Idoia i a Marta per la seva amistat, per la seva ajuda i els ànims que m'han donat quan tanta falta en feien i, com no, per tots aquells moments de riure histèric que ens ajudaven a alliberar tensió.*

*También quiero agradecer muy especialmente a mis profesores del Gidelca que sembraron en mí la fascinación por la ciencia.*

# ÍNDEX

Agraïments	5
Índex	6
Índex de taules	8
Índex de figures	9
<b>1. Introducció</b>	<b>10</b>
1.1. La restauració d'activitats extractives	10
1.2. Utilització de fangs en el procés de restauració de pedreres	11
1.3. Característiques generals dels fangs de depuradora	12
1.3.1. Obtenció, tractament i composició dels fangs	12
1.3.2. Utilització dels fangs i la seva problemàtica	17
1.4. Implicacions dels sòls calcaris en la restauració amb fangs	18
1.5. Marc legal	19
1.5.1. Restauració d'activitats extractives	19
1.5.2. Utilització de fangs de depuradora en la restauració	19
1.6. La matèria orgànica del sòl	20
1.7. Estabilitat de la matèria orgànica i el segrest de carboni al sòl	22
1.8. Mecanismes d'estabilització de la matèria orgànica al sòl	24
1.8.1. Estabilització química	26
1.8.2. Estabilització bioquímica	31
1.8.3. Estabilització o protecció física	35
1.9. Saturació de carboni i el models de la dinàmica de la matèria orgànica del sòl	36
1.10. La matèria orgànica i els fangs de depuradora	37
<b>2. Objectius</b>	<b>40</b>
2.1. Objectiu general	40
2.2. Objectius específics	40
<b>3. Descripció de la zona d'estudi</b>	<b>41</b>
<b>4. Metodologia</b>	<b>42</b>
4.1. Disseny experimental	42
4.2. Caracterització del sòl i fangs utilitzats per a la restauració	43
4.3. Caracterització i anàlisi dels sòls restaurats	44
4.4. Determinació del contingut de Carboni orgànic oxidable total ( $C_{org\ total}$ )	45
4.5. Determinació del contingut de Carboni no hidrolitzable (CNH)	45
4.6. Carboni extractable amb sulfat de potassi (C-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	45
4.7. Carboni extractable amb cloroform (C-CHCl <sub>3</sub> )	46
4.8. Activitat Respiratòria Potencial (ARP)	46
4.9. Coeficient de Mineralització del Carboni (CMC)	46
4.10. Quocient metabòlic microbià (qCO <sub>2</sub> )	46

4.11. Paràmetres del model de mineralització de la MOS: Taxa de mineralització (k) i temps mitjà de residència (TMR)	47
<b>5. Resultats</b>	48
5.1. Carboni orgànic oxidable total (C <sub>org total</sub> )	48
5.2. Carboni no hidrolitzable (CNH)	49
5.3. Carboni extractable amb sulfat de potassi (C-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	50
5.4. Carboni extractable amb cloroform (C-CHCl <sub>3</sub> )	50
5.5. Activitat Respiratòria Potencial (ARP)	50
5.6. Coeficient de Mineralització del Carboni (CMC)	51
5.7. Quocient metabòlic microbià (qCO <sub>2</sub> )	51
5.8. Paràmetres del model de mineralització de la MOS: Taxa de mineralització (k) i temps mitjà de residència (TMR)	51
<b>6. Discussió</b>	52
<b>7. Conclusions</b>	57
<b>8. Referències</b>	58
<b>9. Acrònims</b>	64
<b>10. Annexos</b>	65
10.1. Taules amb informació referent a les característiques dels fangs de depuradora	65
10.2. Normatives autonòmiques i estatals en matèria de gestió i de control de la restauració de sòls degradats per les activitats extractives	66
10.3. Procediments dels mètodes analítics utilitzats per a la caracterització dels sòls restaurats amb fangs de depuradora	67
10.3.1. Oxidació via humida	67
10.3.2. Hidròlisi àcida	67
10.3.3. Fumigació i extracció	68
10.3.4. Oxidació via humida segons Vance <i>et al.</i> (1987)	68
10.3.5. Incubació i captació del CO <sub>2</sub> amb NaOH	69
10.4. Document del tercer Draft de la Directiva comunitària sobre la utilització de fangs de depuradora en la restauració de sòls.	70
10.5. Pressupost del projecte	89

## Índex de taules

<b>Taula 4.1.</b> <i>Paràmetres químics i físics dels sòls i fangs utilitzats en la restauració</i> .....	43
<b>Taula 4.2.</b> <i>Paràmetres químics i biològics en que s'ha fonamentat l'estudi de la capacitat de segrest de carboni i la qualitat de MO del sòl restaurat amb fangs de depuradora amb les seves unitats i els mètodes analítics utilitzats</i> .....	44
<b>Taula 5.1.</b> <i>Resultats dels paràmetres químics i biològics analitzats a les mostres de l'any 1992 en funció de la dosi de fangs aplicades amb els seus respectives errors expresats com la seva desviació estàndar i els valors de significança estadística obtinguts mitjançant un anàlisi de variància</i> .....	48
<b>Taula 5.2.</b> <i>Resultats dels paràmetres químics i biològics analitzats a les mostres de l'any 2009 en funció de la dosi de fangs aplicades amb els seus respectives errors expresats com la seva desviació estàndar i els valors de significancia estadística obtinguts mitjançant un anàlisi de variància</i> .....	49
<b>Taula 10.1.</b> <i>Composició mitjana, valor màxim, valor mínim i desviació estàndard d'una mostra àmplia dels fangs aeròbics i anaeròbics urbans produïts a Catalunya</i> .....	65
<b>Taula 10.2.</b> <i>Contingut mitjà (interval de confiança) de metalls pesants en fangs d'EDAR anaeròbics i aeròbics de Catalunya expressats en mg kg-1, i comparació amb els valors límit establerts en l'esborrany del document de treball sobre fangs elaborat per la UE</i> .....	65



## Índex de figures

<b>Figura 1.1.</b> <i>Etapes d'una EDAR amb procés biològic que disposa de tractament de digestió anaeròbica i compostatge de fangs.</i> .....	13
<b>Figura 1.2.</b> <i>Tractament i les diferents vies de gestió dels fangs d'una EDAR. Adaptat de Bonmatí et al.,2009.</i> .....	16
<b>Figura 1.3.</b> <i>Principals mecanismes d'estabilització de la MOS. Font: Six et al., 2002.</i> .....	26
<b>Figura 1.4.</b> <i>Dinàmica de l'estabilització o segrest de la MOS relacionada amb els mecanismes de protecció i el nivell de saturació. Font Six et al., 2002. Els diferents mecanismes de protecció de la MOS apareixen aquí descrits com a "Silt + clay" (protecció química), "Microaggregate" (Protecció física) i "Biochemically" (Protecció bioquímica o humificació). El terme "Non-protected" fa referència a la matèria orgànica particulada o light.</i> .....	37
<b>Figura 3.1.</b> <i>Ortofotomapa de la zona on s'ubica la pedrera i l'EDAR. Font: Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC).</i> .....	41
<b>Figura 4.1.</b> <i>Esquema dels tractaments provats en l'aplicació dels fang en la restauració. La dosi de fang de 7,5% s'anomena 7 i la del 15% s'anomena 15. Font: Adaptat d'Ortiz, 1998.</i> .....	42
<b>Figura 5.1.</b> <i>Carboni orgànic oxidable total quantificat pels diferents tipus de tractament en els dos períodes de temps, 1992 i 2009. ....</i>	48
<b>Figura 5.2.</b> <i>Carboni no hidrolitzable quantificat pels diferents tipus de tractament en els dos períodes de temps, 1992 i 2009. ....</i>	50
<b>Figura 6.1.</b> <i>Imatges que mostren les característiques descriptives i les diferents formes de MOS on es pot observar les restes de fangs que es senyalitzen amb la lletra L. Font: Cruz, 2010. ....</i>	55

# 1. INTRODUCCIÓ

## 1.1. La restauració d'activitats extractives

La demanda de recursos minerals, àrids de trituració, graves, aglomerats asfàltics i altres matèries primeres que s'han fet imprescindibles per a la vida quotidiana i la dinàmica econòmica de la societat actual, han propiciat el desenvolupament d'un gran nombre d'activitats extractives.

A Catalunya, hi ha força recursos minerals que tradicionalment han estat explotats en funció de la demanda: la roca calcària com a matèria primera per a la fabricació de ciment, els granits per a la fabricació de formigó o com a material constructiu divers, les argiles amb aplicacions en la indústria de la ceràmica, la creta i la potassa com a primeres matèries en la indústria química, les roques ornamentals entre altres (Departament de Medi Ambient i Habitatge, 2006).

El procés extractiu però, comporta una sèrie d'afeccions al medi ambient que es manifesten en forma de diversos impactes ambientals des del començament de l'explotació. Els efectes més persistents i visibles són la modificació del relleu original, la pèrdua de la coberta vegetal i del sòl, amb els posteriors problemes d'erosió, afecció a la flora, la fauna i a les aigües superficials i freàtiques (Alcañiz *et al.*, 2008).

El Parlament de Catalunya va aprovar la *Llei 12/1981*, que constitueix la primera normativa específica de l'Estat espanyol dedicada a la protecció i a la restauració dels espais afectats per activitats extractives. Aquesta normativa es va fonamentar en la necessitat de preveure i de pal·liar les conseqüències negatives que les activitats extractives tenen sobre el medi natural i d'assegurar que els espais afectats per aquestes activitats retornen al medi un cop finalitzada l'explotació. La normativa restauradora per als espais afectats per activitats extractives vigent a Catalunya és pionera en matèria de protecció ambiental i, obliga totes les activitats extractives en actiu a corregir aquestes afeccions mitjançant l'aplicació d'un programa de restauració. Les activitats de restauració han anat incorporant conceptes de l'anomenada *Ecologia de la Restauració*, com diversitat, successió o resiliència, que van orientant els treballs vers una integració més harmònica a l'entorn natural de l'àrea afectada.

A més, el reconeixement recent del paisatge com un valor natural i econòmic reforça la importància de plantejar les restauracions de les activitats extractives en un context territorial. D'altra banda, la restauració progressiva integrada dins de les etapes d'explotació, permet optimitzar els costos i accelerar la recuperació de les àrees degradades.

Des de l'any 1983<sup>1</sup> fins al 1996, la superfície ocupada per les activitats extractives (en qualsevol dels seus estadis d'explotació possibles) havia evolucionat fins a ocupar potencialment 9.137 ha, un 0,29 % de la superfície de Catalunya. Al desembre de 1996, la superfície afectada al territori català per pedreres era de 6416,98 ha, un 0,20% de la superfície total del país (Ortiz, 1998).

---

<sup>1</sup> Data d'inici de l'aplicació de la normativa restauradora, la *Llei 12 de 1981*.

Convé afegir, a més, que a 31 de desembre de 1996 un 42,8% de les explotacions, que cobrien un 52,82% de la superfície total afectada, no havien iniciat encara els seus programes de restauració, dada que demostrava la gran necessitat de dissenyar procediments viables i adequats de restauració dels sòls afectats per aquestes activitats. Cal tenir en compte que la superfície de les activitats extractives autoritzades inclou el perímetre total teòric, tot i que l'explotació es fa, generalment, de forma fraccionada.

La restauració comprèn tres fases principals: *el modelatge de la morfologia final del terreny, la reposició del sòl i la recuperació de la vegetació* mitjançant sèmres i plantacions, si és necessari. La reposició de la capa més superficial del sòl natural, anomenada “terra vegetal” pel sector, és un dels aspectes clau per a l'èxit de la restauració, ja que té una influència determinant sobre la composició florística i el creixement de les plantes. També s'utilitzen sovint materials minerals de rebuig de la mateixa activitat extractiva com a formadors de sòls en la restauració. Són el que el sistema de classificació de sòls de la FAO anomena *Tecnosòls*. Aquests materials solen presentar granulometries desequilibrades i deficiències de nutrients que cal corregir fent mescles amb altres terres o materials, i amb la incorporació d'esmenes orgàniques o adobs. Com a esmenes orgàniques es poden utilitzar fems, restes vegetals triturades, diversos tipus de composts, i també fangs de depuradores urbanes. Quan les terres o els substrats són pobres, els fangs de depuradora, convenientment dosificats i ben incorporats, poden ser molt útils per adobar aquestes terres, ja que aporten nitrogen i fòsfor, estimulen l'activitat microbiana i contribueixen a incrementar la quantitat de matèria orgànica del sòl (Alcañiz *et al.*, 2008).

La recerca d'alternatives viables i econòmicament assumibles per a la restauració de sòls afectats per activitats extractives ha passat, entre altres, per l'assaig de la viabilitat de la utilització dels fangs de depuradora d'aigües residuals urbanes, en la restauració de pedreres de calcària (Comellas *et al.*, 1994).

## **1.2. Utilització de fangs en el procés de restauració de pedreres**

Un dels principals problemes medi ambientals que existeix en la societat actual és el de la gestió de qualsevol tipus de residu i sense que aquesta gestió suposi un perjudici per a l'entorn, ja sigui pel mateix ambient natural o per a la salut humana. Entre els residus de difícil eliminació es troben els fangs de depuradora d'aigües residuals urbanes i industrials, que amb l'augment de la població i el desenvolupament industrial, han incrementat considerablement el seu volum de producció (Comellas *et al.*, 1994).

L'ús de fangs en restauració de terrenys degradats s'ha de fer només en la proporció necessària per adobar els sòls, i no per desprendre's d'aquest residu. En realitat, l'ús de fangs en restauració és una via de valorització que els converteix en adobs orgànics (Alcañiz *et al.*, 2008).

Fins l'any 2005, s'estima que s'havien aplicat unes 50.000 tones de fangs de depuradora en la restauració de diferents activitats extractives a Catalunya, quantitat que representa una quantitat baixa en comparació amb els fangs que es destinen anualment a adobar sòls agrícoles.

Els fangs de depuradora són uns residus sotmesos a uns controls de qualitat periòdics que permeten seleccionar aquells que compleixen tots els requeriments que fixa la normativa legal vigent per a ús agrícola. Malgrat que l'ús de fangs en la restauració d'activitats extractives suposa un risc menor que en l'agricultura, no per això han de ser de pitjor qualitat, de manera que només s'utilitzaran en restauració fangs que també siguin aptes per adobar sòls agrícoles. A més, la informació analítica disponible sobre els fangs sol ser millor que aquella de què es disposa sobre altres residus orgànics com fems, purins o determinats tipus de materials que també s'utilitzen en restauració, i això, permet calcular les dosis necessàries amb prou precisió.

L'ús dels fangs en la restauració d'espais degradats, en comparació a l'ús agrícola, es caracteritza per aportacions relativament altes en comparació amb el seu ús com a adobs, però úniques per unitat de superfície. Aquestes aplicacions tenen poca dependència estacional i limiten la dispersió de contaminants, ja que s'apliquen a àrees molt localitzades i en una superfície màxima de 2 ha any<sup>-1</sup> per activitat extractiva.

### 1.3. Característiques generals dels fangs de depuradora

#### 1.3.1. Obtenció, tractament i composició dels fangs

En la depuració de les aigües residuals es duen a terme una sèrie de processos que van millorant la qualitat d'aquesta fins a obtenir una aigua depurada amb unes característiques físico-químiques aptes per al seu retorn al medi o per a altres usos. En les diferents etapes d'aquests processos es van generant els fangs, els quals estan constituïts per partícules minerals fines i una quantitat important de matèria orgànica. Per tant, es pot definir els fangs com un subproducte del procés de depuració de l'aigua residual, els quals caldrà tractar per tal de reduir-ne el volum i estabilitzar en la mesura del possible la matèria orgànica que conté (Alcañiz *et al.*, 2008).

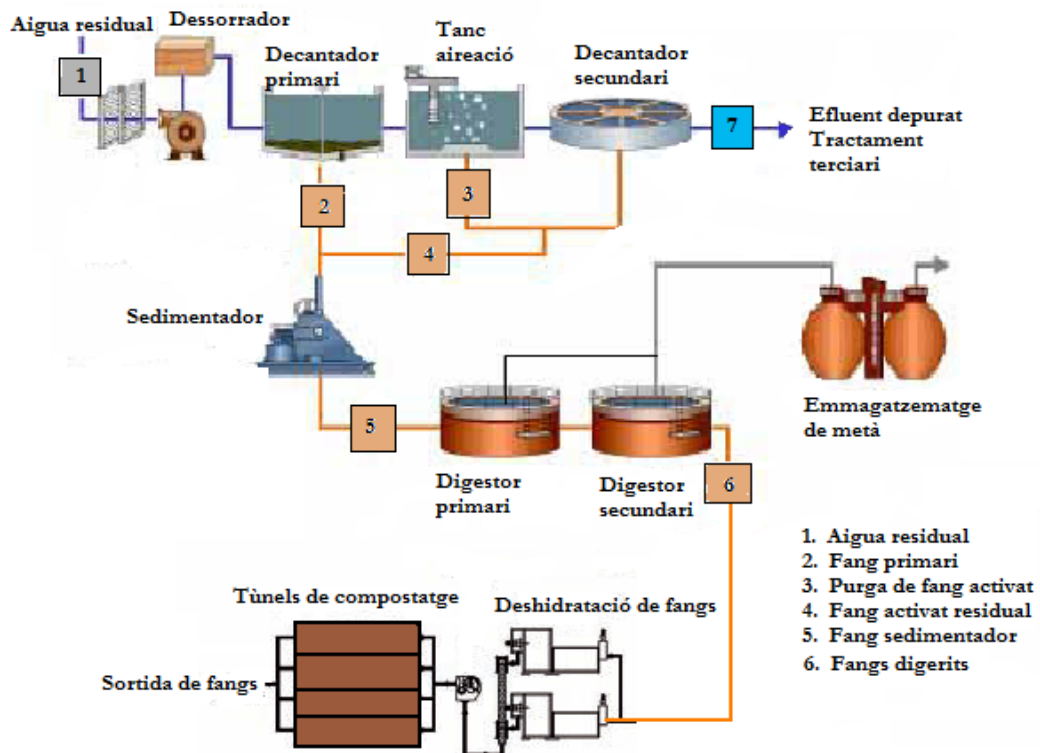
Una Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) urbana en general consta de dues línies de tractament diferenciades: *la línia d'aigua* i *la línia de fangs*. En la línia d'aigua, la tipologia de l'aigua residual pot ser segons el seu origen domèstica, industrial o el que és més freqüent, una barreja de les dues anteriors en diferents proporcions.

Les etapes més freqüents per les quals ha de passar l'aigua residual durant el seu procés de depuració s'il·lustren en la figura 1.1, i són les següents:

- a) **Pretractament:** s'eliminen els sòlids voluminosos, les sorres i graves i part dels greixos mitjançant tractaments físics com ara tamisat, precipitació física forçada, separació amb injecció d'aire, etc.



- b) Decantació primària:** es realitza generalment, en basses circulars (decantadors primaris) de fons cònic, on una part de la matèria orgànica (MO) i inorgànica que porta en suspensió l'aigua residual es diposita al fons per l'efecte de la gravetat. Les depuradores biològiques poden incloure aquesta etapa, o no, en funció del grau de contaminació de l'aigua. El fang obtingut en aquesta etapa s'anomena fang primari.
- c) Depuració biològica:** l'aigua arriba des del pretractament o des del decantador primari a un reactor on la MO continguda a les aigües residuals es digereix mitjançant l'activitat biològica dels microorganismes presents. Aquesta activitat s'optimitza amb la incorporació d'aire, de manera que es produeix un ràpid creixement microbià alimentat per aquesta MO i, en conseqüència, disminueix considerablement la seva concentració. Això, dóna lloc a grans flocs de material en suspensió que es separen en la decantació secundària. Dins d'aquest procés també es pot aconseguir la reducció dels compostos de nitrogen, fòsfor i altres nutrients presents a l'aigua residual.
- d) Decantació secundària:** és un procés molt semblant a la decantació primària, on es produeix la separació de l'aigua depurada dels fangs biològics. El producte que s'obté s'anomena fang biològic o fang secundari.
- e) Tractament terciari:** és el tractament més avançat de depuració de les aigües residuals. L'objectiu d'aquest tractament és garantir la desinfecció de l'aigua, aconseguint una qualitat superior a la dels tractaments convencionals, que la faci apte per a la seva reutilització per a usos que no requereixen una qualitat d'aigua potable.



**Figura 1.1.** Etapes d'una EDAR amb procés biològic que disposa de tractament de digestió anaeròbica i compostatge de fangs.

Quant a la línia de fangs, i segons el disseny que tingui, es poden generar fangs primaris, secundaris o mixtos. En aquesta línia de tractament els fang són sotmesos a les següents operacions i processos:

- a) **Recirculació:** una part dels fangs del decantador secundari són retornats al reactor biològic per assegurar l'activitat metabòlica dels microorganismes.
- b) **Espessiment:** l'excés de matèria decantada es purga des dels decantadors i es bombejada fins a uns espessidors on mitjançant l'acció física de la gravetat o bé per flotació, s'homogeneïtzen i es concentren per reduir-ne el volum i poder tractar-los posteriorment amb més eficàcia. Aquest tractament permet obtenir fangs amb una concentració al voltant del 5% de matèria seca.
- c) **Digestió:** els fangs espessits són conduïts a un reactor per estabilitzar-los, reduint la seva part biodegradable. Aquest és un procés que es realitza aprofitant l'activitat biològica dels mateixos microorganismes presents als fangs. Pot ser de tipus aeròbic o anaeròbic, segons es desenvolupi en presència o no d'oxigen, i mesòfil o termòfil depenent de la temperatura en la que es desenvolupa el procés.
- d) **Deshidratació:** permet reduir el contingut d'aigua del fang minimitzant així la quantitat de residu generat a la depuradora i millorant-ne molt significativament les condicions de maneig. Les deshidratacions actuals son gairebé en la seva totalitat de tipus mecànic i les sequedats del fang que s'obtenen oscil·len entre el 15 i el 35 % de matèria seca. Normalment amb l'operació de deshidratació finalitza el tractament del fang en una EDAR convencional. Però, com es pot observar a la figura 1.1 els fangs poden passar a un procés de compostatge.

Pel que fa a la composició dels fangs, aquesta dependrà majoritàriament de la composició de l'influent i el tipus de tractament que tingui, per això, les característiques dels fangs són molt variables entre plantes depuradores i, fins i tot, dins de la mateixa planta, de manera estacional. Tot i això, els components més destacables són el nitrogen, el fòsfor i la MO, degut a l'elevat contingut en que hi són presents. En condicions normals tenen un pH proper a la neutralitat però depèn del tipus de tractament que hagi estat emprat. També contenen quantitats acceptables de nutrients secundaris com el calci, magnesi, el sodi, però són pobres en potassi (a causa de l'alta solubilitat d'aquest element). El seu contingut en microelements o metalls pesants és un atribut a considerar.

Com ja s'ha mencionat, els fangs tenen una composició molt variable, però es poden donar unes indicacions generals que són vàlides. Així, es pot classificar un fang com a *aeròbic* o *anaeròbic* (depèn del sistema biològic d'estabilització utilitzat). Els fangs aeròbics es caracteritzen per tenir un contingut lleugerament superior de matèria orgànica i de nutrients en comparació als anaeròbics. A més, és fonamental tenir en compte el tipus de tractament aplicat de cara a

l'alliberament de nutrients, en especial per que fa al nitrogen. En general, s'observa que la mineralització d'aquest nutrient en els fangs aeròbics és més elevada en els primers dies posteriors a l'aplicació en el sòl i després decau amb rapidesa, mentre que en els anaeròbics aquest procés és més gradual. Aquest aspecte és important en la prevenció del risc de contaminació per nitrats a les aigües de lixiviació i/o escorrentia en sòls.

Tenint en compte que la possible utilització d'aquests fangs serà restaurar pedreres i/o terrenys marginals, la seva caracterització s'ha de fer d'acord amb aquesta finalitat. Els paràmetres que cal conèixer en qualsevol fang per a aquest tipus d'aplicació són: percentatge de matèria seca, pH, percentatge de MO, el grau d'estabilitat d'aquesta, elements potencialment tòxics o metalls pesants (Cd, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn i Hg), densitat aparent, i contingut de nutrients (N, P i K). Aquesta informació serà facilitada per la planta depuradora que subministri els fangs o per l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) (Alcañiz *et al.*, 2008).

A la taula 10.1 de l'annex 10.1 es presenta la composició mitjana dels fangs produïts de la depuració d'aigües residuals urbanes a Catalunya, tant d'aeròbics com anaeròbics, on es mostra respectivament el percentatge de matèria seca, de matèria orgànica, i de macronutrients, entre altres paràmetres.

La quantificació dels metalls pesants forma part de la rutina de caracterització analítica dels fangs de depuradora. Normalment, quantitats elevades de metalls presents en un fang van lligades a alguna activitat industrial concreta. Per exemple, continguts elevats de Cr estan relacionats amb indústries de tractament de la pell, de Zn amb la fabricació de pintures, etc. De totes maneres, els continguts mitjans de metalls pesants en fangs de depuradores han experimentat un notable descens en els darrers deu o quinze anys, en bona part gràcies a l'esforç per separar la recollida d'aigües residuals urbanes de les industrials.

L'ús dels fangs en la restauració de terrenys degradats no és una aplicació agrícola i com que les aportacions es fan d'una sola vegada, les dosis a aplicar en restauració poden ser lleugerament més elevades que les utilitzades en agricultura encara que, en cap cas, aquestes aportacions han de suposar la superació dels valors límit de concentració de metalls en sòls, tal com s'estableix en el tercer esborrany del document de treball sobre fangs, elaborat per la UE. Però, com a mesura de precaució, es tindran en compte els valors límit de concentració de metalls en fangs que estableix l'esborrany esmentat per l'ús agrícola, quan s'apliquin per a restaurar sòls degradats.

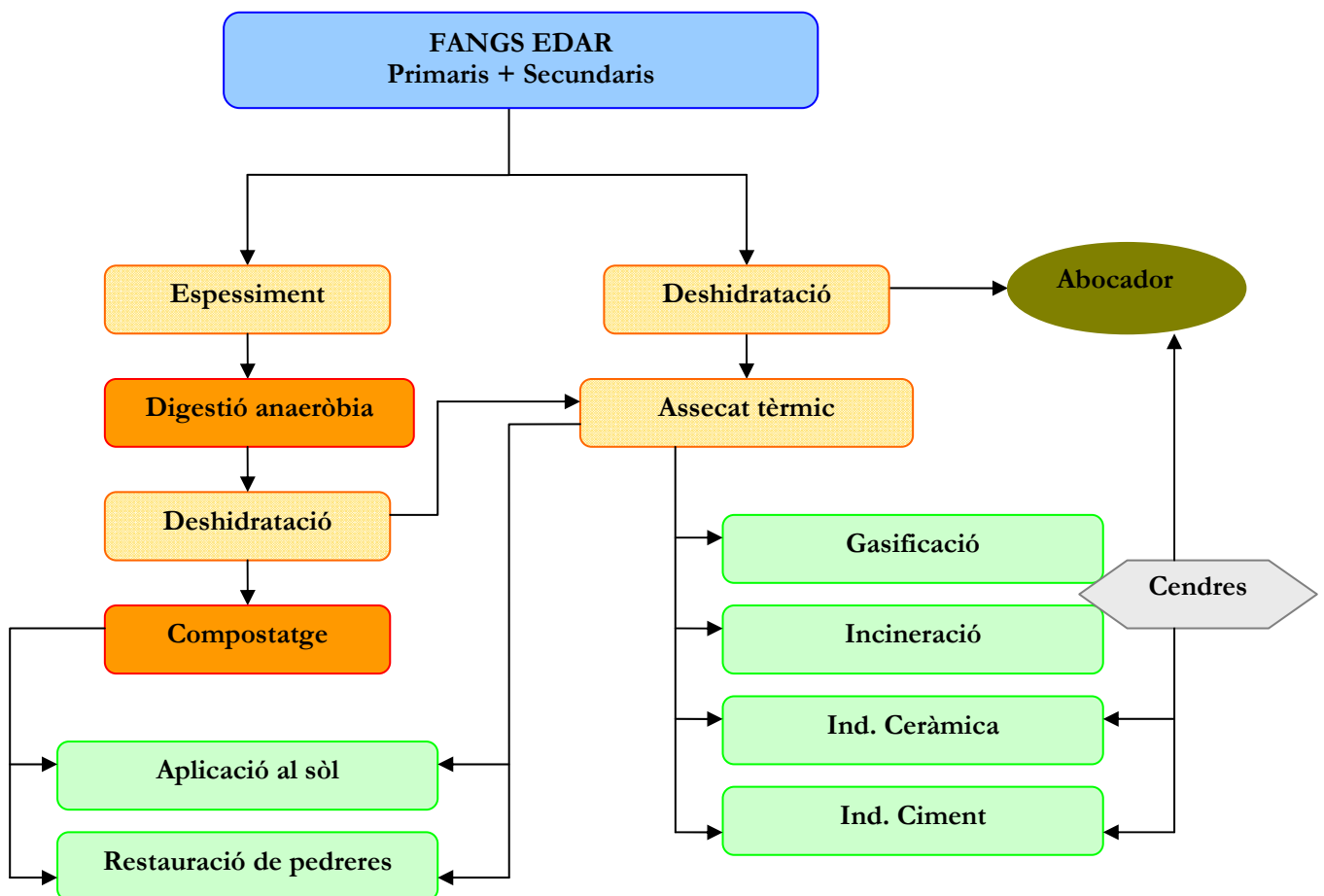
A diferència de les aplicacions agrícoles, el càlcul de la dosi màxima a aplicar en restauració es farà segons el grau d'estabilitat dels fangs, i també segons el percentatge de matèria orgànica i de terra fina que tingui el substrat on es barrejaran, tenint en compte les limitacions de metalls en fangs que estableix el tercer esborrany abans esmentat. A la taula 10.2 de l'annex 10.1 es presenten les concentracions de metalls regulats en la normativa en els fangs d'EDAR de Catalunya i com es podrà apreciar els valors solen ser força menors als límits establerts.

A part dels metalls pesants també hi ha una sèrie de contaminants orgànics que és recomanable controlar, concretament: hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH), bifenils policlorats (PCB),

alquilbenzenosulfonats lineals (LAS) i alquilbenzens lineals (LAB), ftalats (en concret el dietilhexil ftalat, DEHP), nonil-fenols etoxilats (NPE) i les dioxines i furans (PCDD/F), si bé actualment no és obligatori determinar-ne el contingut en els fangs. No obstant això, l'ACA duu a terme controls periòdics d'aquests contaminants.

Alguns contaminants orgànics es poden presentar en quantitats importants en aigües residuals d'origen industrial i en quantitats més baixes o menyspreables en aigües d'origen urbà. Cal no oblidar que estem parlant de fangs obtinguts en depurar aigües residuals, els quals, per tant, contindran la major part dels productes orgànics que aquestes aigües duïen. Així, per exemple, és possible trobar als fangs restes d'abocaments incontrolats de combustibles o lubricants i petites quantitats de residus d'hidrocarburs alifàtics i poliaromàtics. La presència de productes derivats dels detergents d'ús domèstic és segura en qualsevol fang. Per això s'hi poden trobar quantitats de l'ordre de 0,5 a 12 g kg<sup>-1</sup> d'alquilbenzenosulfonats lineals (LAS) i quantitats menors d'alquilfenols i sals d'àcids grassos. També hi podem trobar ftalats (DEHP) que són substàncies residuals de plàstics (Alcañiz *et al.*, 2008).

D'altra banda, a part de la utilització dels fangs com a fertilitzants per a condicionar sòls agrícoles o per a la restauració de pedreres, existeixen altres vies de gestió d'aquest residu com es pot observar a la figura 1.2.



**Figura 1.2.** Tractament i les diferents vies de gestió dels fangs d'una EDAR. Adaptat de Bonmatí *et al.*, 2009.



### 1.3.2. Utilització dels fangs i la seva problemàtica

La utilització dels fangs com a fertilitzant organo-mineral es presenta com una alternativa potencial per a la seva gestió, ja que permet reciclar els elements nutritius que té a través del sistema sòl-planta i gràcies al seu elevat contingut de MO, com ja s'ha comentat, es poden utilitzar com a esmenes o condicionadors del sòl, millorant així les seves propietats físiques i químiques, contribuint d'aquesta manera a la reducció de l'erosió, la qual cosa és una aplicació interessant en sòls de zones àrides, així com en la recuperació de zones marginals improductives.

Normalment són el contingut de MO, d'elements nutritius, d'elements potencialment tòxics i d'organismes patògens els que condicionen l'aportació de qualsevol residu orgànic al sòl. Per tant, un excés d'elements fertilitzants, com el nitrogen o el fòsfor a causa d'una aportació excessiva del fang por portar a la contaminació i eutrofització d'aigües subterrànies. En el cas dels metalls pesants, aquest poden incidir en la xarxa tròfica a través del sistema sòl-planta, i a més, a certes concentracions poden ser tòxics per als vegetals. El perill ve determinats per la seva toxicitat, la seva mobilitat al sòl i l'assimilació per part de les plantes. Els fangs residuals contenen generalment metalls pesants, però el contingut no acostuma a ser elevat en els fangs d'aigües residuals municipals (com es pot observar a la taula 10.2 a l'annex 10.1).

D'altra banda, cal tenir en compte la capacitat depuradora del sòl, ja que pot degradar, reciclar o immobilitzar contaminants. Aquesta capacitat del sòl depèn sobretot de les característiques dels horitzons superficials i està basada en l'activitat biològica dels organismes vius del sòl, de les reaccions químiques que s'hi donen, de la retenció per filtració de partícules sòlides i de microorganismes, com per exemple, els patògens. Així, molts ions aportats amb el fang precipiten o queden immobilitzats quan formen complexos amb els col·loides orgànics i minerals del sòl. A més, el vegetals poden assimilar nutrients i reduir les pèrdues per lixiviació. Per tant, s'ha de considerar al sòl com un sistema dinàmic on els nutrients poden reciclar-se passant dels fangs a les plantes, a l'aire i a l'aigua. Ara bé, el sòl com un sistema natural té una capacitat depuradora limitada, la qual és funció de diversos factors, i que s'ha de tenir en compte en l'aplicació de residus orgànics com els fangs.

Tots aquests factors, que limiten l'aplicació agrícola del fang no són tant restrictius quan l'objectiu és la recuperació de pedreres o zones marginals. En aquests casos, es tracta d'aplicacions, en dosis relativament elevades però úniques.

Actualment el contingut en metalls pesants és l'únic paràmetre que està legislat. La Directiva C.E.E. 86/278 i el *Reial Decret 1310/1990*, és específica per l'ús agrícola dels fangs i determina el contingut màxim permès i les dosis màximes de fang a aportar. Atès que aquesta normativa només és d'aplicació a sòls agrícoles, en la restauració d'activitats d'extractives se segueixen els límits establerts per tercer draft de Directiva Comunitària sobre utilització de fangs de depuradora (veure document a l'annex 10.4), que resulta més restrictiva que la normativa espanyola i europea per a usos agrícoles, la qual haurà de substituir quan sigui aprovada.

#### 1.4. Implicacions dels sòls calcaris en l'aplicació de fangs de depuradora

Els sòls formats a partir de substrats de naturalesa calcària es caracteritzen per presentar uns nivells considerables de calç activa, és a dir, fragments de calcària de petit diàmetre. La calç activa té un paper important sobre les propietats del sòl, degut a la gran capacitat de floccular argiles i estabilitzar els àcids húmics, contribuint així a l'organització i estabilització de l'estructura del sòl. La presència de calci al sòl té una relació amb el seu pH. Així, una elevada concentració de calci s'associa a un pH bàsic.

El pH del sòl és una propietat molt important a considerar, ja que determinarà en gran mesura la solubilitat dels compostos presents en el sòl i, per tant, les possibilitats de lixiviació i la biodisponibilitat dels nutrients i dels elements potencialment tòxics que s'ha aporten amb els fangs procedents d'una EDAR. Concretament en el cas dels metalls pesants, hi ha nombrosos estudis que han demostrat que la disponibilitat d'aquest és notablement reduïda en sòls calcaris de pH superior a 6,5.

Ortiz i Alcañiz (2006) van mesurar la concentració de Pb, Ni, Zn, Cu, Cr i Cd presents a les arrels i fulles de *Dactylis glomerata*, que va ser part de la primera comunitat vegetal que es va instaurar després de haver-hi afegit fangs de depuradora sobre un sòl calcari. Els resultats obtinguts en aquest estudi mostren que el contingut foliar i radicular de tots els metalls pesants analitzats va estar molt per sota de les concentracions existents al sòl. La qual cosa indica la capacitat de els sòls calcaris de contenir en la seva matriu els metalls i per tant, baixar considerablement la seva biodisponibilitat. Aquesta baixa disponibilitat pot ser atribuïda, per una banda, a la baixa solubilitat dels metalls en medis de pH neutre o bàsic i, per altra banda al bloqueig que efectuen els ions de calci.

En el sòl objecte d'estudi, esmenat mitjançant l'aportació dels fangs, existeix un factor addicional que redueix la disponibilitat dels metalls per part dels vegetals, i és l'elevat contingut de MO polimèrica. S'han fet estudis que demostren que la matèria orgànica és un medi d'adsorció per als metalls traça en el sòl. Els factors que controlen la biodisponibilitat d'aquests elements en el sòl són: el pH, els mecanismes d'adsorció, el contingut de matèria orgànica, la formació d'òxids/hidròxids i la presència de carbonats.

En sòls de naturalesa calcària, on les característiques de pH, la presència de carbonats i la formació d'òxids/hidròxids són importants, la disponibilitat dels metalls traça serà notablement reduïda, ja que tots aquests factors tendeixen a la immobilització d'aquests metalls (Comellas *et al.*, 1994).

## 1.5. Marc legal

### 1.5.1. Restauració d'activitats extractives

La restauració dels espais afectats per activitats extractives a Catalunya està regulada per la *Llei 12/1981*, de 24 de desembre<sup>2</sup>, i el corresponent Decret de desplegament *343/1983*, de 15 de juliol<sup>3</sup>, que estableix les normes de protecció del medi en el marc de les activitats extractives. Ambdues disposicions són actualitzades pel *Decret 202/1994*, de 14 de juny<sup>4</sup>, i pel *Decret legislatiu 14/1994*, de 26 de juliol<sup>5</sup>, que estableixen normes addicionals més adients al procés evolutiu que han experimentat la gestió i el control d'aquestes activitats des de 1983.

Els requisits bàsics que imposa la *Llei 12/1981* són: la definició del Programa de Restauració de l'àrea afectada, el dipòsit d'una fiança per part de l'explotador i la fixació del període de garantia per assegurar l'efectivitat del compliment del Programa de Restauració.

Altres normatives autonòmiques i estatals en matèria de gestió i de control de la restauració dels sòls degradats per les activitats extractives es presenten a l'annex 10.2.

### 1.5.2. Utilització de fangs de depuradora en la restauració

Els fangs de depuradora estan considerats un residu no especial, anomenats llots del tractament d'aigües residuals urbanes (codi 190805) en el *Catàleg Europeu de Residus*. L'Agència de Residus de Catalunya és l'òrgan competent a Catalunya sobre la gestió dels residus dins el seu àmbit territorial.

El procediment explicat en el manual<sup>6</sup> elaborat l'any 2008 per investigadors del *Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals* (CREAF), inclou els tràmits necessaris que s'han de portar a terme per poder demanar els fangs a un determinat productor (EDAR) i les condicions que s'han de complir per transportar-los i utilitzar-los com a adob en una determinada activitat extractiva (*Alcañiz et al., 2008*).

Les indicacions contingudes en aquest manual es poden considerar recomanacions d'un Codi de Bones Pràctiques en la restauració i com a tals s'haurien d'aplicar. A més, aquest document explica el procediment administratiu que cal seguir per a les restauracions que utilitzin fangs de depuradora i que inclou una autorització administrativa que té validesa per modificar el Programa de Restauració, i, per tant, és d'obligat compliment.

Tot i que en les aplicacions de fangs per a la restauració d'activitats extractives s'ha de considerar la normativa general anteriorment esmentada, no hi ha una normativa específica que reguli

---

<sup>2</sup> DOGC 189, de 31.12.1981

<sup>3</sup> DOGC 356, de 19.8.1983

<sup>4</sup> DOGC 1931, de 8.8.1994

<sup>5</sup> DOGC 1928, d'1.8.1994

<sup>6</sup> *Utilització de fangs de depuradora en restauració. Manual d'aplicació en activitats extractives i terrenys marginals.*

L'aplicació de fangs, compost o altres residus orgànics en la restauració d'explotacions mineres. No hi són directament aplicables les directrius comunitàries o les disposicions espanyoles sobre limitacions en la utilització agrícola de fangs de depuradora (Directriu C.E.E. 86/278, Diari Oficial de les Comunitats Europees L 181, de 4 de juliol de 1986; Reial decret 1310/1990), ja que, en molts casos, l'ús final dels terrenys d'explotacions mineres no és agrícola ni la finalitat és mantenir o millorar la fertilitat del sòl amb aportacions periòdiques de fangs de depuradora. Contràriament, es pretén preparar un sòl o substrat que permeti, en una sola intervenció, recuperar la vegetació de la zona sense que calgui tornar a aplicar-hi fangs o altres fertilitzants. També s'aconsella tenir en compte, tot i no ser directament aplicable en la restauració d'activitats extractives, el *Decret 205/2000*, de 13 de juny<sup>7</sup>, d'aprovació del *Programa de Mesures Agronòmiques* aplicables a les zones vulnerables en relació amb la contaminació per nitrats procedents de fonts agràries, i també els decrets *283/1998*, de 21 d'octubre<sup>8</sup>, i *476/2004*, de 28 de desembre<sup>9</sup>, ja que la lixiviació de nitrats constitueix un dels riscos principals de les aplicacions de fangs en la restauració d'activitats extractives. Aquest risc, però, sol ser molt limitat atesa la petita superfície afectada en cada restauració, que es limita a 2 ha any<sup>-1</sup> quan s'utilitzen fangs de depuradora.

### 1.6. La matèria orgànica del sòl

Les comunitats que es desenvolupen sobre la superfície del sòl constitueixen la part més perceptible d'un ecosistema, i proporcionen els aspectes estètics que s'acostuma a associar a un ecosistema natural. Però, l'existència i viabilitat d'aquestes comunitats depèn de la funcionalitat d'una complexitat d'organismes i components de l'ecosistema edàfic. El paper de les arrels i de la gran diversitat d'organismes del sòl és evident. Així, la matèria orgànica del sòl (MOS), malgrat que és menys evident i des d'un punt de vista quantitatiu constitueix una fracció menor de l'ecosistema edàfic, juga un paper molt important en el funcionament d'aquest, ja que és imprescindible en molts dels processos que s'hi desenvolupen.

Els valors més comuns per a un sòl de tipus forestal estan compresos entre el 3 i el 10% als horitzons superficials (horitzons A). Terres amb nivells inferiors al 0,8 - 1% es poden considerar que són deficitàries, de manera que quan es pretén utilitzar-les com a substrats per a la restauració caldrà compensar-les amb aportacions externes; per exemple, utilitzant fangs de depuradora (Alcañiz *et al.*, 2008).

La MOS viva i, en especial, els microorganismes, catalitzen les reaccions biogeoquímiques fonamentals per a la recirculació dels elements fixats en la biomassa que a través d'aquests processos passen a ser disponibles per a les plantes. A més, afecta o condiona la major part de les propietats del sòl que es relacionen amb la fertilitat. La presència de la MOS fa possible el

---

<sup>7</sup> DOGC 3168, de 26.6.2000

<sup>8</sup> DOGC núm. 2760, de 6.11.1998

<sup>9</sup> DOGC núm. 4292, de 31.12.2004



desenvolupament de l'estructura, la qual és una propietat de màxima importància, ja que condicionarà la capacitat de retenció d'aigua, la difusió d'aire en el sòl, la solubilització o immobilització d'elements minerals, la susceptibilitat a l'erosió entre altres. Les funcions de la MOS han estat àmpliament recopilades per Vaughan i Ord (1985).

La classificació dels components orgànics del sòl es pot establir en base a diversos atributs com per exemple, la seva solubilitat (àcids húmics, àcids fúlvics, etc.), l'activitat (biòtics, abiòtics), o la composició química (lignines, carbohidrats, etc.). Aquesta diversitat de característiques i propietats evidencien la dificultat de considerar a aquest components com a una única entitat. Per contra, el terme de matèria orgànica del sòl (MOS) s'utilitza per designar un ampli compartiment edàfic que inclou els teixits radiculars vegetals, la mesofauna, els microorganismes del sòl, l'humus, els residus d'origen animal, vegetal i microbià, els metabòlits que resulten de la descomposició d'aquests residus, així com els productes intermediaris i de nova formació a partir d'aquests metabòlits. Aquesta gran diversitat de la MOS explica una de les característiques principals d'aquests components, que és el seu gran dinamisme, complexitat i reactivitat.

Els processos de descomposició de la MOS es produeixen amb simultaneïtat als processos d'humificació i d'immobilització en els teixits microbians. La biomassa microbiana del sòl exerceix un important paper regulador dels processos que afecten la dinàmica de la matèria orgànica i, en conseqüència, de tot l'ecosistema.

El conjunt de processos que impliquen la conversió dels compostos orgànics a formes minerals s'anomena mineralització. Simultàniament a aquest procés de mineralització, tenen lloc els processos que es produeixen en sentit contrari i que reben de manera general el nom d'immobilització.

Per tant, mentre que una part del carboni de la MOS és oxidat completament fins a  $\text{CO}_2$  que passa a la fase gasosa del sòl, una altra part és immobilitzada en forma de teixits microbians i, finalment, una altra part és transformada en humus estable. La mineralització de la MOS, amb la consegüent producció de  $\text{CO}_2$  o consum d' $\text{O}_2$  s'anomena respiració del sòl. Per a comparar l'activitat respiratòria de sòls que presentin nivells molt diferents de matèria orgànica, s'utilitza l'anomenat *coeficient de mineralització* de la MOS, que és defineix com el quocient entre la producció de  $\text{CO}_2$  per unitat de temps i el contingut de carboni orgànic. Per la seva banda, el quocient entre l'activitat respiratòria i la biomassa microbiana del sòl és l'anomenat coeficient metabòlic microbià ( $q\text{CO}_2$ ), que és un indicador del consum d'energia per part dels microorganismes del sòl. A més, aquest quocient també indica quina fracció de biomassa microbiana del sòl és la que està biològicament activa en un moment donat.

En termes generals la respiració del sòl serà major com més alt sigui el contingut de matèria orgànica. La mineralització de la MOS implica una major pèrdua de carboni (en forma de  $\text{CO}_2$ ) que no pas de nitrogen (que queda al sòl com a  $\text{NH}_4^+$ ). És per aquest motiu que la matèria orgànica més madura presenta unes relacions de C/N habitualment menors que no pas la matèria orgànica fresca, recentment incorporada.

A la regió mediterrània, les condicions climàtiques afavoreixen especialment la mineralització de la matèria orgànica. A l'hivern i a l'estiu l'activitat biològica es troba limitada per la temperatura i la sequera respectivament; a la primavera i a la tardor la combinació d'humitat i temperatura afavoreix a que les taxes de mineralització siguin elevades. Els sòls mediterranis es caracteritzen també per suportar una pressió antròpica molt forta i de caràcter secular. Aquesta pressió ve donada principalment per les activitats agrícoles i ramaderes i les pràctiques de gestió i maneig que se'n deriven (Ortiz, 1998).

Les activitats ramaderes i agrícoles suposen una dràstica reducció de les entrades de matèria orgànica al sòl en forma de restes animals i vegetals. A més comporten importants reduccions de la biomassa microbiana i, per tant, de la seva activitat. La reducció de la matèria orgànica al sòl unida als factors climàtics i d'ús del sòl esmentats, ha estat la causa d'una tendència des de fa molt de temps a l'empobriment dels sòls mediterranis i a què presentin, en termes generals, nivells baixos de matèria orgànica. Aquest empobriment comporta la degradació de les propietats físiques, una acceleració de l'erosió i una reducció de la capacitat del sòl a sostenir una vegetació estable, que és el procés que s'anomena desertificació.

### **1.7. Estabilitat de la matèria orgànica i el segrest de carboni al sòl**

La quantitat de MO emmagatzemada als sòls representa un dels reservoris més grans de carboni orgànic (CO) a escala global (Schlesinger, 1995), i duplica la quantitat de C emmagatzemat a la biosfera. Però, el potencial final de l'estabilització de carboni (C) als sòls i els seus mecanismes encara no són ben coneguts (Lützow *et al.*, 2006). Tot i això, la capacitat dels sòls per acumular i estabilitzar CO ha rebut en els últims anys una atenció especial, principalment per avaluar en quin grau l'increment del CO<sub>2</sub> atmosfèric podria ser compensat per la immobilització estable o segrest de C al sòl com la restauració d'àrees degradades o de canvis en la gestió del sòl (Rovira i Vallejo, 2003).

La quantitat de CO emmagatzemada al sòl està controlada principalment per dos factors, que determinen el balanç de C al sòl (Six *et al.*, 2002; Lützow *et al.*, 2006): *input* (entrada) a través de la producció primària neta o de determinades pràctiques de maneig i *output* (sortida) per la mineralització (Metzger i Yaron, 1986), principalment microbiana (es calcula que entre un 10 i un 15% de l'energia del CO, és utilitzada pels animals del sòl (Wolters, 2000), tot i que també actua l'oxidació química abiòtica, representant menys del 5% de la descomposició de la MO (Lavelle *et al.*, 1993). Altres processos abiòtics de pèrdua de CO del sòl són l'erosió, l'escolament superficial i la lixiviació.

Segons Lützow *et al.* (2006), la matriu del sòl està separada en diferents compartiments de manera que les transferències d'enzims, substrats, aigua, oxigen i microorganismes poden veure's limitades, degut al fet que els camins d'entrada, tant com la localització de la MO en el perfil del sòl, són decisius a l'accessibilitat per la comunitat mineralitzadora. En els horitzons A, la MO és

derivada principalment dels residus de les plantes que són barrejats a la superfície dels sòls mitjançant el cultiu o la bioturbació. En els subsòls, l'*input* de C es produeix a través de les arrels de les plantes, i també per processos de transport físic (MO particulada) i químic (MO dissolta). Afirmen que els camins de flux preferencials de la MO dissolta poden ser considerats com “*hot spots*” (punts calents) en els sòls, perquè permeten un millor subministrament de nutrients i substrats comparat amb tota la matriu del sòl, i a més, la importància dels camins de flux preferencials pels *inputs* de C incrementa amb la profunditat del sòl (Bundt *et al.*, 2001). Amb l'increment de la profunditat hi ha menys probabilitat per qualsevol punt en el sòl d'estar localitzat prop d'un camí de flux preferencial o un “*hot spot*”.

Cal destacar que els nivells de C del sòl en un sòl no pertorbat reflecteixen el balanç de C sota unes condicions estables o estacionàries (per exemple, els règims de productivitat, humitat i temperatura), però no representen necessàriament un límit en els reservoris de C. Evidències empíriques demostren que els nivells de C en pràctiques d'agricultura intensiva i ecosistemes pastorals poden ser excedits sota condicions naturals (Six *et al.*, 2002). Experiments duts a terme en sòls de pastura australians han demostrat que la fertilització amb fòsfor pot incrementar el C del sòl en un 150% o més relativament a les condicions naturals (Russell, 1960 -citad per Six *et al.*, 2002-; Barrow, 1969; Ridley *et al.*, 1990). Així, s'ha de tenir en compte que els nivells de C de sòls nadius no tenen per què ser sempre una mesura apropiada de la capacitat d'emmagatzematge de C d'un sòl. A més, el potencial final de l'estabilització de C als sòls no està clar, ja que en gran part depèn de les condicions ambientals i de les propietats del sòl (Lützwow *et al.*, 2006).

Un gran nombre de models de MO al sòl han estat desenvolupats en els últims 30 anys. La majoria d'aquests models representen l'heterogeneïtat de la MOS definint diferents “pools” o reservoris, típicament de tres a cinc, amb varietats en les seves taxes intrínseques de descomposició i en els factors que controlen aquestes taxes (Parton, *et al.*, 1994; McGill, 1996 -citad per Six *et al.*, 2002-). Per exemple, Lützwow *et al.* (2006) proposen que la descomposició que té lloc al sòl es pot dividir en tres fases temporals, que permeten definir tres reservoris de MO:

- 1) **Reservori actiu o làbil de MO:** en els primers 2 anys es perd entre un 25% i un 67% del C inicial (Jenkinson i Ladd, 1981 -citats per Lützwow *et al.*, 2006-). Degens (1997) defineix els compostos làbils com aquells fàcilment mineralitzables i recentment dipositats per arrels i microorganismes.
- 2) **Reservori intermedi de MO:** a partir dels 10 anys fins als 100 es perd prop del 90% de MO amb taxes més lentes. Aquesta fracció també rep el nom de matèria orgànica lenta.
- 3) **Reservori de matèria orgànica resistent<sup>10</sup> o “passiu”:** la mineralització completa del procés presenta taxes molt lentes i temps de renovació de 100 anys a més de 1000.

---

<sup>10</sup> Resistent a la mineralització per part dels microorganismes.

El temps mitjà de residència de la matèria orgànica del sòl depèn de les seves característiques bioquímiques i de la seva accessibilitat per als microorganismes, i pren generalment valors de menys de 2 anys per a la MO activa, entre 10 i 100 anys per a la MO lenta i de més de 100 anys per a la MO passiva o resistent.

Formulacions alternatives a aquests models de reservoris o “*pools*” també han estat desenvolupats per altres autors (vegeu Six *et al.*, 2002). Per exemple, formulacions en què les taxes de descomposició específiques varien com una funció de la qualitat contínua de MOS i no en funció del temps de la descomposició (Bosatta i Agren, 1996). Tot i això, la representació d'aquests models és fonamentalment una aproximació conceptual a la dinàmica del C al sòl (Six *et al.*, 2002). D'altra banda, s'ha de tenir en compte que els diferents reservoris no són tancats i totalment diferenciats, i per tant, poden hi haver-hi transferències de C entre “*pools*”.

### 1.8. Mecanismes d'estabilització del carboni al sòl

Els mecanismes d'estabilització del C al sòl han rebut molt interès recentment, com s'ha comentat, ja que presenten un paper important en el cicle global del C, i el seu aprofitament fa possible incrementar la quantitat total de C segrestat al sòl i, per tant, tret de l'atmosfera. És per aquest motiu que s'està duent una recerca exhaustiva per part de molts autors, que busquen ampliar i millorar el coneixement existent envers els mecanismes d'estabilització del C i el potencial dels sòls de segrestar-lo. Una de les principals dificultats en el coneixement i predicció de la dinàmica de la MOS (i per tant, del C) ve donada per l'operació simultània dels diversos mecanismes (Lützow *et al.*, 2006).

El terme estabilitat de la MO fa referència generalment al grau de protecció de la MO davant de la mineralització, mitjançant processos o mecanismes que contribueixen a prolongar els temps de residència al sòl. La recalitrància bioquímica o resistència a la biodegradació, les interaccions organominerals i l'accessibilitat física integren l'estabilitat. Aquests mecanismes són presentats i discutits més endavant. Generalment, la MOS estabilitzada és més antiga que la no estabilitzada, un fet que està demostrat amb temps de renovació i resistència mitjana majors per a l'estable (Lützow *et al.*, 2006).

Diversos autors han intentat explicar diferents causes de l'estabilitat dels compostos orgànics que romanen al sòl. Les primeres teories al·legaven l'estructura aromàtica dels àcids húmics com a raó principal de la seva resistència a la mineralització, tot i que aquesta teoria ha estat qüestionada durant les dues últimes dècades (Oades, 1988; Hedges *et al.*, 2000). Diferents anàlisis van mostrar que la MOS, fins i tot la més vella, és rica en C-alquil (Kögel-Knaber *et al.*, 1993; Mahieu *et al.*, 1999 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), i que la MOS antiga conté grans quantitats de compostos polisacàrids i proteínics (Gleixner *et al.*, 2002), que són components bioquímicament senzills i en conseqüència fàcilment mineralitzables. Treballs posteriors apunten a la importància dels complexos organominerals com els majors responsables de l'estabilitat de la MO del sòl

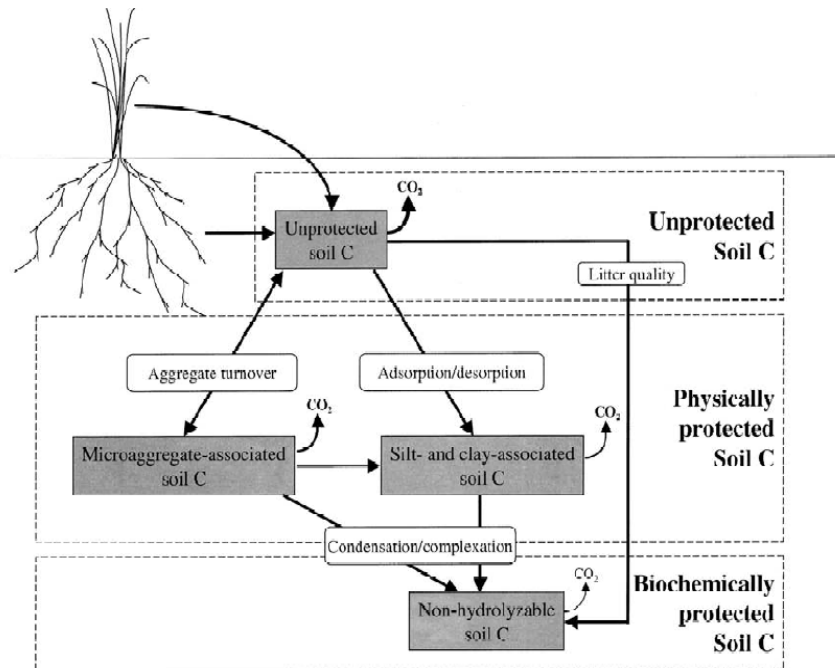
(Balesdent *et al.*, 1987; Baldock i Skjemstad, 2000; Torn *et al.*, 1997 -citat per Lützow *et al.*, 2006-; Kaiser *et al.*, 2002; Ludwig *et al.*, 2003).

Així doncs, es pot afirmar que en un sòl, fins i tot en un horitzó individual d'un sòl, diversos mecanismes d'estabilització de la MO poden estar actuant simultàniament, però en diferents graus. En aquest context, se n'han intentat definir alguns (Lützow *et al.*, 2006). Per exemple, Sollins *et al.* (1996) van identificar tres mecanismes principals pels que la MO queda protegida de la descomposició, anomenats *recalcitrància* (caràcter molecular de la MOS), *baixa accessibilitat per la degradació biològica* i *la interaccions amb les partícules minerals*. Posteriorment, Baldock *et al.* (2004) van suggerir tres mecanismes semblants: *recalcitrància biològica*, *capacitat biològica dels descomponedors* i *la protecció física*. Segons Lützow *et al.* (2006) aquests models conceptuals suggereixen que les estructures químiques recalcitrants biològicament són C-alquil i MO carbonitzada, i que els altres mecanismes són els responsables de la protecció de les molècules potencialment làbils i indueixen l'estructura química variable observada per la MO del sòl. Krull *et al.* (2003) van examinar mecanismes i processos d'estabilització de la MOS i van concloure que en les superfícies actives del sòl, l'adsorció i l'agregació poden retardar els processos de descomposició però la recalcitrància molecular sembla ser l'únic mecanisme pel que la MOS pot ser estabilitzada per llargs períodes temporals. Mayer (2004) va simplificar aquest ampli ventall d'hipòtesis en afirmar que tots aquests mecanismes proposats encaixen en dues categories responsables de l'oxidació retardada de la MO en els sòls i sediments, anomenada *recalcitrància orgànica* i *exclusió biòtica*.

En una línia similar, Six *et al.* (2002) van proposar tres mecanismes principals d'estabilització de MOS: *estabilització química*, *bioquímica* i *física* (veure figura 3). Quatre anys més tard, Lützow *et al.* (2006) van afegir que aquesta classificació és usada per diferents autors de manera confusa i que a la realitat aquests mecanismes se superposen (Theng *et al.*, 1989). Per exemple, alguns autors consideren que la formació de complexos organominerals és física, encara que la MO s'estabilitza definitivament a través d'interaccions químiques amb els minerals. Altres autors usen els termes protecció química i protecció bioquímica pels mateixos mecanismes (Lützow *et al.*, 2006). Els tres mecanismes, doncs, que identifiquen Lützow *et al.* (2006), modificats de Sollins *et al.* (1996), són: *inaccessibilitat espacial*, *conservació selectiva* i *interaccions amb les superfícies i ions metàl·lics*.

Tot i això, la classificació dels mecanismes proposada per Lützow *et al.* (2006) presenta una gran semblança amb la de Six *et al.* (2002), ja que: la inaccessibilitat espacial de Lützow *et al.* pot equivaldre a la protecció física de Six *et al.*, les interaccions amb les superfícies minerals i ions metàl·lics de Lützow *et al.* pot equivaldre a l'estabilització química de Six *et al.* (2002) i la conservació selectiva de Lützow *et al.* pot equivaldre a l'estabilització bioquímica de Six *et al.* Aquest treball utilitzarà la classificació de Six *et al.* (2002), però complementada amb els aportes que fa Lützow *et al.* (2006). En qualsevol cas, i més enllà de la qüestió de noms, sembla que existeix un acord general en identificar en dues categories els tres principals mecanismes de protecció de la MOS:

1. Recalcitrància o protecció bioquímica, i
2. Exclusió biòtica, que pot ser per:
  - a. Adsorció en superfícies o ions (protecció química)
  - b. Inclusió en microagregats (protecció física)



**Figura 1.3.** Principals mecanismes d'estabilització de la MOS. Font: Six *et al.*, 2002.

### 1.8.1. Estabilització química

És el resultat de la interacció química o fisicoquímica entre la MOS i els minerals del sòl (per exemple, amb les partícules de llim i argila). Alguns estudis han demostrat la relació entre l'estabilització del C i N orgànics en sòls i el major contingut d'argila o de llim (Sørensen, 1972; Merckx *et al.*, 1985; Feller i Beare, 1997; Hassink, 1997). A més del contingut d'argila, el tipus d'argila també influeix en l'estabilització de C i N orgànics (Feller i Beare, 1997; Sørensen, 1972). La relació entre l'estructura i l'habilitat del sòl per estabilitzar la MOS és un element clau en la dinàmica del C del sòl (Six *et al.*, 2002), i la protecció de MOS per partícules de llims i argiles està ben establerta (Feller i Beare, 1997; Hassink, 1997; Sørensen, 1972).

Hassink (1997) va examinar la relació entre les fraccions de MOS i la textura del sòl i va trobar una relació entre el C associat a les argiles i llims i la textura del sòl, encara que no va trobar cap correlació entre la textura i la quantitat de C en la fracció amb mida de sorra (per exemple el C de matèria orgànica particulada (MOP)). Basat en aquests resultats, va definir la capacitat del sòl de preservar C amb la seva associació amb les partícules de llim i argila (Six *et al.*, 2002).



Diversos autors (Mayer, 1994; Hassink, 1997; Six *et al.*, 2002) suggereixen una capacitat limitada de les partícules minerals del sòl de protegir la MO. Això, implica que el grau de saturació dels llocs protectors afecta al potencial de conservació de C nou afegit al sòl. Conseqüentment, hi hauria d'haver un potencial major per la preservació de la MO en els horitzons subsuperficials, on la saturació de la MO de les partícules minerals és petita (Six *et al.*, 2002).

Six *et al.* (2002) van expandir l'anàlisi de Hassink (1997) a diferents tipus d'ecosistemes (per exemple, bosc, prats i sistemes cultivats), tipus d'argiles (per exemple 1:1 *versus* 2:1) i rangs de mida per l'argila i el llim (0-20  $\mu\text{m}$  i 0-500  $\mu\text{m}$ ). D'aquí en van extreure resultats similars: una relació directa entre el contingut d'argiles i llims del sòl i la quantitat de C protegit al sòl, suggerint un nivell de saturació pel C associat a aquest tipus de materials.

Aquesta relació varia entre diferents tipus d'usos de sòl (per exemple, la MO associada a argiles i llims es veu reduïda amb el cultiu (Emerson, 1959), diferents tipus d'argila i diferents determinacions en les classes de mida dels llims i de les argiles. Altres autors, anteriors i posteriors, concreten que els continguts de MO de les subfraccions d'argila fines i grolleres depenen de la mineralogia i, més específicament, de la reactivitat de la superfície dels constituents del mineral (Anderson *et al.*, 1981; Kleber *et al.*, 2004). Això es deu al fet que diferents tipus d'argila presenten diferències substancials degut a la seva superfície específica, que dona lloc a diferents capacitats d'adsorbir materials orgànics. Sagggar *et al.* (1996) ja afirmava que la magnitud en què els metabòlits microbians produïts per la descomposició dels residus vegetals són estabilitzats en diferents sòls està controlat per l'àrea superficial específica (ASE) proporcionada pels minerals d'argila (Six *et al.*, 2002).

Kaiser i Guggenberger (2003) van demostrar que l'adsorció succeeix amb preferència als llocs reactius com les zones externes, les superfícies rugoses o els microporus. Les unions als llocs d'adsorció reactiva afavoreix l'acumulació superficial de MO de manera discontinua, més que en capes contínues (Ransom *et al.*, 1997; Mayer, 1999 -citats per Six *et al.*, 2002-). Els mateixos autors també van formular la hipòtesi que les primeres molècules adsorbides podien estar fortament estabilitzades per la unió amb múltiples lligands (Six *et al.*, 2002).

El fet que s'assumeixi habitualment que la MO esdevé estabilitzada a causa dels enllaços amb les superfícies minerals també es pot atribuir al fet que la MO del sòl en els llims fins i les fraccions d'argila és més antiga (Anderson i Paul, 1984; Scharpenseel *et al.*, 1989; Quideau *et al.*, 2001) o que té un temps de renovació més llarg (Balesdent *et al.*, 1987; Balesdent, 1996; Ludwig *et al.*, 2003) que la MO en altres fraccions del sòl (Chenu i Stotzky, 2002 -citats per Lützwow *et al.*, 2006-). També van mostrar que l'adsorció de MO soluble al material del subsòl redueix la mineralització de la MO en un 20-30% comparat amb la mineralització de la solució del sòl, i a més van suggerir que les petites molècules adsorbides a les superfícies dels minerals no poden ser utilitzades pels microorganismes a menys que se'n produeixi la desorció, tot i que aquest fet és difícil de demostrar, ja que la desorció pot ocórrer mitjançant secrecions microbianes durant els experiments (Lützwow *et al.*, 2006). Ells mateixos afirmen que l'adsorció de les macromolècules es

pot considerar no reversible i altres autors afegeixen que es pot associar amb canvis conformacionals que transformen les macromolècules en invariables a l'acció d'enzims extracel·lulars (Theng, 1979; Khanna *et al.*, 1998 -citats per Lütow *et al.*, 2006-). La degradació també es pot veure dificultada per l'adsorció de l'enzim rellevant als minerals d'argila més que per l'adsorció al substrat (Demaneche *et al.*, 2001 -citat per Lütow *et al.*, 2006). També altres estudis que investiguen la retenció de productes microbians específics corroboren la proposició de Hassink (1997), que afirma que el C associat amb complexos organominerals primaris està químicament protegit i la quantitat de protecció augmenta amb un increment de la proporció lim i argiles al sòl (Chantigny *et al.*, 1997; Guggenberger *et al.*, 1999; Puget *et al.*, 1999; -citats per Six *et al.*, 2002- i Sørensen, 1972). Amb tot, hi ha autors com Lütow *et al.* (2006) que remarquen la necessitat d'un millor coneixement de l'efecte de l'adsorció en els mecanismes i taxes de descomposició de la MOS.

Existeixen diversos mecanismes d'interacció de la MO amb les superfícies minerals (Lütow *et al.*, 2006): intercanvi de lligands, ponts amb cations polivalents, interaccions febles i complexació amb ions metàl·lics. Kleber *et al.* (2004) van mostrar que els grups reactius OH<sup>-</sup> en els òxids de Fe i Al i en els llocs externs dels fil·losilicats, que són capaços de formar ponts forts a través de l'intercanvi de lligands, són una mesura de la quantitat de MO estabilitzada en els sòls en associacions organominerals (Six *et al.*, 2002). Així, un mecanisme important per la formació d'associacions fortes entre les substàncies orgàniques i les minerals és l'intercanvi d'anions entre grups hidroxils (-OH) simples coordinats a les superfícies minerals, grups carboxil (COOH) i grups OH fenòlics de la MO (una reacció fortament exotèrmica) (Lütow *et al.*, 2006). La complexació de la MO en les superfícies minerals a través de l'intercanvi de lligands incrementa amb la baixada de pH, amb la màxima adsorció entre el pH 4,3 i 4,7, corresponent a valors de pKa dels àcids carboxílics més abundants en els sòls àcids (Gu *et al.*, 1994 -citat per Lütow *et al.*, 2006). L'intercanvi entre cations en les superfícies dels silicats laminars (que presenten càrrega permanent) i els cations orgànics (grups amino, amida i imino) succeeix usualment en un pH d'entre 5 i 6 en el punt isoelèctric de la majoria d'aminoàcids) (Oades, 1989; Jones i Hodge, 1999 -citats per Lütow *et al.*, 2006-). Respecte aquest tema, Lütow *et al.* (2006) asseguren que es necessiten més estudis per detallar la quantificació del paper de l'intercanvi de lligands en l'estabilització de la MO en diferents sòls.

Lütow *et al.* (2006) també destaquen la intercalació de la MO amb els fil·losilicats, és a dir, que l'accessibilitat de la MO es pot veure reduïda no només per la unió amb les capes externes dels fil·losilicats, sinó també per la seva unió en els espais interlaminars de les argiles. Els lligands orgànics dels enzims, proteïnes, àcids grassos o àcids orgànics poden fixar-se en els espais intercapa dels fil·losilicats expansibles (argiles 2:1), però només a pH<5, on el seu grau de dissociació és molt petit (Violante i Gianfreda, 2000). Kennedy *et al.* (2002) van proposar la intercalació de la MO en les intercapes dels fil·losilicats expansibles com el procés d'estabilització dominant en sòls àcids (pH<4). Tot i això, Eusterhues *et al.* (2003) no van trobar indicis d'intercalació de la MO en les superfícies internes dels fil·losilicats en dos sòls àcids forestals

d'Alemanya. Un problema en aquest context és que no existeixen mètodes específics per determinar la MO ubicada en aquests espais i per això la seva quantificació i caracterització química és molt poc consistent (Leifeld i Kögel-Knabner, 2001).

Normalment, els anions orgànics són repel·lits de les superfícies carregades negativament del sòl, mentre que si en el complex d'intercanvi hi ha presents cations polivalents es poden produir ponts que en faciliten la unió. A diferència del  $\text{Na}^+$  i el  $\text{K}^+$ , els cations polivalents són capaços de mantenir la neutralitat a la superfície neutralitzant la càrrega superficial (com per exemple la dels minerals d'argila) i el grup funcional acídic de la MO (com el  $\text{COO}^-$ ) i per això actuen com un pont entre dos llocs carregats. Els cations polivalents més presents en el sòl són el  $\text{Ca}^+$  i el  $\text{Mg}^+$ , en sòls neutres i alcalins, i hidroxipolications de  $\text{Fe}^+$  i  $\text{Al}^+$  en sòls àcids (Lützwow *et al.*, 2006). L'eficiència dels lligams de la MO als silicats a través de ponts de cations és més feble que els lligams d'intercanvi amb els hidròxids de Fe i Al (Benke *et al.*, 1999; Kaiser i Zech, 2000 -citats per Lützwow *et al.*, 2006-). Els ions de calci no formen complexos forts de coordinació amb molècules orgàniques, al contrari que els de ferro i alumini (Lützwow *et al.*, 2006). Els polisacàrids segregats pels microorganismes transporten càrregues negatives freqüentment degut a la presència d'àcids urònics que s'adsorbeixen fortament a les superfícies d'argiles carregades negativament a través dels ponts dels cations polivalents (Chenu, 1995 -citats per Lützwow *et al.*, 2006-). Per tant, per a una molècula orgànica de cadena llarga són possibles, en silicats laminars expansibles, diversos llocs d'unió a la partícula d'argila en llocs de càrrega permanent (Lützwow *et al.*, 2006).

Les interaccions hidrofòbiques són provocades per l'exclusió dels residus no polars (com el C aromàtic) de l'aigua, forçant la unió de grups no polars. Les forces de Van der Waals (electrostàtiques) poden operar entre àtoms o molècules no polars. En el cas dels enllaços d'hidrogen, un àtom d'hidrogen amb una càrrega positiva parcial interactua amb àtoms d'O o N parcialment carregats negativament. Així doncs, les forces de Van der Waals i els enllaços per pont d'hidrogen constitueixen els dos tipus d'interaccions febles més comuns en el sòl. Els silicats no expansibles o les partícules de quars sense capa de càrrega i sense espais interlaminars presenten només afinitat pels ponts febles. La càrrega negativa de la superfície dels altres minerals d'argila depèn del tipus i localització de l'excés de càrrega negativa creada per la substitució isomòrfica (Lützwow *et al.*, 2006). Els polisacàrids no carregats i els enzims extracel·lulars o altres proteïnes poden formar vincles a través de ponts d'hidrogen o forces de van der Waals gràcies a la presència de grups hidroxils i altres grups polars a la molècula (Quiquampoix *et al.*, 1995 -citats per Lützwow *et al.*, 2006-). El seu pes molecular típicament elevat ofereix un gran nombre de superfície potencial, i així es poden establir ponts forts entre els polisacàrids no carregats i les argiles (Theng, 1979 -citats per Lützwow *et al.*, 2006-). Les interaccions hidrofòbiques esdevenen més favorables a baix pH, quan els grups hidroxil i carboxil de la MO estan protonats (enllaçats amb un hidrogen) i quan la ionització del grup carboxil es veu suprimida (de Jonge *et al.*, 2007).

Com s'ha destacat més amunt, la quantificació i avaluació de l'estabilitat de les diferents interaccions organominerals en diferents tipus de sòls és incompleta en part degut als problemes

associats amb el fraccionament dels lligams de la MO amb diferents minerals *in situ*. S'estan desenvolupant diferents mètodes que poden estimar la mida i temps de renovació del compartiment de MO estabilitzada per òxids d'hidrogen *in situ* (Lützow *et al.*, 2006).

Quant a l'estabilització de la MO per complexació amb ions metàl·lics, Lützow *et al.* (2006) afirmen que la interacció de la MO amb ions metàl·lics és ben coneguda i ha estat recentment revisada per Tipping (2002). En comparació amb la química dels ponts metàl·lics, hi ha menys informació disponible sobre l'efecte d'aquests en l'estabilitat de la MO al sòl o sobre els mecanismes involucrats (Lützow *et al.*, 2006). Els ions metàl·lics que han estat considerats com a potencials estabilitzadors de la MO del sòl són el  $\text{Ca}^{2+}$ , l' $\text{Al}^{3+}$  i el  $\text{Fe}^{3+}$  (Baldock i Skjemstad, 2000) i els metalls pesants. La primera evidència de l'efecte estabilitzador dels ions de  $\text{Ca}^{2+}$  en la MO del sòl va ser aportada per Sokoloff (1938). A partir d'aleshores, diversos estudis han mostrat efectes similars dels ions de  $\text{Ca}^{2+}$  en la mineralització de la MO del sòl i la seva solubilitat (Muneeer i Oades, 1989) i el gran contingut de MO en els sòls calcaris és també atribuït a l'efecte dels ions  $\text{Ca}^{2+}$  (Oades, 1988). Diversos estudis expliquen efectes estabilitzants de l'alumini a la MO del sòl, basats en dades de camp o experiments controlats (per exemple, Martin *et al.*, 1972; Blaser *et al.*, 1997; Mulder *et al.*, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

Pel que fa a sòls àcids, hi ha un consens general en afirmar que la interacció de la MO del sòl amb l' $\text{Al}^{3+}$  i el  $\text{Fe}^{3+}$  és la raó principal per l'estabilitat de la MO en *podzols* (Lundström *et al.*, 2000; Zysset i Berggren, 2001; Nierop *et al.*, 2002). Tot i això, aquesta conclusió està basada principalment en evidències indirectes, i les dades experimentals en l'estabilitat dels complexos de MO amb Al i Fe són encara poc freqüents (Lützow *et al.*, 2006). La proporció Al/C de la matèria orgànica dissolta (MOD) sembla ser un paràmetre important per la seva estabilitat contra la descomposició microbiana (Schwesig *et al.*, 2003; Boudot *et al.*, 1989; -citats per Lützow *et al.*, 2006-). En els estudis d'incubació a llarg termini, Schwesig *et al.* (2003) van mostrar que per la MOD natural, les proporcions  $\text{Al/C} > 0,1$  incrementaven el temps de vida mitjana de la fracció MOD estable fins a quatre vegades (Lützow *et al.*, 2006).

També cal tenir en compte que per l'alumini (i en menor mesura, pel ferro), l'efecte inhibitor en la respiració del sòl i la conseqüent acumulació de MO del sòl ha estat mostrat en nombrosos estudis de camp i de laboratori (Tyler *et al.*, 1989; Giller *et al.*, 1998; Adriano, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Les concentracions de metalls pesants requerides per induir el retard de la respiració del sòl sovint varia entre un i tres ordres de magnitud, depenent de l'experiment i les condicions del lloc i en el metall considerat (Lützow *et al.*, 2006). L'acumulació de la MO del sòl als voltants de les fonts d'emissió de metalls pesants en comparació amb els llocs no contaminats està ben documentada (McEnroe i Helmesaari, 2001; Johnson i Hale, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Tot i això, els efectes dels metalls en l'estabilització de la MO encara són poc coneguts i difícils de diferenciar, amb canvis en la qualitat del substrat per la complexació amb els metalls, dels efectes tòxics directes dels metalls en els microorganismes del sòl i efectes directes dels metalls en els enzims extracel·lulars (Lützow *et al.*, 2006). Canvis en la mida molecular, càrrega i propietats estèriques de la MO del sòl induïdes per la complexació amb metalls probablement

disminuirà la seva accessibilitat als enzims del sòl (McKeague *et al.*, 1986 -citad per Lützow *et al.*, 2006-) reduint així la seva disponibilitat a l'atac microbià. Els complexos d'alumini són més estables en comparació amb els compostos lliures, però els efectes de l'Al<sup>3+</sup> en la degradació sota condicions de camp són menys evidents que en el laboratori (Jones *et al.*, 2001 -citad per Lützow *et al.*, 2006-).

Lützow *et al.* (2006) resumeixen que l'evidència de l'estabilització de la MO en el sòl a través de les interaccions amb ions metàl·lics hi és, però en general les conclusions pel que fa a la seva rellevància quantitativa en els sòls és difícil d'establir, i fan falta més estudis sistemàtics i comparacions de mecanismes. Resoldre aquestes incerteses és complicat perquè els mecanismes i els seus efectes depenen de les concentracions i les formes d'unió, i són elements específics. A més, l'efecte d'alguns metalls (Ca, Mg, Al, Fe) sovint no es pot separar de la seva habilitat de formar ponts catiónics.

### 1.8.2. Estabilització bioquímica

L'estabilització bioquímica de la matèria orgànica ve donada gràcies a la complexa composició química que té. Aquesta composició química complexa pot ser una propietat heretada del material de la plantes (lignines, polifenols, etc.) o pot ser adquirida durant la descomposició a través de la condensació i complexació dels residus de la descomposició, donant-los més resistència a la descomposició subseqüent. Per tant, la MOS és estabilitzada per la seva resistència bioquímica a la descomposició, inherent o adquirida (Cadisch i Giller, 1997 -citats per Six *et al.*, 2002-). Quan es considera la protecció bioquímica de la MOS, es necessari tenir en compte el concepte del nivell de saturació de C d'un sòl en un cert ecosistema, aquest concepte clau es desenvoluparà mes endavant.

L'estabilització bioquímica de la MOS correspon a la fracció o reservori anomenat "passiu" (Parton *et al.*, 1987 -citad per Six *et al.*, 2002-) i la mida d'aquesta porció ha estat identificada analíticament com la fracció no hidrolitzable sota un atac àcid (Leavitt *et al.*, 1996; Paul *et al.*, 1995; Trumbore 1993 -citats per Six *et al.*, 2002-). Usant el mètode de datació de C-14, s'ha trobat que, en la capa superficial del sòl, el C no hidrolitzable és aproximadament 1300 anys més antic que el C total del sòl (Paul *et al.*, 2001). L'estabilització d'aquest compartiment i la seva subseqüent edat més antiga és probablement el resultat de la seva composició bioquímica (Six *et al.*, 2002). Tot i això, cal comentar que la relació entre la biodegradabilitat i la facilitat d'hidrolitzar la MOS ha estat qüestionada després de no trobar grans diferències entre les dinàmiques de fraccions de C hidrolitzables i no hidrolitzables (Balesdent, 1996). Altres autors, però, com Six *et al.* (2002), escullen la tècnica de la hidròlisi àcida per diferenciar el compartiment de C passiu i més antic, argumentant que és la millor tècnica disponible i la més senzilla per definir aquest compartiment de C, 'després que s'hagi demostrat que altres mètodes no són apropiats per aquestes aplicacions (Paul *et al.*, 2001; Trumbore, 1993 -citad per Six *et al.*, 2002-).

D'altra banda, Lützow *et al.* (2006) defineixen l'estabilització bioquímica com la conservació selectiva donada per l'acumulació de molècules recalcitrants durant la mineralització dels components més làbils, i diferencien entre *la recalcitrància primària*, com una funció de les seves característiques moleculars autòctones, que també podríem anomenar *recalcitrància heretada*, i *la recalcitrància secundària* dels productes microbians i faunístics, els materials carbonitzats i els polímers húmics. Per tant, aquesta classificació de recalcitràncies de Lützow *et al.* (2006) es pot comparar amb la divisió de la composició química inherent o adquirida que afavoreix la resistència de la MO a la descomposició.

*La recalcitrància primària* és la dels desfets de la planta i els rizodipòsits (dipòsits en les arrels). Aquests residus aeris i subterranis de la vegetació estan compostos per barreges complexes de components orgànics, principalment polisacàrids (midó, cel·lulosa, hemicel·lulosa i pectina; entre 50 i 60%) i lignina (15-20%), però també per proteïnes, polifenols (com els tanins), clorofil·la, cutina i suberina, lípids i ceres (10-20%). Alguns d'aquests compostos són considerats menys biodegradables degut a la seva composició estructural (Lützow *et al.*, 2006).

La relativa abundància d'aquests components varia notablement entre les diferents espècies de plantes (Kögel-Knabner, 2002 -citada per Lützow *et al.*, 2006-), però aquesta variabilitat només es coneix per un nombre limitat d'espècies vegetals (Lützow *et al.*, 2006). Pels cultius d'agricultura, com els cereals o les plantes farratgeres, les dades disponibles indiquen que durant el creixement de les plantes fins a la maduresa, sobre un 20% en el cas dels cereals i un 50% en el cas de les plantes farratgeres del C total assimilat que és traslladat a les arrels està subjecte a la descomposició (Hansson i Steen, 1984; Paustian *et al.*, 1990; Kuzyakov *et al.*, 1999; Kuzyakov i Domansky, 2000; Augustin *et al.*, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). La lignina i suberina es consideren sovint com a precursoros dels compartiments estables de MO (Lynch i Whipps, 1990; Balesdent i Balabane, 1996; Nierop, 1998; Rumpel *et al.*, 2002; Nierop *et al.*, 2003; Nierop i Verstraten, 2003 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

Les propietats moleculars que influencien les taxes de descomposició d'aquests substrats naturals són: la mida de partícula, la polaritat, els ponts amb èters, àtoms de C quaternaris, grups de N fenils i heterocíclics i cadenes llargues d'hidrocarburs, entre d'altres (Ottow, 1997 -citada per Lützow *et al.*, 2006-). El temps de renovació dels monòmers simples com la glucosa i els aminoàcids, com s'ha determinat en diversos experiments de laboratori, pot ocórrer en hores o dies. Els polímers (per exemple, polisacàrids, proteïnes) tenen temps de renovació més llargs, com setmanes, i les estructures encara més complexes com els heteropolímers es poden renovar en mesos. Una característica de les substàncies macromoleculares làbils és l'ocurrència de lligams hidrolítics, que són descompostos per hidrolases, un grup ubic d'enzims (per exemple, la cel·lulasa, la glucosidasa, la pectinasa), que són capaços d'hidrolitzar lligams èter, pèptid, i altres lligams entre C i N (Lützow *et al.*, 2006).

Els polímers més resistents a la degradació contenen anells aromàtics, com la lignina i un rang de molècules polimetil·liques, com lípids i ceres, cutina i suberina (Derenne i Largeau, 2001 -citats

per Lützow *et al.*, 2006-). Diverses investigacions de laboratori i de camp mostren que aquests components són preservats de manera selectiva durant la fase inicial de degradació o mineralització ràpida dels residus de les plantes (Kalbitz *et al.*, 2003 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

La recalcitrància secundària és dividida per Lützow *et al.* (2006) entre productes microbians i faunístics, materials carbonitzats i polímers húmics. Generalment, el C de la biomassa microbiana del sòl representa només entre un 0,3 i un 7% del contingut de carboni orgànic total (COT) (Wardle, 1992 -citats per Lützow *et al.*, 2006-) i la quantitat de C immobilitzat pels animals del sòl és menor a un 1% del COT (Wolters, 2000). És per això que el paper directe de la biomassa microbiana i faunística en la immobilització del C al sòl es pot considerar com a minoritari (Scholes, 1995; -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Wolters, 2000). La fauna del sòl juga un rol més important triturant els materials de les plantes, barrejant la MO en el perfil del sòl i convertint-lo en material excretat (Lützow *et al.*, 2006).

Tot i el paper minoritari que desenvolupen la fauna i els microorganismes, hi ha una evidència creixent que una gran part de la MO estable dels sòls està constituïda per compostos derivats d'aquests (Lützow *et al.*, 2006). Els residus microbians en el sòl contenen components específics dels microorganismes, com la mureïna, quitina i certs lípids (Kögel-Knabner, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), que s'acumulen en el sòl (Kögel-Knabner, 1993; Amelung *et al.*, 1999; Marseille *et al.*, 1999; Kiem i Kögel-Knabner, 2003 -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Guggenberger *et al.*, 1994). Els fongs i també algunes bacteries sintetitzen pigments negres i marrons, anomenats melanines, dels que només es coneix una part de la seva composició. Poc se sap sobre la seva descomposició i el seu destí en els sòls, però són considerats recalcitrants degut a la seva estructura aromàtica (Kögel-Knabner, 2002; Knicker, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Les estructures macromoleculares orgàniques sintetitzades pels animals del sòl comprenen cutícules quitinoses reforçades amb esclerotina, i queratines de les carcasses d'insectes herbívors, per exemple. La seva degradació requereix una gran varietat de microorganismes especialitzats (Krsek i Wellington, 2001; Saxena *et al.*, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

No es pot considerar estrictament estabilització bioquímica la presència de grans quantitats de polissacàrids i proteïnes d'origen microbià associada a la matèria orgànica més vella. La presència d'aquests components s'interpreta més aviat com el resultat d'una contínua re-síntesi microbiana i reciclatge de biomassa (Sørensen, 1975, 1981, 1983; Amelung *et al.*, 2002; Kiem i Kögel-Knabner, 2003; Knicker, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Gleixner *et al.*, 2002). Els rols de la re-síntesi microbiana, el reciclatge, els mecanismes involucrats en aquests processos i el seu impacte quantitatiu en l'estabilització de la MO en el sòl no estan, però, suficientment clars i aquest és encara un camp prometedori de recerca (Lützow *et al.*, 2006).

Quant als materials carbonitzats, el foc pot crear un rang de compostos aromàtics altament condensats i complexos, anomenats genèricament *black carbon* (BC), MO carbonitzada o també MO pirogènica. Aquest BC contribueix, per exemple, en més del 45% en el COT del sòl en els *Chernozems* d'Alemanya (Schmidt *et al.*, 1999; Brodowski *et al.*, 2005) i ha estat identificat com el



principal responsable de la gran fertilitat de la *Terra Preta* (terres negres), a l'Amazònia. En sòls amb àrees altament industrialitzades d'Alemanya, la deposició atmosfèrica de les partícules de combustió i de la pols de carbó de les indústries processadores de carbó, poden haver arribat a contribuir a més del 80% del COT del sòl (Rumpel, *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2000 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). D'altra banda, els continguts de C carbonitzat són molt petits o no es poden detectar en sòls dels boscos temperats que no han estat subjectes a cremes regulars (Skjemstad *et al.*, 1997; Schöning *et al.*, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-) i fins i tot poden ser petits en sòls forestals que es cremen sovint (Czimczik *et al.*, 2005 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Cal dir, de totes maneres, que aquestes estimacions es poden considerar encara provisionals, atesa la manca d'un mètode analític que identifiqui i quantifiqui clarament totes les formes de BC, i no altres formes de C.

Aquest BC o també anomenat carbó vegetal (*charcoal*) té un temps de residència estimat d'entre 500 i 10.000 anys en els sòls (Skjemstad *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), que fa pensar que la seva formació ve donada pels processos d'estabilització del C que resulten en una retenció efectiva de carbó al sòl (Swift, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), però hi ha una evidència creixent que la MO carbonitzada no és inert del tot als sòls (Lützow *et al.*, 2006). S'han identificat processos d'oxidació abiòtica del BC en sòls, responsables probablement de la generació de capacitat d'intercanvi catiònic en aquests materials, i fins i tot alguns autors com Bird *et al.* (1999) van trobar que el BC podria ser degradat en l'escala temporal de dècades a centenes. En aquest sentit, Hamer *et al.* (2004) van mostrar que els materials vegetals carbonitzats són metabolitzats en una taxa major amb la presència de fonts de C fàcilment disponibles (com la glucosa), indicant així una recalcitrància induïda per la falta dels substrats energètics (Lützow *et al.*, 2006). La dificultat en la quantificació del temps de residència del BC al sòl porta a incerteses considerables respecte el seu rol en el cicle global del C (Masiello *et al.*, 2004; Schmidt, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

Tot i que els diferents mètodes utilitzats per l'anàlisi de la MO carbonitzada presenten una gran variabilitat en les dades (Schmidt *et al.*, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), hi ha actualment evidència de la presència de MO carbonitzada en diferents sòls (Lützow *et al.*, 2006). A més de la conservació selectiva, la interacció amb minerals pot ser responsable de l'estabilització de part de la MO carbonitzada degradada (Brodowski *et al.*, 2005). L'optimització i estandardització de la determinació de MO carbonitzada és, per tant, un camp de recerca futura (Lützow *et al.*, 2006).

L'últim punt que Lützow *et al.* (2006) analitzen de la recalcitrància secundària, dins la conservació selectiva, és la *recalcitrància dels polímers húmics*. Els conceptes tradicionals de la humificació assumeixen que els polímers húmics estan formats per la descomposició parcial dels polímers dels residus de les plantes seguida per reaccions de condensació i polimerització (Waksman, 1938; Kononova, 1961; Martin i Haider, 1971; Schnitzer i Kahn, 1972; Flaig *et al.*, 1975; Stevenson, 1994 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Aquests processos impliquen que els polímers formats tenen estructures químiques úniques, diferents dels polímers precursors de la planta. D'aquesta manera

no són degradables pels enzims normals dels microorganismes i són, per tant, recalcitrants o resistents a la degradació (Hedges, 1988; Stevenson, 1994 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

En el context d'aquestes discrepàncies entre estudis, diversos autors (Burdon, 2001; Bladock *et al.*, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Hedges *et al.*, 2000) han postulat que la MO del sòl és una barreja de compostos derivats de l'activitat microbiana i vegetal i que la polimerització extracel·lular no és rellevant en el sòl. Una altra resposta davant d'aquest context va ser la de Piccolo (2002) que va proposar un concepte de les substàncies húmiques com a associacions de molècules agregades entre sí de forma heterogènia i relativament petites. Segons aquest model conceptual, les petites molècules derivades de la descomposició dels vegetals i dels residus microbians formen grups a través d'interaccions hidrofòbiques i per enllaços d'hidrogen donant lloc a la gran mida molecular aparent de les substàncies húmiques (gairebé macromolecular). Actualment no està clar com aquestes molècules es podrien estabilitzar als sòls (Lützow *et al.*, 2006).

Els resultats recollits per Lützow *et al.* (2006) sobre la conservació selectiva dels compostos orgànics degut a la seva naturalesa recalcitrant impliquen un canvi progressiu de la composició dels residus durant les fases inicials de descomposició, però no expliquen l'estabilització a llarg termini dels compostos potencialment làbils. Aquesta conclusió contrasta amb la de Krull *et al.* (2003), que suggereixen que la conservació selectiva degut a la recalcitrància de la MO és l'únic mecanisme pel que el CO del sòl pot ser protegit durant llargs períodes de temps (Lützow *et al.*, 2006). A més, tot i que molts autors afirmen que és la MO refractant o recalcitrant la responsable de l'estabilització a llarg termini de C al sòl (Falloon i Smith, 2000 citat per Lützow *et al.*, 2006), els motius de la millor estabilitat d'aquesta MO antiga al sòl, el seu origen i composició, i els seus mecanismes d'estabilització no són clars, com s'ha comentat (Lützow *et al.*, 2006).

Tot i els diferents graus de conservació selectiva mitjançant la *recalcitrància primària i secundària*, Lützow *et al.*, 2006 conclouen que la comunitat microbiana és omnipotent en la degradació de qualsevol MO natural en el sòl. Hamer *et al.* (2004) i Hamer i Marschner (2005) van mostrar que la mineralització de MO recalcitrant es podria augmentar mitjançant l'addició de substrats fàcilment degradables, com la fructosa, la glucosa o l'alanina. Aquest procés es va denominar mineralització cometabòlica. Així, l'estabilitat de la MO podria també ser simplement un resultat de l'accessibilitat de substrat i no de la seva naturalesa recalcitrant. Per tant, la recalcitrància molecular de la MO natural no és absoluta, sinó relativa (Lützow *et al.*, 2006).

### **1.8.3. Protecció física**

La MOS acumulada en els microagregats està protegida de la descomposició dels microorganismes i els enzims degut a les barreres físiques entre el substrat i la biomassa microbiana. L'estabilització física es afavorida per la reducció en la difusió d'oxigen dintre els microagregats i la manca d'aigua que limiten la taxa d'activitat microbiana (Six *et al.*, 2000). D'altra banda, la inclusió de MO en els agregats poden produir canvis en la qualitat d'aquesta.

Golchin *et al.*(1994) van reportar diferències significatives en l'estructura química de la fracció de MOS làbil que es trobava disponible i la que estava protegida dintre dels microagregats. La protegida contenia una elevada concentració de C i N en comparació amb la disponible, hi havia una major concentració d'àcids grassos, lípids, pèptids i proteïnes, mentre que la concentració de carbohidrats i polisacàrids era baixa. Això suggereix que la transformació de la fracció làbil dintre dels microagregats és una descomposició selectiva a favor dels components més fàcilment degradables com són els carbohidrats, i per tant, una preservació de la fracció de carboni estable o resistent. Les pertorbacions físiques, atès que impliquen un trencament més o menys important dels agregats, incrementa l'accessibilitat d'aquesta MO protegida i, per tant, la facilitat que sigui mineralitzada. Quan un sòl és utilitzat per cultivar, per exemple, una de les principals causes de la pèrdua de la matèria orgànica és precisament el trencament dels agregats que facilita així la disponibilitat d'aquesta. Per tant, s'ha demostrat una influència positiva de l'agregació en el segrest de carboni al sòl (Six *et al.*, 2002).

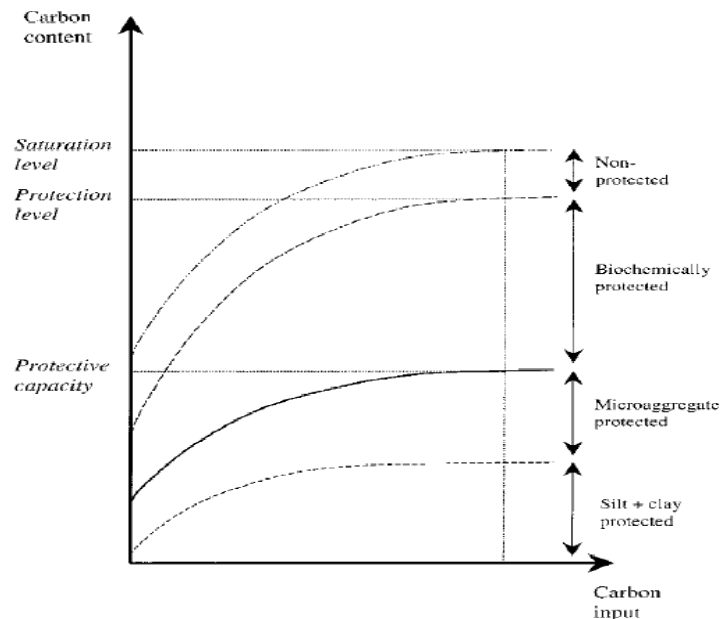
La protecció física de la MO és fàcilment demostrable comparant l'activitat respiratòria de mostres de sòl no pertorbades amb la de mostres que han estat subjectes a disgregació mecànica.

### 1.9. Saturació de Carboni i els models de la dinàmica de la MOS

La majoria dels models de la dinàmica de la MOS assumeixen una cinètica de primer ordre per a la descomposició de la MOS en cadascun dels diferents reservoris o fraccions, que significa que l'equilibri de la reserva de C és proporcional als *inputs* de C (Paustian *et al.*, 1997). Aquests models prediuen que el reservori de C del sòl pot, en teoria, ser incrementat sense límit, sempre que les entrades de C incrementin, sense suposició de saturació de C (Six *et al.*, 2002). No obstant això, alguns autors com Campbell *et al.* (1991) (-citat per Six *et al.*, 2002-) i Solberg *et al.* (1997) van demostrar un límit en el contingut de C en els sòls estudiats, quan l'increment d'aquest era nul en augmentar de dues a tres vegades el seu *input*. Aquests resultats van suggerir ja des d'aquell moment que els sòls tenen una capacitat limitada d'emmagatzemar C, que seria el que en un futur s'anomenaria nivell de saturació.

Els models de reservoris esmentats han tingut èxit durant molt de temps per representar les dinàmiques de la MOS sota condicions normals i pràctiques de gestió habituals (Paustian *et al.*, 1992; Parton *et al.*, 1994), usualment, per sòls amb nivells de C de baixos a moderats (<5%). Però hi ha algunes situacions que posen en dubte la seva validesa per projectar les dinàmiques de la MOS a llarg termini sota escenaris d'increment constant d'entrades de C (Donigian *et al.*, 1997 - citat per Six *et al.*, 2002-). És així, com els estudis de la dinàmica de la MOS s'estan desenvolupant sota un nou marc de referència donat pel concepte de *saturació* de carboni al sòl, concepte que es refereix al límit de la capacitat d'emmagatzematge de carboni del sòl. Aquest nivell de saturació està relacionat amb els processos fisicoquímics i biològics d'estabilització o de protecció de la MOS. La saturació de carboni al sòl representa una limitació a aquests processos i, per tant, a la capacitat de segrest de carboni al sòl. Així doncs, en els nous models cada reservori o "*pool*" té

una pròpia dinàmica de descomposició i els seus mecanismes d'estabilització determinats per la saturació de carboni (veure figura 1.4)(Six *et al.*, 2002).



**Figura 1.4.** Dinàmica de l'estabilització o segrest de la MOS relacionada amb els mecanismes de protecció i el nivell de saturació. Font Six *et al.*, 2002. Els diferents mecanismes de protecció de la MOS apareixen aquí descrits com a "Silt + clay" (protecció química), "Microaggregate" (Protecció física) i "Biochemically" (Protecció bioquímica o humificació). El terme "Non-protected" fa referència a la matèria orgànica particulada o lleu.

### 1.10. La matèria orgànica i els fangs de depuradora

La major part de les terres utilitzades en la restauració de pedreres són deficitàries en MO i un ampli ventall de nutrients, de manera que l'aportació d'esmenes orgàniques és fonamental per millorar-les i augmentar les possibilitats d'èxit de la restauració. És així, com la incorporació de fangs pot ser molt útil per corregir aquesta mancança. Cal tenir en compte, però, la qualitat o el tipus de matèria orgànica que s'hi afegeix. En els sòls agrícoles i forestals, llevat de la capa superficial de fullaraca (virosta, horitzó orgànic), la major part de la matèria orgànica està constituïda per humus. L'humus té una composició complexa i molt estable que el fa difícilment degradable pels microorganismes, de manera que pot perdurar en el sòl durant molts anys. En canvi, els residus orgànics que s'afegeixen al sòl, especialment els fangs de depuradora, tenen una part considerable de matèria orgànica fàcilment mineralitzable o làbil, que en ser incorporada al sòl es pot degradar en un breu període de temps. En el cas particular dels fangs de depuradora, és comú que la matèria orgànica làbil representi d'un 50 a un 70% de la matèria orgànica total.

La relació carboni:nitrogen (C/N) és un índex que ajuda a avaluar la qualitat de la matèria orgànica del sòl i dels adobs orgànics que s'hi incorporen. La interpretació d'aquesta relació és diferent segons si es tracta de sòls o de residus. En sòls agrícoles i horitzons organominerals de sòls forestals, els valors majors de 15 indiquen poca descomposició de la matèria orgànica,

associada a sòls pobres en nutrients o zones de climatologia desfavorable, mentre que els valors propers o inferiors a 8, en terrenys no fertilitzats amb nitrogen, corresponen a matèria orgànica que és molt vella o humificada i, sovint, en una baixa proporció. Quant als residus orgànics, una relació  $C/N > 25$  indica una riquesa de carboni que és característica de restes fresques o poc degradades com, per exemple, un compost verd. Valors molt elevats de la relació  $C/N$  impliquen, quan aquests materials són incorporats al sòl, notables creixements de la biomassa microbiana, que pot ocasionar episodis temporals d'immobilització microbiana del N. Contràriament, els fangs de depuradores biològiques tenen una relació  $C/N$  generalment baixa (5-9). En ser incorporats al sòl es produeix, en aquest cas, una mineralització neta del N, fet que els converteix en un bon adob nitrogenat.

Cal tenir en compte, de tota manera, que la relació  $C/N$  dels residus orgànics pot estar molt influïda per la composició i els tipus de materials que els constitueixen, i també pel procés d'elaboració o tractament, la incorporació d'additius, etc.

Per tal d'avaluar la quantitat de matèria orgànica que podrà mineralitzar-se quan un residu orgànic s'incorpori al sòl és adient mesurar el seu grau d'estabilitat química, anàlisi que es basa en la quantificació del carboni (o de nitrogen) que resisteix una hidròlisi àcida parcial. En aquest context, el grau d'estabilitat o recalcitrància indica la proporció de matèria orgànica estable respecte a la quantitat total que presenta el residu. Els residus orgànics que s'incorporen al sòl han de tenir un mínim grau d'estabilitat. Com més gran en sigui el grau d'estabilitat, més perdurable serà l'efecte de l'esmena orgànica en el sòl, i això tindrà una repercussió directa sobre el contingut de matèria orgànica en els sòls restaurats. Els fangs de depuradora, malgrat haver sofert uns processos de digestió aeròbica o anaeròbica, tenen uns graus d'estabilitat relativament baixos, propers al 40% en molts casos. Això significa que més de la meitat de la seva matèria orgànica es pot mineralitzar amb facilitat quan siguin incorporats al sòl. No és convenient utilitzar fangs que tinguin un grau d'estabilitat inferior al 30% en restauracions d'activitats extractives, ja que difícilment s'assolirà l'objectiu principal d'incrementar el contingut de matèria orgànica dels sòls restaurats més enllà d'uns pocs mesos després d'incorporar-los. Per contra, les elevades taxes de mineralització d'aquests materials, amb l'important alliberament de nutrients que impliquen, poden ocasionar problemes de sobrefertilització, salinització, etc.

Els fangs de depuradora, quan s'han incorporat al sòl, incrementen l'activitat dels microorganismes que degraden una part important de la matèria orgànica afegida, la fracció més fàcilment mineralitzable o làbil. Després d'un any, la meitat o més del carboni afegit s'ha transformat en  $CO_2$ , i també s'ha transformat una bona part del nitrogen, que passa a formes amoniacals i, posteriorment, nítriques (Ortiz, 1998).

Per tant, a l'hora de caracteritzar fangs de depuradora per veure la seva viabilitat per a restaurar sòls o per adobar-los és imprescindible de quantificar-ne el contingut de matèria orgànica que tenen i la seva estabilitat. Caldria, a més, descartar aquells fangs que presentin valors superiors al 80% de matèria orgànica, ja que són indicatius de fangs amb matèria orgànica poc estabilitzada.

Cal tenir en compte, d'altra banda, que la taxa de descomposició (una de les vies principals d'*output* de C i MOS en general) del C aportat pel fang de depuradora es pot veure afectada, a part de per les característiques del propi fang (com la font i la composició), per les característiques del sòl (com la textura i el pH), les condicions ambientals (com la temperatura i la humitat) i les condicions d'aplicació del fang (per exemple, la taxa de càrrega i el mètode d'aplicació) (Ortiz, 1998).

En qualsevol cas, és comú que la incorporació de fangs de depuradora a substrats de restauració vagi seguida d'un període, generalment d'uns quants mesos, d'una intensa activitat mineralitzadora. Aquest fet es pot considerar positiu des del punt de vista de l'ecologia de la restauració, ja que suposa un important alliberament de nutrients que faran possible l'establiment d'una coberta vegetal més o menys estable. Però aquesta remarcable activitat de mineralització també pot implicar uns riscos, com són l'increment en les pèrdues de nutrients per lixiviació, i la pèrdua de matèria orgànica del sòl, en comparació amb els nivells assolits just després de l'adobat orgànic (Ortiz, 1998).

El risc d'exportar quantitats importants de nutrients, que pot contaminar d'altres sistemes adjacents al sòl –com l'atmosfera i els cursos superficials o freàtics d'aigua– pot ser controlat mitjançant la restricció de la dosi de fangs a incorporar al sòl, o la superfície total a tractar per adobat orgànic.

Quant a la pèrdua de matèria orgànica, el nivell final d'equilibri que assoliran els sòls adobats amb fangs de depuradora serà el balanç resultant dels outputs (essencialment, per mineralització, tot i que també pot ser per escolament, erosió i lixiviació) i els inputs (nova incorporació de matèria orgànica a partir dels residus d'animals i plantes que colonitzaran la superfície restaurada). No es contempla, en casos de restauració de sòls, la incorporació reiterada de residus orgànics, sinó que l'aplicació és pràcticament sempre única.

Cal notar, en la previsió d'aquest balanç, que la determinació del grau d'estabilitat de la matèria orgànica dels fangs ens dóna una estimació de la quantitat màxima de matèria orgànica que es podrà mineralitzar, ja que constitueix una mesura de la matèria orgànica bioquímicament estable o recalcitrant que hi ha als fangs. La mineralització de la matèria orgànica làbil i, en conseqüència, potencialment mineralitzable, dependrà però de la intensitat en què actuen els mecanismes de protecció física i química un cop els fangs hagin estat incorporats al sòl. En aquest sentit, convé tenir present que els substrats de restauració acostumen a ser quasi exclusivament minerals i que, per tant, és previsible que estiguin molt lluny de la seva capacitat de saturació de C.

Per tant, no sembla forassenyat pensar que la incorporació de fangs de depuradora al sòl durant el procés de millora del substrat hagi de repercutir, malgrat que la proporció de matèria orgànica estable sigui baixa, en un increment mantingut en el temps en la concentració de MOS, fonamentalment per la conservació de la MO recalcitrant i la protecció d'una porció més o menys rellevant de la MO làbil.

## **2. OBJECTIUS**

### **2.1. Objectiu general**

Avaluar els processos d'estabilització de la MOS en relació a la capacitat de segrest de carboni i la qualitat de la matèria orgànica d'un sòl restaurat amb fangs de depuradora mitjançant la quantificació de la seva quantitat total i de diferents fraccions rellevants, i el seu paper com a reservori de carbon en el context del canvi climàtic.

### **2.2. Objectius específics**

- Quantificar els canvis temporals de la quantitat i qualitat de carboni (làbil i resistent) segrestat en un sòl restaurat amb fangs de depuradora.
- Determinar si la dosi aplicada de fang durant el procés de restauració té repercussió en la quantitat i qualitat de carboni segrestat.
- Valorar el paper d'un sòl restaurat amb fangs de depuradora en la dinàmica del canvi climàtic.
- Proposar aspectes claus per a una millora futura de la gestió en la restauració i conservació del sòl degradats per activitats extractives.



### 3. DESCRIPCIÓ DE LA ZONA D'ESTUDI

Les parcel·les es van instal·lar en una zona de talussos restaurats l'any 1992 en una pedrera de l'empresa Rubau S.A. situada a la part nord de Girona (Ctra. De Palamós, s/n). Es tracta d'una pedrera de calcàries eocèniques on s'extreuen materials per a la construcció.

Aquesta pedrera es va seleccionar per tenir un material geològic calcari que proporciona un substrat òptim per l'aplicació de fangs i, per la proximitat a l'estació depuradora d'aigües residuals de Girona (DARGISA) que va subministrar els fangs. A més, és una pedrera de dimensions mitjanes, representativa de les extraccions de calcària. En la figura 3.1 es pot observar la zona on s'ubica la pedrera.



**Figura 3.1.** Ortofotomapa de la zona on s'ubica la pedrera i l'EDAR. Font: Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC).

Pel que fa al clima, la zona s'emmarca dins del *Mediterrani Prelitoral Nord*, exceptuant a la seva part més oriental i a l'extrem meridional, on es pot qualificar de *Litoral*. La precipitació mitjana anual augmenta en sentit SE–NW, registrant-se des de valors al voltant dels 650 mm fins a precipitacions abundants, al voltant dels 1000 mm a l'extrem nord-occidental. La màxima precipitació es dona a la tardor i a la primavera. Només el mes de juliol és àrid. Els hiverns són moderats i els estius calorosos, sent l'amplitud tèrmica entre baixa i mitjana. El període lliure de glaçades va de maig a setembre (Servei Meteorològic de Catalunya).

## 4. MATERIAL I MÈTODES

### 4.1. Disseny experimental

Aquest treball es basa en una de les primeres experiències d'utilització de fangs de depuradora en la restauració de pedreres de calcària que es va realitzar a Catalunya, l'any 1992. L'objectiu d'aquesta primera experiència va consistir fonamentalment en l'assaig de dues dosis i dues formes d'aplicació diferents.

La dosi de fang que es va assajar en aquells moments correspon a un 7,5%<sup>11</sup> de matèria seca de fang sobre terra fina seca (<2mm) i es va assajar també una dosi doble, considerant que l'aplicació de fangs en la restauració no és tant limitant com en l'agricultura i per tal d'avaluar l'efecte que podria tenir alguna possible acumulació local de fang al llarg del pendent del talús o bé un augment accidental de la dosi aportada com a conseqüència d'algú problema tècnic en l'aplicació.

Quant a la forma d'aplicació, pel fet de ser una experiència pionera d'aplicació real d'aquest material al camp va sorgir el dubte de quina seria la millor forma d'integrar els fangs amb el sòl, i per tant, es va decidir experimentar dues formes d'aplicació:

- *Aplicació directa o tipus A*: Aplicació sobre la superfície del sòl i posterior incorporació amb un motocultor.
- *Barreja prèvia o tipus B*: Es va barrejar prèviament el sòl amb els fangs en piles i es va aplicar posteriorment la mescla sobre el talús.

Per tant, la combinació de les dues dosis de fang, més el tractament de control de terra sola (C) juntament amb les dues formes d'aplicació assajades va donar un total de 5 tractaments bàsics, com es pot veure a la figura 4.1.

		Forma d'aplicació	
		Aplicació directa	Barreja prèvia
Dosi de fang	0%	<b>C</b>	
	7,5%	<b>7A</b>	<b>7B</b>
	15%	<b>15A</b>	<b>15B</b>

**Figura 4.1.** Esquema dels tractaments provats en l'aplicació dels fangs en la restauració. La dosi de fang de 7,5% s'anomena 7 i la del 15% s'anomena 15. Font: Adaptat d'Ortiz, 1998.

<sup>11</sup> Aquesta dosi es va situar en els 200 Mg ha<sup>-1</sup>

La part de la pedrera on es van a dur a terme les tasques de restauració té un pendent del  $27 \pm 0,78\%$  i una orientació SW. Comprèn un conjunt de talussos d'uns 30-50m de longitud separats per berms de 5m d'amplada. En aquests talussos es van muntar quatre parcel·les experimentals de cada tipus (dosi x forma d'aplicació), de 100m<sup>2</sup> cadascuna (5 x 20 m) i amb un gruix de sòl restaurat sobre el substrat rocós de 40cm. Aquestes parcel·les es trobaven separades entre si per passadissos d'1 m. Les aplicacions dels fangs es va realitzar utilitzant la maquinària pròpia de l'explotació amb l'objectiu de simular les condicions reals de treball. Cal destacar que el procediment d'aplicació directa (A) va comportar en aquell moment bastants problemes de maneig a causa de les característiques dels fangs, i per això, la forma que avui en dia s'utilitza més es la de barreja prèvia (B), que a més a més assegura una millor incorporació dels fangs a la matriu mineral del sòl. Donat que s'ha convertit en la forma d'incorporació més habitual dels fangs en aquest context, en el present treball es treballarà només amb mostres de la forma d'aplicació B.

#### 4.2. Caracterització del sòl i fangs utilitzats per a la restauració

Donat que en el projecte de restauració de l'activitat no s'havia previst el decapatge del sòl que havia de ser afectat per l'explotació, no s'havia conservat i es va haver d'importar terres de rebaix d'obres d'una zona propera a la pedrera per a poder fer la restauració.

Aquesta terra es va mesclar amb els fangs de depuradora segons les dosis establertes i aquesta barreja va constituir el sòl de restauració. Els fangs utilitzats provenien de l'EDAR de Girona (DARGISA) i havien sofert un tractament de digestió anaeròbia.

Els sòls que es van utilitzar per a la restauració no tenien una qualitat excessivament baixa, malgrat que presentaven uns nivells relativament baixos de matèria orgànica. A la taula 4.1 es presenten les principals característiques analítiques del sòl i del fang utilitzats en el procés de restauració.

**Taula 4.1.** *Paràmetres químics i físics dels sòls i fangs utilitzats en la restauració*

Paràmetres	Sòl	Fang
Sorra grollera (%)	17,83 $\pm$ 0,6	10,88 $\pm$ 0,9
Sorra fina (%)	36,15 $\pm$ 0,9	26,30 $\pm$ 1,8
Llim (%)	17,67 $\pm$ 3,9	26,86 $\pm$ 1,0
Argila (%)	27,95 $\pm$ 0,3	34,86 $\pm$ 0,7
pH (KCl)	7,48 $\pm$ 0,1	6,73 $\pm$ 0,1
CaCO <sub>3</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	69,7 $\pm$ 14,48	72,9 $\pm$ 0,6
C orgànic (g kg <sup>-1</sup> )	6,6 $\pm$ 1,1	226,5 $\pm$ 3,4
N total (g kg <sup>-1</sup> )	0,75 $\pm$ 0,1	41,6 $\pm$ 9,4
P total (g kg <sup>-1</sup> )	1,4 $\pm$ 0,3	72,8 $\pm$ 10,6

### 4.3. Caracterització i anàlisi dels sòls restaurats

Els paràmetres químics i biològics que s'han considerat en aquest estudi per tal d'avaluar la capacitat de segrest de carboni i la qualitat de la MO del sòl restaurat amb fangs de depuradora es presenten a la taula 4.2 (veure els procediments dels mètodes analítics a l'annex 10.3). El carboni oxidable total i el carboni no hidrolitzable han estat analitzats, també en les mostres inicials que es van agafar l'any 1992 i que es conserven a l'edafoteca del laboratori de sòls del CREAM.

**Taula 4.2.** Paràmetres químics i biològics en que s'ha fonamentat l'estudi de la capacitat de segrest de carboni i la qualitat de MO del sòl restaurat amb fangs de depuradora amb les seves unitats i els mètodes analítics utilitzats

Paràmetre	Unitats	Mètode
Carboni orgànic oxidable total ( $C_{org\ total}$ )	g kg sòl <sup>-1</sup>	Oxidació via humida
Carboni no hidrolitzable (CNH)	g kg sòl <sup>-1</sup>	Hidròlisi àcida + Oxidació via humida
Carboni extractable amb sulfat de potassi (C-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	mg kg sòl <sup>-1</sup>	Extracció + Oxidació via humida
Carboni extractable amb cloroform (C-CHCl <sub>3</sub> )	mg kg sòl <sup>-1</sup>	Fumigació-Extracció + Oxidació via humida de Vance <i>et al.</i>
Activitat respiratòria (ARP)	mg C-CO <sub>2</sub> kg sòl <sup>-1</sup> .dia <sup>-1</sup>	Incubació i captació del CO <sub>2</sub> amb NaOH
Coefficient de mineralització del carboni (CMC)	mg C-CO <sub>2</sub> g-C <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>	Càlcul
Quocient metabòlic microbià (qCO <sub>2</sub> )	any <sup>-1</sup>	Càlcul
Taxa de mineralització de la MOS (k)	any <sup>-1</sup>	Paràmetres del model de mineralització
Temps mitjà de residència (TMR)	dia	Paràmetres del model de mineralització

Els efectes de la dosi de fangs sobre el valor analític dels paràmetres considerats s'han avaluat mitjançant anàlisi de variància (ANOVA), prenent la dosi nominal de fangs com a font de variació (variable independent), utilitzant el programa *StatView*.

D'altra banda, per a l'estudi de la dinàmica de la MOS s'ha utilitzat un model diferencial d'una fase utilitzant el programa *Statistica*. Aquest model assumeix que la MO de cada reservori segueix una cinètica de mineralització de primer ordre, tal com s'expressa a la següent expressió:

$$C_{org\ total} = C_{org(0)} \cdot e^{-k \cdot t}$$

On  $C_{org\ total}$ : C a la MOS al llarg de la incubació.  
 $C_{org(0)}$ : C a la MOS a l'inici de la incubació.  
 k: Taxa de mineralització de la MOS  
 t: temps

Aquest model diferencial ha permès l'estimació de la taxa de mineralització de la MOS ( $k$ ) i el seu temps mitjà de residència al sòl ( $TMR = 1/k$ ).

La parametrització del model s'ha fet mitjançant la incubació de mostres de sòl (equivalents a 35 g de matèria seca) de les diferents parcel·les experimentals a 21°C i al 50% de capacitat de camp durant un període de 154 dies, durant el qual s'ha anat mesurant periòdicament la producció de  $CO_2$  de les mostres, els dies 3, 12, 21, 42, 70, 117 i 154 posteriors al muntatge de la incubació. Durant aquest període s'han incubat un total de 3 mostres de cada parcel·la experimental.

#### **4.4.Determinació del contingut de Carboni orgànic oxidable total ( $C_{org\ total}$ )**

Per a la determinació del  $C_{org\ total}$  es va utilitzar el mètode de l'oxidació per via humida proposada per Nelson i Sommers (1982). Es basa en l'oxidació del carboni orgànic amb dicromat de potassi en medi àcid, i la posterior valoració de l'excés de crom mitjançant una sal de ferro (Sal de Mohr). Aquest mètode és aplicable a sòls amb nivells de MO moderats o moderadats-altos, però pot presentar problemes quan el sòl és ric en clorurs, els nivells de MO són molt alts (com en el cas dels fangs de depuradora aïllats) o quan la MO no és fàcilment oxidable. En el nostre cas, i per tal d'assegurar una bona recuperació de la matèria orgànica del sòl, l'oxidació s'ha realitzat a una temperatura de 150°C.

#### **4.5.Determinació del contingut de Carboni no hidrolitzable (CNH)**

La quantificació del contingut de CNH, és una mesura aproximada del contingut de MOS resistent a la mineralització gràcies als mecanismes de protecció bioquímica. Per a la determinació de CNH es va utilitzar el mètode de la hidròlisi àcida amb àcid clorhídric (HCl) 6M amb una temperatura de digestió de 105°C durant 18 h, proposada i utilitzada per Oades *et al.* (1970). Aquest mètode es realitza en dues etapes, la primera és la hidròlisi àcida per tal de separar la MO no resistent, i la segona etapa és la valoració del contingut de MO resistent a la hidròlisi, després de tres rentats successius del residu sòlid hidrolitzat amb aigua destil·lada, utilitzant l'oxidació per via humida amb el mateix mètode descrit al punt 4.4.

#### **4.6.Carboni extractable amb sulfat de potassi ( $C-K_2SO_4$ )**

La quantificació del carboni extractable amb sulfat de potassi  $K_2SO_4$  0,5 M, és una mesura de la quantitat de la MOS làbil. El procediment d'extracció és el mateix que s'utilitza en el mètode de fumigació i extracció proposat per Vance *et al.* (1987) per a la quantificació de la biomassa microbiana del carboni.

#### **4.7. Carboni extractable amb cloroform (C-CHCl<sub>3</sub>)**

Es va determinar mitjançant el mètode de fumigació i extracció proposat per Vance *et al.* (1987), derivat del mètode de fumigació i incubació de Jenkinson i Powlson (1976). El mètode es basa en la fumigació amb cloroform CHCl<sub>3</sub> que provoca la mort de les cèl·lules microbianes del sòl i el trencament de les membranes cel·lulars. D'aquesta manera el contingut citoplasmàtic es abocat al sòl i s'extreu amb sulfat de potassi K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M per després així, poder quantificar-ne els diferents components. Aquest mètode per tant, consta de tres fases: fumigació amb cloroform, extracció amb K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i determinació del carboni de la biomassa microbiana mitjançant l'oxidació via humida segons Vance *et al.* (1987). El mètode requereix la utilització d'un blanc que correspon a la quantitat de C extractable amb K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a la mostra no fumigada (segons el punt 4.6) i, per tant, es pot considerar una mesura directament proporcional a la biomassa microbiana de C.

#### **4.8. Activitat respiratòria potencial (ARP)**

En el present treball l'activitat potencial es considera com la producció de CO<sub>2</sub> per part d'un sòl incubat en condicions òptimes de temperatura (21°C), humitat (40-60% de la capacitat de camp) i a les fosques durant un període de temps determinat, en aquest cas va ser de 154 dies. Durant aquest temps el CO<sub>2</sub> produït en la respiració va ser recollit en una solució d'hidròxid de sodi (NaOH) de concentració coneguda (1M), posteriorment es va determinar la concentració d'hidròxid de sodi a la solució que no va ser consumida pel CO<sub>2</sub> i es compara amb la d'un recipient sense sòl (blanc). La recollida del CO<sub>2</sub> es va realitzar durant 7 períodes de temps del total de la incubació, tal com consta al punt 4.2, per tal d'obtenir els punts necessaris per a modelitzar la dinàmica de descomposició de la MOS..

#### **4.9. Coeficient de Mineralització del Carboni (CMC)**

Aquest paràmetre proposat per Dommergues (1960) no és un paràmetre analític determinat directament sinó que és una relació entre diferents mesures efectuades. El CMC, calculat com a quocient entre el carboni de CO<sub>2</sub> determinat mitjançant la activitat respiratòria potencial en un període de temps determinat per un sòl respecte del C<sub>org total</sub> que conté. És un paràmetre que indica quina fracció de la MOS es mineralitza en aquell període.

#### **4.10. Quocient metabòlic microbià (qCO<sub>2</sub>)**

El qCO<sub>2</sub> és un paràmetre indicador de l'activitat mineralitzadora dels microorganismes del sòl, ja que relaciona la quantitat de CO<sub>2</sub> produït en un determinat interval de temps amb la biomassa microbiana responsable d'aquesta producció. En el nostre cas, hem utilitzat com a mesura de la biomassa microbiana la quantificació del C extractable amb cloroform (segons el punt 4.7 d'aquest treball). El qCO<sub>2</sub> és un indicador força sensible de la fracció de la biomassa microbiana

del sòl que es manté biològicament activa (Anderson, 1994), ja que en mesura l'ús de C orgànic amb finalitats energètiques, i per tant és sensible als canvis en la disponibilitat de nutrients al sòl. En ser una mesura del consum energètic de la biomassa microbiana, sovint és un quocient que s'utilitza com a indicador d'estrès microbià. En aquest sentit, un increment en aquest quocient indica una major necessitat d'energia per a la biomassa microbiana, explicable per la necessitat de defensar-se activament d'algun agent extern (salinitat, metalls, etc.).

#### 4.11. Paràmetres del model

Les mesures de producció de CO<sub>2</sub> de les mostres de sòl al llarg del període d'incubació s'han utilitzat per tal de parametritzar el model exponencial de mineralització de la MOS. L'ajust del model s'ha fet amb el programa *Statistica*, amb un número mínim de 50 iteracions per tal de cercar el quadrat mínim possible.

En el nostre model, el paràmetre ajustat correspon a la  $k$ , que és la taxa de mineralització de la matèria orgànica. Atès que el temps ha estat introduït en el model en dies, el valor de  $k$  té unitats de dia<sup>-1</sup>. El seu significat correspon a la fracció de MOS que és mineralitzada en aquest període (en el nostre cas, 1 dia). Per exemple, un valor de  $k$  de 0.02 d<sup>-1</sup> significa que per cada g de MOS s'en mineralitzen 0.02 g en un dia.

Els valors obtinguts de  $k$  permeten calcular el temps mitjà de residència (MRT) de la MOS, en les condicions d'incubació, que correspon a l'invers de  $k$ . En el nostre exemple, la matèria orgànica que té una taxa de mineralització de 0.02 d<sup>-1</sup> té un MRT de  $1/0.02 = 50$  dies.



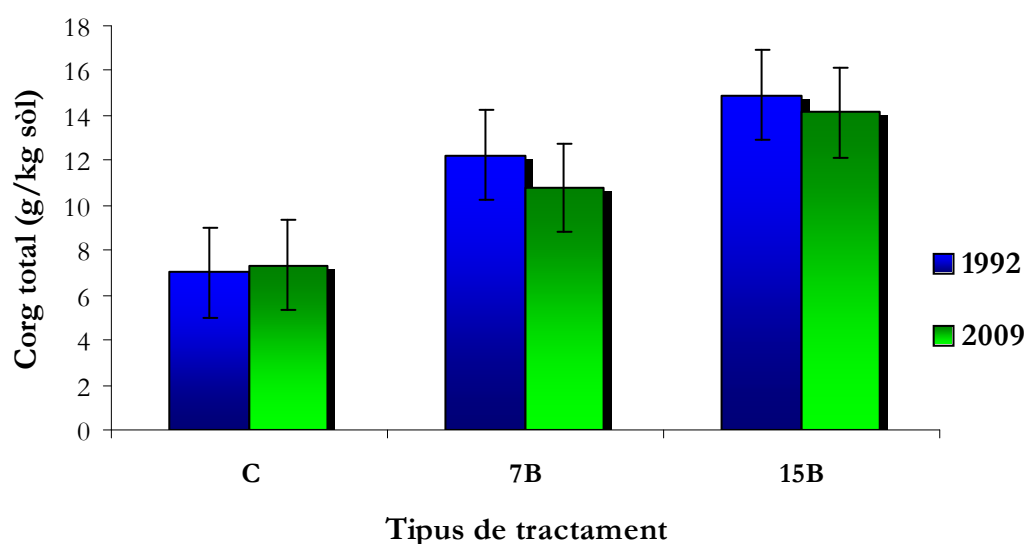
## 5. RESULTATS

### 5.1. Carboni orgànic oxidable total ( $C_{org\ total}$ )

L'ANOVA demostra ( $F=78.99$  i  $p<0.0001$ , taula 5.1) que l'addició de fangs va incrementar sensiblement el contingut de C orgànic a les diferents parcel·les l'any 1992, fins a  $12.22\text{ g.kg}^{-1}$  a les parcel·les 7B, i  $14.89\text{ g.kg}^{-1}$  a les 15B, respecte als  $7,00\text{ g.kg}^{-1}$  presents a les parcel·les control. L'anàlisi de les mostres de l'any 2009 segueixen indicant un efecte clar de la dosi de fangs sobre el contingut de C orgànic ( $F=20.69$  i  $p<0.0001$ , taula 5.2), per bé que sembla que hi ha una lleugera tendència a reduir els nivells de MO a les parcel·les que contenen fangs, aproximadament un 12% a la parcel·la 7B i 5% a la 15B, mentre que la parcel·la control ha experimentat un augment del 5%, però s'ha de tenir en compte que la variabilitat de les dades finals és més gran que la variabilitat de les inicials (figura 5.1).

**Taula 5.1.** Resultats dels paràmetres químics i biològics analitzats a les mostres de l'any 1992 en funció de la dosi de fangs aplicades amb els seus respectives errors expressats com la seva desviació estàndard i els valors de significança estadística obtinguts mitjançant un anàlisi de variància

Paràmetre	C	7B	15B	F	P
$C_{org\ total}$ (g.kg-sòl <sup>-1</sup> )	$7,00_a \pm 1,86$	$12,22_b \pm 1,06$	$14,89_c \pm 1,64$	78,99	<0,0001
CNH (g.kg-sòl <sup>-1</sup> )	$4,01_a \pm 1,85$	$4,50_{ab} \pm 0,94$	$5,55_b \pm 0,85$	4,44	0,0196
CNH (gC.gC <sup>-1</sup> )	$0,64_a \pm 0,42$	$0,36_b \pm 0,06$	$0,37_b \pm 0,03$	5,01	0,0126



**Figura 5.1.** Carboni orgànic oxidable total quantificat pels diferents tipus de tractament en els dos períodes de temps, 1992 i 2009.

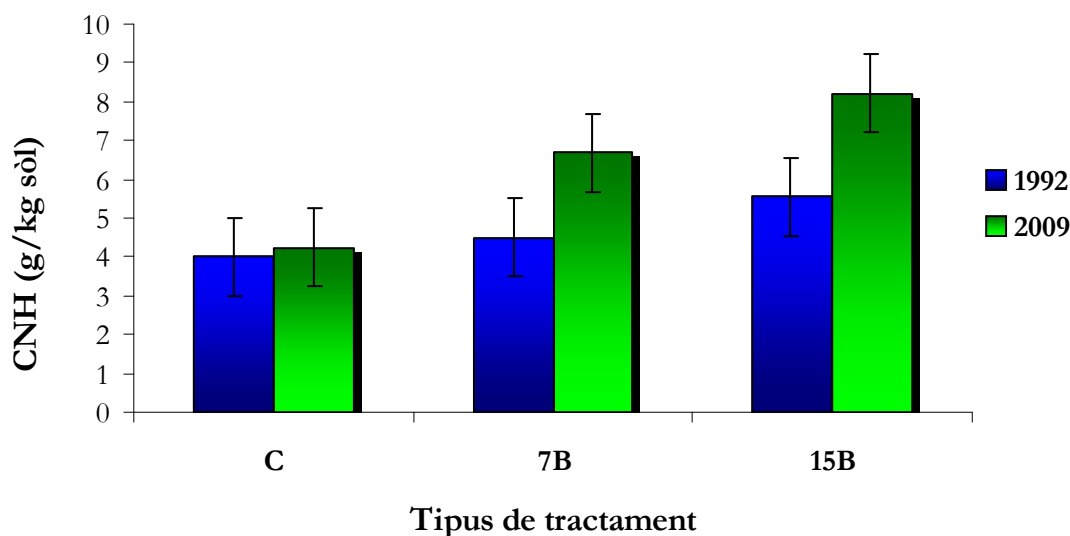
## 5.2. Carboni no hidrolitzable (CNH)

L'ANOVA demostra ( $F=4.44$  i  $p<0.0196$ , taula 5.1) que els resultats obtinguts pel CNH a les mostres de l'any 1992, no presenten una diferència clarament significativa en funció de la dosi de fangs aplicades. No obstant, en proporció ( $\text{gC.gC}^{-1}$ ) es pot observar que el contingut de MOS estable és significativament més alt a la parcel·la control (aproximadament el doble) en comparació a les parcel·les amb fangs ( $P=0.0126$ ). En aquestes últimes es pot veure que inicialment el contingut de MOS estable és independent de la dosi de fangs aplicada, i que el resultat depèn del fet d'haver incorporat o no fangs de depuradora al sòl.

D'altra banda, l'anàlisi de variància ( $F=42,92$  i  $p<0.0001$ , taula 5.2) de les mostres de l'any 2009, mostren que el contingut de MO resistent a la mineralització s'ha incrementat a les parcel·les amb fangs, i que aquest augment de l'estabilitat de la MOS es correlaciona significativament amb la dosi de fangs aplicada, així a una dosi més alta de fang el contingut de MOS estable és major. La proporció de C orgànic resistent ( $\text{gC.gC}^{-1}$ ) l'any 2009 s'ha duplicat a les parcel·les tractades amb fangs respecte als nivells de l'any 1992, canviï això ha portat a què no hi hagi diferències significatives entre les parcel·les amb fangs i les control (figura 5.2).

**Taula 5.2.** Resultats dels paràmetres químics i biològics analitzats a les mostres de l'any 2009 en funció de la dosi de fangs aplicades amb els seus respectives errors expressats com la seva desviació estàndard i els valors de significància estadística obtinguts mitjançant un anàlisi de variància

Paràmetre	C	7B	15B	F	p
$C_{\text{org total}}$ ( $\text{g.kg sòl}^{-1}$ )	$7,33_a \pm 1,12$	$10,77_b \pm 2,31$	$14,14_c \pm 5,80$	20,69	<0,0001
CNH ( $\text{g.kg sòl}^{-1}$ )	$4,24_a \pm 1,74$	$6,68_b \pm 1,12$	$8,22_c \pm 1,56$	42,92	<0,0001
CNH ( $\text{gC.gC}^{-1}$ )	$0,57_a \pm 0,21$	$0,63_a \pm 0,12$	$0,66_a \pm 0,27$	1,24	0,2943
$C\text{-K}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mg.kg sòl}^{-1}$ )	$51,75_a \pm 10,70$	$77,70_b \pm 12,68$	$93,83_c \pm 24,94$	36,13	<0,0001
$C\text{-K}_2\text{SO}_4$ ( $\text{mg.g C}^{-1}$ )	$7,19_a \pm 1,85$	$7,50_a \pm 1,96$	$7,87_a \pm 4,39$	0,31	0,7317
$C\text{-CHCl}_3$ ( $\text{mg.kg sòl}^{-1}$ )	$149,99_a \pm 52,63$	$160,78_a \pm 34,56$	$157,20_a \pm 34,26$	0,42	0,6570
$C\text{-CHCl}_3$ ( $\text{mg.g C}^{-1}$ )	$20,58_a \pm 7,47$	$15,30_b \pm 3,43$	$12,37_b \pm 4,13$	14,67	<0,0001
ARP ( $\text{mg C-CO}_2 \cdot \text{kg sòl}^{-1} \cdot \text{dies}^{-1}$ )	$5,23_a \pm 1,44$	$5,72_a \pm 1,18$	$5,68_a \pm 1,66$	0,42	0,6584
CMC ( $\text{mg C-CO}_2 \cdot \text{g-C}^{-1} \cdot \text{dies}^{-1}$ )	$0,72_a \pm 0,18$	$0,55_b \pm 0,12$	$0,45_b \pm 0,19$	7,49	0,0021
qCO <sub>2</sub> ( $\text{any}^{-1}$ )	$14,38_a \pm 4,23$	$13,76_a \pm 4,01$	$13,77_a \pm 3,70$	0,09	0,9094
k ( $\text{any}^{-1}$ )	$0,31_a \pm 0,08$	$0,23_b \pm 0,04$	$0,19_b \pm 0,08$	7,94	0,0015
MRT (dies)	$1236_a \pm 272$	$1657_b \pm 365$	$2175_c \pm 754$	10,24	0,0003



**Figura 5.2.** Carboni no hidrolitzable quantificat pels diferents tipus de tractament en els dos períodes de temps, 1992 i 2009.

### 5.3. Carboni extractable amb sulfat de potassi (C-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

L'ANOVA demostra ( $F=36,13$  i  $p<0,0001$ , taula 5.2) que el contingut de MO làbil augmenta en funció de la dosi de fangs aplicada i que aquesta relació és significativa. Tot i això, quan s'observa el contingut de MO làbil en proporció al contingut del carboni present al sòl, troben que no hi han diferències significatives entre les parcel·les control i les parcel·les amb fangs ( $F=0,31$  i  $p=0,7317$ , taula 5.2). Dit d'una altra manera, la proporció de C extractable amb K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> és la mateixa en tots els tipus de parcel·les.

### 5.4. Carboni extractable amb cloroform (C-CHCl<sub>3</sub>)

L'ANOVA demostra ( $F=0,42$  i  $p=0,6570$ , taula 5.2) que els resultats que s'han obtingut en la mesura indirecta de la biomassa microbiana en termes absoluts (mg.kg sòl<sup>-1</sup>) no presenten una diferència significativa en funció de la dosi de fangs aplicada. Ara bé, l'anàlisi de variància mostra també ( $F=14,67$  i  $p<0,0001$ , taula 5.2) que la proporció de C-CHCl<sub>3</sub> (mg.g C<sup>-1</sup>), sí té una variació significativa en funció de la dosi de fangs utilitzada per a la restauració, i és menor a les parcel·les tractades amb fangs.

### 5.5. Activitat Respiratòria Potencial (ARP)

L'ANOVA demostra ( $F=0,42$  i  $p=0,6584$ , taula 5.2) que els resultats que s'han obtingut en les determinacions de l'ARP no presenten diferències significatives en funció del tipus de tractament, i es pot dir, que l'activitat respiratòria és la mateixa en totes les parcel·les.

### **5.6. Coeficient de Mineralització del Carboni (CMC)**

L'ANOVA demostra ( $F=7,49$  i  $p=0,0021$ , taula 5.2) que la proporció a la quantitat de carboni orgànic que es mineralitza és significativament menor a les parcel·les amb fangs. Aquest resultat coincideix amb els valors dels paràmetres obtinguts del model,  $k$  i MRT.

### **5.7. Quocient metabòlic microbià ( $qCO_2$ )**

L'ANOVA demostra ( $F=0,09$  i  $p=0,9094$ , taula 5.2) que l'activitat mineralitzadora de la biomassa microbiana és la mateixa per als tres tipus de parcel·les. És a dir, que l'addició dels fangs no ha deixat cap efecte residual sobre l'activitat metabòlica de la biomassa microbiana del sòl.

### **5.8. Paràmetres del model: $k$ i TMR**

De manera anàloga al que s'ha obtingut per al CMC, l'ANOVA demostra ( $F=7,94$  i  $p=0,0015$ , taula 5.2) que la taxa de mineralització de la matèria orgànica ( $k$ ) varia significativament pel fet d'haver incorporat fangs, però que els canvis no són significatius entre les dues dosis de fangs. Quan al TMR, l'anàlisi de variància sí que mostra en aquest cas ( $F=10,24$  i  $p=0,0003$ , taula 5.2) que augmenta significativament en funció de la dosi de fangs. Cal destacar que el TMR de la matèria orgànica és gairebé 2,5 anys superior al del control, a les parcel·les tractades amb la dosi alta de fangs.

## 6. DISCUSSIÓ

Dos fets fonamentals per a l'estudi de la capacitat de segrest de carboni i la qualitat de la MO dels sòls restaurats amb fangs de depuradora han estat constatats en aquest treball: *la conservació del contingut total de MOS i l'augment de la seva estabilitat final a nivells més alts que els de la MOS de les parcel·les de control*, que es tradueix en un major temps de residència al sòl.

És justament la combinació d'aquests dos fets a les parcel·les tractades amb fangs de depuradora la que considerem molt rellevant en el context del segrest de C al sòl. L'increment en l'estabilitat de la matèria orgànica era del tot esperable, si tenim en compte que els fangs de depuradora porten una gran proporció de matèria orgànica làbil i que, en conseqüència, es pot mineralitzar fàcilment un cop incorporada al sòl. Aquesta mineralització ràpida, doncs, és la responsable que romanguin al sòl els compostos més recalitrants i per tant que incrementi el grau d'estabilitat de la matèria orgànica. D'altra banda, la conservació dels nivells de MOS implica que se n'ha produït un recanvi, és a dir, que les pèrdues per mineralització han estat compensades per la incorporació de nous components orgànics a partir de la biota que ha colonitzat les superfícies restaurades.

La hipòtesi del recanvi de MOS per mineralització de les fraccions làbils dels fangs i incorporació de restes orgàniques, fonamentalment vegetals, pot explicar el manteniment dels nivells de MOS. Però no el fet que el temps mitjà de residència de la MOS incrementi a les parcel·les tractades amb fangs més enllà dels valors que mostra la matèria orgànica de les parcel·les de control, ja que (i) la matèria orgànica que es va incorporar amb els fangs presentava un grau de protecció bioquímica molt baix, i (ii) la qualitat de la matèria orgànica que s'ha anat incorporant al sòl durant aquests anys ha estat presumiblement equivalent a totes les parcel·les. En aquest sentit, el seguiment que es va efectuar a les parcel·les experimentals en relació al desenvolupament de la vegetació (espècies i recobriment) durant el primer any i l'observació de l'estat actual de la vegetació de les parcel·les (dades no mostrades) no suggereixen diferències en la qualitat de la matèria orgànica que s'incorpora anualment al sòl. Això fa pensar que, de manera addicional a aquest recanvi de la MOS, és possible que una part de la MO dels fangs encara es conservi al sòl de les parcel·les on va ser incorporada, tant la fracció que a l'inici ja estava protegida bioquímicament com una porció més o menys rellevant de la MO làbil, que pot haver quedat protegida de la mineralització per exclusió biòtica (protecció química i física) o que, com a conseqüència de l'activitat microbiana, s'hagi humificat tornant-se més estable, procés que posa en evidència Lützow *et al.* (2006) quan fa referència a la recalitrància dels polimers humificats i que no és més que la protecció bioquímica de Six *et al.* (2002).

En aquest treball hem assajat dues aproximacions per a avaluar l'estabilitat de la MOS. D'una banda, els resultats obtinguts pel CNH a l'any 2009 demostren que l'estabilitat bioquímica de la MOS dels sòls restaurats s'ha incrementat i és similar a totes les parcel·les. D'altra banda, les mesures de l'activitat heterotròfica han demostrat que la mineralització de la matèria orgànica és menor a les parcel·les tractades amb fangs i, dins d'aquestes, menor com més gran hagi estat la dosi de fangs aportada. Aquests resultats només són contradictoris en aparença, ja que les

mesures del CNH ens aporten informació sobre el C protegit per mecanismes bioquímics, mentre que les mesures respiromètriques ens informen de la quantitat de MOS que es mineralitza i per tant de la fracció de MOS que, gràcies a mecanismes no únicament bioquímics, està protegida. La discrepància aparent, doncs, entre els resultats obtinguts en la quantificació del CNH i en el C mineralitzat ens indica que existeixen mecanismes addicionals de protecció de la MOS que se sumen a la protecció bioquímica, i que aquests mecanismes són més efectius com més alta hagi estat la dosi de fangs aportada al sòl.

D'altra banda, malgrat que la proporció de MO làbil (estimada en aquest treball com a MO extractable amb  $K_2SO_4$ ) presenta uns valors similars per a cada tipus de tractament, les proporcions de biomassa microbiana (estimada com a carboni extractable amb cloroform), el coeficient de mineralització del carboni (CMC) i la taxa de mineralització ( $k$ ) són clarament majors a les parcel·les control, fet que posa en evidència que la MOS làbil és menys activa en els sòls restaurats en fangs, fet que reforça la hipòtesi de l'existència de mecanismes addicionals de protecció de la MOS en aquestes parcel·les. A més a més, aquesta constatació suggereix que aquestes mecanismes addicionals de protecció de la MOS afecten fonamentalment la MOS làbil, que és particularment abundant en sòls tractats amb fangs de depuradores.

La mesura del quocient metabòlic microbià ( $qCO_2$ ), que és una estimació del consum energètic de la biomassa microbiana del sòl, descarta la possibilitat que l'addició dels fangs hagi ocasionat cap tipus d'estrès microbià, ja que si es compara el valor d'aquest paràmetre per a les parcel·les control i les que tenen fangs es troba que són similars i que no hi ha cap diferència significativa en funció de la dosi de fangs aplicada. Hi ha menys activitat heterotròfica a les parcel·les tractades amb fangs simplement perquè hi ha menys proporció de biomassa microbiana, no perquè la biomassa mostri un nivell d'activitat diferent. I aquest fet també és compatible amb l'existència de mecanismes addicionals de protecció de la MOS.

Pot resultar interessant, doncs, preguntar-nos sobre quins són aquests mecanismes que contribueixen a protegir la MOS, de manera particular a les parcel·les tractades amb fangs de depuradora, i que afecten sobretot la MOS làbil. Segons la proposta de Six *et al.* (2002), els mecanismes addicionals a la protecció bioquímica que poden estar actuant en els sòls restaurats amb fangs de depuradora són els de protecció química i de protecció física.

La relació entre l'estabilitat de la MOS i el contingut de partícules de argila i llim, ha estat clarament demostrat per Sørensen (1972), Merckx *et al.* (1985), Feller i Beare (1997) i Hassink (1997). Aquesta protecció química, que com ja s'ha dit és el resultat de la interacció entre la MOS i els minerals del sòl, pot haver estat important al sòl de les parcel·les experimentals gràcies al contingut rellevant d'argiles i llims, poc més del 45%, del sòl receptor (veure taula 4.1). Els fangs de depuradora també contenen una notable proporció de llims i argiles, tot i que la dosi en què es van incorporar al sòl no implica canvis granulomètrics rellevants. Per tant, podem pensar que tot i que pot haver estat un mecanisme de protecció destacat, la seva capacitat de protecció no haurà variat pel fet d'incorporar o no els fangs.

Pel que fa a la protecció física, que es dóna gràcies a la incorporació de la MOS en els microagregats, aquest mecanisme es pot haver vist afavorit pel paper positiu que té la MOS en l'agregació i estructuració del sòl. Sort i Alcañiz (1998) van trobar que l'aplicació de fangs als sòls fa augmentar significativament la macroporositat i microporositat, a conseqüència d'aquests processos d'estructuració del sòl.

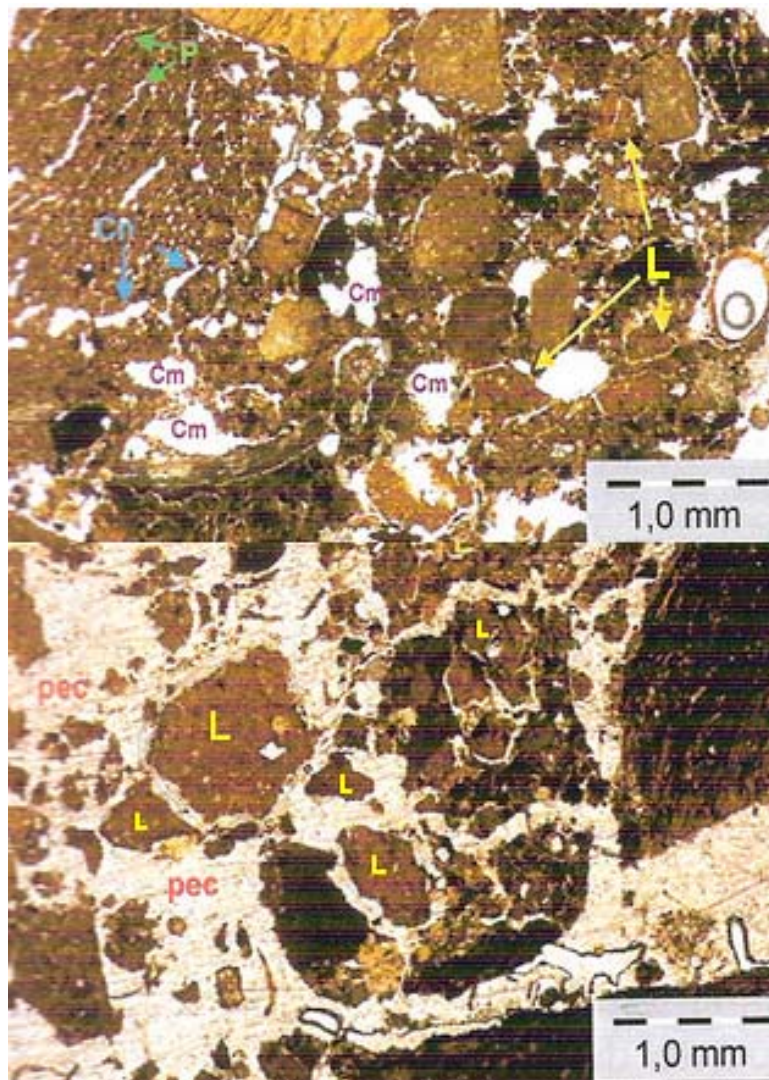
La inclusió de MO en els agregats pot explicar que una part de la MO làbil dels sòls restaurats sigui menys activa. Golchin *et al.* 1994 van reportar diferències significatives en l'estructura química de la MOS làbil que es trobava físicament disponible i la que estava protegida dintre dels microagregats. Els seus resultats suggereixen que la protecció física en microagregats deixa només a l'atac dels microorganismes els components més senzills, i que les molècules més complexes, tot i que làbils quan es troben en forma particulada o soluble, romanen efectivament protegides. També Annabi *et al.* (2007) van observar que quan s'afegeixen fangs de depuradora al sòl com a adob orgànic, s'incrementa l'estabilitat de la MOS com a conseqüència de la forta cohesió que es dóna entre els components húmics i els agregats. El grau d'estructuració depenent de la dosi de fangs, segons que van reportar Sort i Alcañiz (1998) a les mateixes parcel·les que hem estudiat, pot ser doncs una de les raons que expliqui la major protecció de la MOS a les parcel·les tractades amb fangs.

La influència de les propietats físiques sobre el segrest de carboni en els sòls, també ha estat senyalada per Lamparter *et al.* (2009) els quals van trobar que hi havia una relació entre l'estructura del sòl i el seu contingut d'humitat amb el segrest de carboni. Aquesta relació ve donada principalment per la inaccessibilitat a l'aigua continguda dintre dels microagregats, que interfereix per tant en la disponibilitat hídrica necessària per a la mineralització, però també han trobat que l'aigua dels microagregats augmenta la seva tensió superficial, la qual cosa fa que disminueixi la interacció entre l'aigua i les substàncies orgàniques adsorbides i els seus grups funcionals. Però, aquesta baixa interacció entre la MOS amb l'aigua també ve afavorida per la hidrofobicitat de la MOS, la qual augmenta significativament amb l'addició de adobs orgànics com els fangs de depuradora (Oliveira *et al.*, 2009). Goebel *et al.* (2005) van trobar que quan més hidrofobicitat presentava la MOS la taxa de mineralització disminuïa significativament, degut a què quedava encapsulada dins dels agregats i disminuïa l'accessibilitat de la biomassa microbiana del sòl a l'aigua, als nutrients i a l'oxigen. El caràcter hidrofòbic de la MOS, incrementat per l'addició dels fangs, ens permet sustentar la teoria que una fracció de la MO dels fangs pot quedar en la matriu del sòl i que la seva hidrofobicitat ajuda a fer-la més resistent a la mineralització (Mataix-Solera i Doerr, 2004). Aquest mecanisme constitueix, doncs, un sistema de protecció addicional a la protecció física.

Recentment s'ha publicat un estudi (Cruz, 2010) sobre la incorporació de MO i els processos d'estructuració en runams de mines de carbó restaurats amb residus orgànics que ajuda a recolzar la teoria de la persistència en el temps de la MO dels fangs de depuradora en els sòls restaurats i com a possible responsable de l'augment de la seva estabilitat i millora de la capacitat de segrest de carboni. En aquest treball es van utilitzar tècniques micromorfològiques i



micromorfomètriques per estudiar mostres de sòl inalterades, amb l'objectiu d'identificar els components de la MOS i la seva distribució dins de la matriu del sòl. Les imatges obtingudes mostren clarament la presència de restes de fangs de depuradora després de 13 anys de la seva incorporació al sòl. Aquestes restes es poden trobar formant grànuls que es distribueixen entre els components minerals, o bé incloses en els agregats del sòl, observació que sembla que corrobora la nostra hipòtesi de la protecció per hidrofobicitat sumada a la protecció física (figura 6.1).



**Figura 6.1.** *Imatges que mostren les característiques descriptives i les diferents formes de MOS, on es pot observar les restes de fangs que es senyalitzen amb la lletra L. Font: Cruz, 2010.*

Els resultats que s'han obtingut en aquest treball permeten afirmar, doncs, que la matèria orgànica que s'incorpora al sòl mitjançant l'aportació de fangs de depuradores no només s'hi conserva, sinó que a més experimenta processos molt remarcables d'estabilització, fet que n'assegura la conservació a llarg termini. En el context de l'ecologia de la restauració, aquest resultat és important, ja que significa que la millora de la qualitat del sòl que s'ha assolit gràcies a l'esmena



orgànica es podrà mantenir a llarg termini. Aquests resultats també tenen implicacions en relació al canvi climàtic i a la capacitat del sòl per segrestar C, ja que demostren que aquest tipus d'addicions orgàniques contribueixen de manera efectiva a incrementar l'estoc de C al sòl, i que a més l'emmagatzematge es produeix en formes orgàniques estables.

Caldria, no obstant, investigar més a fons en quina mesura contribueixen els diferents mecanismes d'estabilització de la MOS que aquí hem proposat com a compatibles amb els nostres resultats, i quines pràctiques de maneig del sòl poden incrementar-ne la capacitat de segrest de C.

## 7. CONCLUSIONS

- Els continguts totals de matèria orgànica s'han mantingut pràcticament invariables durant els 17 anys posteriors a la incorporació de fangs de depuradora al sòl.
- La proporció de matèria orgànica estabilitzada per protecció bioquímica a les parcel·les tractades amb fangs de depuradora s'ha pràcticament duplicat durant el període de temps considerat. Per contra, s'ha mantingut estable a les parcel·les control.
- La taxa de mineralització de la matèria orgànica és menor com més alta hagi estat la dosi de fangs incorporada al sòl. En conseqüència, el seu temps mitjà de residència és major a les parcel·les tractades amb les dosis majors de fangs.
- La major activitat heterotròfica del sòl de control es pot explicar per la presència d'una major proporció de biomassa microbiana, i no hi ha cap indicatiu que faci pensar en estrès de la comunitat microbiana de les parcel·les tractades amb fangs.
- El segrest de C que s'ha donat a les parcel·les tractades amb fangs de depuradora es deu a (i) la conservació i augment de la MO recalcitrant, i (ii) la protecció d'una porció més o menys rellevant de la MO làbil continguda amb els fangs de depuradora. Els resultats que s'han obtingut són compatibles amb l'existència de mecanismes de protecció química que afectarien tots els sòls per igual i mecanismes de protecció física i per hidrofobicitat, que afectarien en major mesura els sòls tractats amb fangs de depuradora.
- Els mecanismes d'estabilització bioquímica (humificació), química i física de la MOS s'han vist potenciat per l'addició de la MO dels fangs.
- La utilització de fangs de depuradora en la restauració de sòls calcaris denudats sembla una opció possible i econòmicament viable en el cas de la restauració de pedreres, i representa una pràctica de conservació i gestió del territori molt interessant i prometedora en relació a les polítiques de mitigació del canvi climàtic.

## 8. REFERÈNCIES

- Alcañiz J.M., Ortiz O. & Carabassa V. 2008. Utilització de fangs de depuradora en restauració. Manual d'aplicació en activitats extractives i terrenys marginals. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Agència Catalana de l'Aigua. Generalitat de Catalunya.
- Annabi M., Francou C. & Poitrenaud M. 2007. Soil aggregate stability improvement with urban composts of different maturities. *Soil Science Society of America Journal* 71, 413-423.
- Anderson D. W. Saggiar S., Bettany J. R. & Stewart J. W. B. 1981. Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter: I. The nature and distribution of forms of carbon, nitrogen and sulfur. *Soil Science Society of America Journal* 45, 767-772.
- Anderson D. W. & Paul E. A. 1984. Organo-mineral complexes and their study by radiocarbon dating. *Soil Science Society of America Journal* 48, 298-301.
- Anderson T. H. 1994. Physiological analysis of microbial communities in soil: applications and limitations. *In: K. Ritz, J. Gighton i K. E. Giller (eds.), Beyond the biomass.* John Wiley and sons, British Society of Soil Science, Sayce Publishing.
- Baldock J. A. & Skjemstad J. O. 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* 31, 697-710.
- Baldock J. A., Masiello C. A., Gélinas Y. & Hedges J. I. 2004. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry* 92, 39-64.
- Balesdent J. 1987. The turnover of soil organic fractions estimated by radiocarbon dating. *The Science of the Total Environment* 62, 405-408.
- Balesdent J. 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science* 47, 485-493.
- Barrow N. J. 1969. The accumulation of soil organic matter under pasture and its effect on soil properties. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal* 9, 437-445.
- Bird M.I., Veenendaal E., Moyo C., Lloyd J. & Frost P. 1999. Stability of elemental carbon in a savanna soil. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 933-932.
- Bonmatí A., Silvestre G., Fernández B., Ferrer I. & Flotats X. Digestió anaeròbia de fangs. Estratègies per a millorar la producció de biogàs i balanç energètic. IV Jornades Tècniques de Gestió de Sistemes de Sanejament d'Aigües Residuals. Barcelona, 2009.
- Brodowski S., Rodionov A., Humaier L., Glaser B. & Amelung W. 2005. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. *Organic Geochemistry* 36, 1299-1310.
- Bundt M., Widmer F., Pesaro M., Zeyer J. & Blaser P. 2001. Preferential flow paths: biological 'hot spots' in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 729-738.
- Comelles L., Alcañiz J., Balanyà T., Bonmatí M., Crespo E., De La Torre F., Llibreria J., Ortiz O., Pujolà M., Sort X. & Vaquero T. 1994. Aprofitament de fangs de depuradora en la restauració de

pedreres de calcària. Universitat Ramon Llull, Universitat Autònoma de Barcelona i Universitat Politècnica de Catalunya.

Cruz J. I. 2010. Evaluación de las actividades de rehabilitación en suelos de escombrera de minas de carbón. Tesis Doctoral. Departamento de Medio Ambiente y Ciencias del Suelo. Universidad de Lleida.

Degens B. P. 1997. Macro-aggregation of soils by biological bonding and binding mechanisms and the factors affecting these: a review. *Australian Journal of Soil Research* 35 431-459.

de Jonge L. W., Moldrup P. & Jacobsen O.H. 2007. Soil-water content dependency of water repellency in soils: effect of crop type, soil management and physical-chemical parameters. *Soil Science* 172, 577-588.

Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M. & Köbel-Knabner I. 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry* 34, 1591-1969.

Emerson W. W. 1959. Stability of soil crumbs. *Nature* 183, 538.

Feller C. i Beare M. H. 1997. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. *Geoderma* 79, 69-116.

Gleixner G., Poirier N., Bol R. & Balesdent J. 2002. Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry* 33, 357-366.

Goebel M.-O., Bachmann J., Woche S.K. & Fischer W.R. 2005. Soil wettability, aggregate stability, and the decomposition of soil organic matter. *Geoderma* 128, 80-93.

Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O. & Clarke P., 1994. Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research* 32, 1043-1068.

Guggenberger G., Christensen B.T. & Zech W. 1994. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. *European Journal of Soil Science* 45, 449-458.

Hamer U. & Marschner B. 2005. Priming effects in soils after combined and repeated substrate additions. *Geoderma* 128, 38-51.

Hamer U., Marschner B., Brodowski S. & Amelung W. 2004. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. *Organic Geochemistry* 35, 823-830.

Hassink J. 1997. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. *Plant and Soil* 191, 77-87.

Hedges J.I., Eglinton G., Hatcher P.G., Kirchman D.L., Arnosti C., Derenne S., Evershed R.P., Kögel-Knabner I., de Leeuw J.W., Littke R., Michaelis W. & Rullkötter J. 2000. The molecularly uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry* 31, 945-958.

Kaiser K. & Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 54, 219-236.

- Kaiser K., Eusterhues K., Rumpel C., Guggenberger, G. & Kögel-Knabner, I. 2002. Stabilization of organic matter by soil minerals-investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165, 451-459.
- Kennedy M.J., Pevear D.R. & Hill R.J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science* 295, 657-660.
- Kleber M., Mertz C., Zikeli S., Knicker H. & Jahn R. 2004. Changes in surface reactivity and organic matter composition of clay subfractions with duration of fertilizer deprivation. *European Journal of Soil Science* 55, 381-391.
- Krull E.S., Baldock J.A. & Skjemstad J.O. 2003. Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover. *Functional Plant Biology* 30, 207-222.
- Lamparter A., Bachmann J., Goebel M.-O. & Woche S.K. 2009. Carbon mineralization in soil: Impact of wetting-drying, aggregation and repellency. *Elsevier, Geoderma* 150, 324-333.
- Lavelle P., Blanchart E., Martin A., Martin S., Spain A., Toutain F., Barois I. & Schaefer R. 1993. A hierarchical model for decomposition in terrestrial ecosystems: application to soils of the humid tropics. *Biotropica* 25, 130-150.
- Leifeld J. & Kögel-Knabner I. 2001. Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 2155-2158.
- Ludwig B., John B., Ellerbrock R., Kaiser M. & Flessa H. 2003. Stabilization of carbon from maize in a sandy soil in a long-term experiment. *European Journal of Soil Science* 54, 117-126.
- Lundström U.S., van Breemen N. & Bain D.C. 2000. The podzolization process. A review. *Geoderma* 94, 91-107.
- Lützow M. V., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B. & Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions. *European Journal of soil Science* 57, 426-445.
- Mataix-Solera J. & Doerr S.H. 2003. Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forests in southeastern Spain. *Geoderma* 118, 77-88.
- Mayer L.M. 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology* 114, 347-363.
- Mayer L.M. 2004. The inertness of being organic. *Marine Chemistry* 92, 135-140.
- Merckx R., Hartog D.A. & Veen J. A. 1985. Turnover of rootderived material and related microbial biomass formation in soils of different texture. *Soil Biology. Biochemistry* 17, 565-569.
- Muneer M., & Oades J.M., 1989. The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and models. *Australian Journal of Soil Research* 27, 411-423.

- Nelson D. W. & Sommers L. E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: A. L. Page, R. H. Miller i D. R. Keeney (eds), Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA.
- Nierop K.G.J., Jansen B. & Verstraten J.A. 2002. Dissolved organic matter, aluminium and iron interactions: precipitation induced by metal/carbon ratio, pH and competition. *Science of the Total Environment* 300, 201-211.
- Oades J.M. 1988. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry* 5, 35-70.
- Oliveira B. Silva C.A., Barros E.M., Bettiol W., Guerreiro M.C. & Belizário M.H. 2009. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de Latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 33, 885-894.
- Ortiz O. 1998. Activitat biològica i revegetació en sòls de pedreres de calcària restaurats amb fangs de depuradora. Tesi de Doctorat. Departament de Biologia Animal, Vegetació i Ecologia. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Ortiz O. & Alcañiz J.M. 2006. Bioaccumulation of heavy metals in *Dactylis glomerata* L. Growing in a calcareous soil amended with sewage sludge. *Bioresource Technology* 97, 545-552.
- Parton W. J., Ojima D. S., Cole C. V. & Schimel D. S. 1994. A general model for soil organic matter dynamics: Sensitivity to litter chemistry, texture and management. *In* Quantitative Modeling of Soil Forming Processes. Soil Science Society of America Journal, Special Publication 39, 147-167.
- Paul E.A., Collins H. P. & Leavitt S. W. 2001. Dynamics of resistant soil carbon of midwestern agricultural soils measured by naturally occurring <sup>14</sup>C abundance. *Geoderma* 104, 239-256.
- Paustian K., Parton W. J. & Persson J. 1992. Modeling soil organic matter in organic-amended and N-fertilized long-term plots. *Soil Science Society of America Journal* 56, 476-488.
- Paustian K., Collins H. P. & Paul E. A. 1997. Management controls on soil carbon. *In* Soil Organic Matter in Temperate Agroecosystems. Eds. E A Paul, K Paustian, E T Elliott and C V Cole. 15-49.
- Piccolo A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy* 75, 57-134.
- Quideau S. A., Chadwick O. A., Trumbore S. E., Johnson-Maynard J. L., Graham R. C. & Anderson M. A. 2001. Vegetation control on soil organic matter dynamics. *Organic Geochemistry* 32, 247-252.
- Ridley A. M., Helyar K. R. & Slattery W. J. 1990. Soil acidification under subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.) pastures in North-Eastern Victoria. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal* 30, 195-201.
- Rovira P. & Vallejo V. R. 2003. Physical protection and biochemical quality of organic matter in mediterranean calcareous forest soils: a density fractionation approach. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 245-261.

- Saggar S., Parshotam A., Sparling G.P., Feltham C.W. & Hart P.B.S. 1996. <sup>14</sup>C-labelled ryegrass turnover and residence times in soils varying in clay content and mineralogy. *Soil Biology and Biochemistry* 28, 1677-1686.
- Scharpenseel H. W., Becker-Heidmann P., Neue H. U. and Tsutsuki K. 1989. Bom-Carbon, <sup>14</sup>C-dating and <sup>13</sup>C-measurements as tracers of organic matter dynamics as well as of morphogenetic and turbation processes. *The Science of the Total Environment* 81, 99-110.
- Schlesinger, W.H. 1995. An overview of the C cycle. In: *Soils and Global Change*. Eds. R. Lal, J. Kimble, J. Levin & B. A. Stewart). Lewis Publishers, 9-26.
- Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Gehrt E. & Kögel-Knabner I. 1999. Charred organic carbon in German chernozemic soils. *European Journal of Soil Science* 50, 351-365.
- Schwesig D., Kalbitz K. & Matzner E. 2003. Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *European Journal of Soil Science* 54, 311-322.
- Six J., Conant R.T., Paul E.A. & Paustian K. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* 241, 155-176.
- Sokoloff V.P. 1938. Effect of neutral salts of sodium and calcium on carbon and nitrogen in soils. *Journal of Agricultural Research* 57, 201-216.
- Solberg E. D., Nyborg M., Izaurrealde R. C., Malhi S. S., Janzen H. H. & Molina-Ayala M. 1997. Carbon Storage in soils under continuous cereal grain cropping: N fertilizer and straw. *In: Management of Carbon Sequestration in Soil*. Eds. R. Lal, J M Kimble, R F Follett and B A Stewart. CRC Press, 235-254.
- Sollins P., Homann P. & Caldwell B.A. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65-105.
- Sort X. & Alcañiz J.M. 1998. Modification of soil porosity after application of sewage sludge. *Soil & Tillage Research* 49, 337-345.
- Sort X. & Alcañiz J.M. 2001. Application of X-ray microanalysis to study the distribution of organic waste in soil. *Geoderma* 104, 1-15.
- Sørensen L. H. 1972. Stabilization of newly formed amino acid metabolites in soil by clay minerals. *Soil Science* 114, 5-11.
- Theng B.K.G., Tate K.R. & Sollins P. 1989. Constituents of organic matter in temperate and tropical ecosystems. In: *Dynamics of Soil Organic Matter in Tropical Ecosystems* (eds D. C. Coleman, J. M. Oades & G. Uehara). NifTAL Project. University of Hawaii, 5-32, Hawaii.
- Tipping E. 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Vaughan D. & Ord B. G. 1985. Soil organic matter. A perspective on its nature, extraction, turnover and role in soil fertility. *In: D. Vaughan & R. E. Malcolm* (eds) *Soil Organic Matter and Biological Activity*. Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers. Dordrecht.

Violante A. & Gianfreda L. 2000. Role of biomolecules in the formation and reactivity toward nutrients and organics of variable charge minerals and organomineral complexes in soil environments. In: Soil Biochemistry (eds J.-M. Bollag & G. Stotzky). Marcel Dekker, 207-270, New York.

Wolters V. 2000. Invertebrate control of soil organic matter stability. Biology and Fertility of Soils 31, 1-19.

Zysset M. & Berggren D. 2001. Retention and release of dissolved organic matter in Podzol B horizons. European Journal of Soil Science 52, 409-421.

### ***Pàgines web oficials:***

Agència Catalana de l'Aigua. <http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca/> - Consulta 2009

Departament de Medi Ambient i Habitatge. 2006. Activitats extractives. Generalitat de Catalunya. [http://mediambient.gencat.cat/cat/el\\_medi/natura/extractives](http://mediambient.gencat.cat/cat/el_medi/natura/extractives) - Consulta 2009

Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC). <http://www.icc.es/> - Consulta 2010

Servei Meteorològic de Catalunya. Climatologia. El Gironès 1971-2000. [http://www.meteo.cat/mediamb\\_xemec/servmet/index.html](http://www.meteo.cat/mediamb_xemec/servmet/index.html) - Consulta 2010



## 9. ACRÒNIMS

**ACA:** Agència Catalana de l'Aigua

**ANOVA:** Anàlisi de variància

**ARP:** Activitat respiratòria potencial

**BC:** “black carbon”

**C.E.E.:** Comunitat Econòmica Europea

**C-CHCl<sub>3</sub>:** Carboni extractable amb cloroform

**C-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Carboni extractable amb sulfat de potassi

**CMC:** Coeficient de mineralització del carboni

**CNH:** Carboni no hidrolitzable

**CO:** Carboni orgànic

**C<sub>org total</sub>:** Carboni orgànic oxidable total

**COT:** Carboni orgànic total

**CREAF:** Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals

**DARGISA:** Depuradora d'Aigües Residuals de Girona

**DEHP:** Dietil-hexil ftalat

**DOGC:** Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya

**EDAR:** Estació de depuració d'aigües residuals

**FAO:** Food and Agriculture Organization

**ICC:** Institut Cartogràfic de Catalunya

**k:** Taxa de mineralització de la MOS

**LAB:** Alquilbenzens lineals

**LAS:** Alquilbenzenosulfonats lineals

**MO:** Matèria orgànica

**MOD:** Matèria orgànica dissolta

**MOP:** Matèria orgànica particulada

**MOS:** Matèria orgànica del sòl

**NPE:** Nonil-fenols etoxilats

**PAH:** Hidrocarburs aromàtics policíclics

**PCB:** Bifenils policlorats i ftalats

**PCDD/F:** Dioxines i Furans

**qCO<sub>2</sub>:** Quocient metabòlic microbià

**TMR:** Temps mitjà de residència

**UE:** Unió Europea

## 10. ANNEXOS

### 10.1. Taules amb informació referent als fangs de depuradora

**Taula 10.1.** *Composició mitjana, valor màxim, valor mínim i desviació estàndard d'una mostra àmplia dels fangs aeròbics i anaeròbics urbans produïts a Catalunya*

<b>Fangs anaeròbics</b>				
<b>Paràmetres</b>	<b>Mitjana</b>	<b>Màxim</b>	<b>Mínim</b>	<b>Desviació est.</b>
Matèria seca (%)	23,1	34,1	13	3,8
Matèria orgànica (%)	57,9	80,9	32,7	8,8
Grau d'estabilitat (%)	42,7	64,2	20,4	8,9
Nitrogen total (%)	4,37	6,76	2,01	0,95
Nitrogen amoniacal (%)	1,01	2,15	0,06	0,43
Fòsfor (%)	5,03	8,92	1,2	1,61
Potassi (%)	0,33	0,83	0	0,16
pH (unitats de pH)	7,8	8,7	6,7	0,4
Conductivitat (dS/m)	2,02	3,76	0,51	0,68

<b>Fangs aeròbics</b>				
<b>Paràmetres</b>	<b>Mitjana</b>	<b>Màxim</b>	<b>Mínim</b>	<b>Desviació est.</b>
Matèria seca (%)	15,8	31,4	0,2	5
Matèria orgànica (%)	68,4	84	0,1	13,4
Grau d'estabilitat (%)	32,4	77	12,1	12,5
Nitrogen total (%)	4,03	9,89	1,36	1,67
Fòsfor (%)	4,03	10,19	0,86	1,58
Potassi (%)	0,55	2,6	0,12	0,29
pH (unitats de pH)	7,2	8,7	6,2	0,5
Conductivitat (dS/m)	1,64	4,54	0,1	93,77

Resultats expressats sobre matèria seca, excepte el grau d'estabilitat que es refereix a percentatge sobre la matèria orgànica. Mida de la mostra pels anaeròbics i aeròbics de 385 i 145 respectivament. Dades ACA, any 2007.

**Taula 10.2.** *Contingut mitjà (interval de confiança) de metalls pesants en fangs d'EDAR anaeròbics i aeròbics de Catalunya expressats en mg kg<sup>-1</sup>, i comparació amb els valors límit establerts en l'esborrany del document de treball sobre fangs elaborat per la UE*

<b>Fangs anaeròbics</b>					
<b>Metalls</b>	<b>Mitjana</b>	<b>Màxim</b>	<b>Mínim</b>	<b>Desviació est.</b>	<b>Límits de l'esborrany UE</b>
Zn	1.271,10	4.302,00	3,3	911,1	2.500
Cu	457,7	1.614,00	0,5	287,6	1.000
Ni	66,2	268	0,5	57,5	300
Pb	79,4	217	0,5	37,1	750
Cr	325,5	2.799,00	0,5	508,5	1.000
Cd	2,4	9	0,1	1,6	10
Hg	2	6,2	0,1	1,1	10

## Fangs aeròbics

Metalls	Mitjana	Màxim	Mínim	Desviació est.	Límits de l'esborrany UE
Zn	746,5	7.647,00	96	757,5	2.500
Cu	398,8	1.180,00	2,3	246,5	1.000
Ni	32,3	271	9	31,5	300
Pb	76	273	4	36,1	750
Cr	49,8	402	1,9	70,7	1.000
Cd	2,2	7,2	0,4	1,3	10
Hg	2,5	11,2	0,3	1,7	10

Mida de la mostra pels anaeròbics i aeròbics de 385 i 145 respectivament. Dades ACA, any 2007.

### 10.2. Normatives autonòmiques i estatals en matèria de gestió i de control de la restauració dels sòls degradats per les activitats extractives

- *Ordre de 6 de juny de 1988*, de desplegament parcial del *Decret 343/1983*, de 15 de juliol, sobre normes de protecció del medi ambient d'aplicació a les activitats extractives.
- *Decret 67/1991*, de 8 d'abril, pel qual s'assignen competències i funcions al Departament de Medi Ambient.
- *Llei 12/1985*, de 13 de juny, d'espais naturals.
- *Llei 6/1988*, de 30 de març, forestal de Catalunya.
- *Decret 114/1988*, de 7 d'abril, d'avaluació d'impacte ambiental.
- *Llei 3/1998*, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental.
- *Llei 4/2004*, d'1 de juliol, reguladora del procés d'adequació de les activitats d'incidència ambiental a allò que estableix la *Llei 3/1998*, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental.
- *Decret 50/2005*, de 29 de març, pel qual es desplega la *Llei 4/2004*, d'1 de juliol, reguladora del procés d'adequació de les activitats existents a la *Llei 3/1998*.

En l'àmbit estatal, la normativa que regula la restauració de les activitats extractives és:

- *Llei 22/1973*, de 21 de juliol, de mines.
- *Decret 2857/1978*, de 25 d'agost, de mines. Reglament general per al règim de la mineria.
- *Reial decret 2994/1982*, de 15 d'octubre, sobre restauració d'espais naturals afectats per activitats extractives.
- *Reial decret 1116/1984*, de 9 de maig, sobre restauració d'espais naturals afectats per les explotacions de carbó a cel obert i aprofitament racional d'aquests recursos energètics.

- *Ordre de 13* de juny de 1984, sobre normes per a l'elaboració dels plans d'explotació i de restauració d'espais naturals afectats per les explotacions de carbó a cel obert i l'aprofitament racional d'aquests recursos energètics.
- *Llei 29/1985*, de 2 d'agost, d'aigües.
- *Reial decret 849/1986*, d'11 d'abril, pel qual s'aprova el Reglament del domini públic hidràulic, que desenvolupa els títols preliminars I, IV, V i VII de la *Llei 29/1985*, de 2 d'agost, d'aigües.

### **10.3. Procediments dels mètodes analítics utilitzats per a la caracterització del sòls restaurats amb fangs de depuradora**

#### **10.3.1. Oxidació via humida**

Una mostra d'entre 100 i 300 mg de terra deshidratada i triturada fins a un diàmetre aparent de partícula inferior a 0,02 mm es col·loca en un tub d'assaigs pyrex juntament amb 10 ml d'àcid cròmic 0,4 N (19,616 g de  $K_2Cr_2O_7$  diluïts en 1 litre de mescla a parts iguals d'àcid sulfúric  $H_2SO_4$  i àcid fosfòric  $H_3PO_4$  concentrats). La mostra es digereix a una temperatura de 150°C durant 10 minuts, després es refreda ràpidament en un bany d'aigua freda per aturar la digestió. Un cop freda, es traspasa quantitativament a un erlenmeyer de 250 ml amb l'ajuda de 90 ml d'aigua destil·lada i es valora l'excés de dicromat amb sal de Mohr 0,2 N.

La valoració utilitza com a indicador la difenilamina i el resultat es contrasta amb el blanc que resulta de la digestió de 10 ml d'àcid cròmic. El càlcul del contingut de carboni orgànic es realitza mitjançant la següent expressió:

$$Corg(\%) = 1,2/n \times (B-C)/B$$

On n: massa de sòl (g)

B: volum de sal de Mohr consumit pel blanc

M: volum de sal de Mohr consumit per la mostra

#### **10.3.2. Hidròlisi àcida**

Per a la hidròlisi àcida es va utilitzar 20 ml d'àcid clorhídric (HCl) 6M i una quantitat de mostra compresa entre els 300-350 mg prèviament triturada. Les mostres van estar hidrolitzant-se durant un període de 18 hores a 105° C. Seguit de la hidròlisi es va procedir al rentat de les mostres amb aigua destil·lada per tal de separar d'aquesta els components hidrolitzats dels no hidrolitzables mitjançant la separació del sobrenadant a les mostres després de la centrifugació. Una vegada rentades les mostres es posen amb 20 ml d'aigua destil·lada en tubs per tal d'assecar-les a una temperatura de 60°C. Quan les mostres estan seques es procedeix a la valoració del contingut de carboni no hidrolitzable (CNH) mitjançant el mètode de l'Oxidació per via humida.

### 10.3.3. Fumigació i extracció

En el mètode de fumigació i extracció, la fumigació es realitza de la mateixa manera que en el mètode de fumigació – incubació, amb la diferència de que els controls no fumigats s'extreuen immediatament.

S'agafen dues mostres fresques compostes i per duplicat garbellades a 2 mm de diàmetre aparent, d'uns 30-50 g de mostra de sòl seca, es col·loquen en pots de vidre de 100 ml. Una de les dues mostres serveix com a control, i es fa una extracció amb 200 ml de  $K_2SO_4$  0,5 M. L'altra es col·loca en un dessecador (folrat amb paper de filtre humit per a mantenir la humitat) que conté  $CHCl_3$  lliure d'etanol en el compartiment inferior.

Es fa el buit al dessecador fins que el  $CHCl_3$  entri en ebullició moment en el qual es tanca i es col·loca en una cambra de cultiu a les fosques i a 25°C durant 24h. Després d'aquest període, s'obre el dessecador, es treu el recipient amb  $CHCl_3$  i s'elimina el residual mitjançant buidatges successius. Per tal de realitzar l'extracció la mostra es centrífuga i després es filtren. Els extractes es conserven congelats a -30°C fins al moment de l'anàlisi.

### 10.3.4. Oxidació via humida segons Vance *et al.* (1987)

El contingut de carboni orgànic als extractes (tant les mostres fumigades com les no fumigades) es determina mitjançant l'oxidació per via humida segons Vance *et al.* (1987). S'agafa una alíquota de 8 ml amb 2 ml de  $K_2Cr_2O_7$  66,7Mm més 70 mg d'òxid de mercuri  $HgO$  per tal de precipitar el clorurs que intererien als croms quan es realitza la posterior valoració amb la sal de Mhor. Seguidament s'afegeix 15 ml de mescla àcida ( $H_2SO_4$  més  $H_3PO_4$  en relació volumètrica 2:1 respectivament). La mescla es digereix a 150°C durant 30 minuts i posteriorment es refreda en un bany d'aigua freda. Un cop freda, es traspassa quantitativament a un erlenmeier de 250 ml amb l'ajuda de 90 ml d'aigua destil·lada, i es valora l'excés de dicromat amb sal de Mhor 33,3 mM. La valoració utilitza com a indicador fenantrolina. La quantitat de dicromat consumida per l'alíquota és la diferència entre el que consumeix la digestió de 8 ml de  $K_2SO_4$  0,5 M menys la que consumeix la digestió de 8 ml d'extracte. El carboni extractable es calcula tot assumint que 1 ml de  $K_2Cr_2O_7$  és equivalent a 1200 g de carboni. La biomassa microbiana de carboni, finalment, es calcula a partir de la següent expressió:

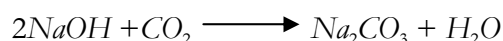
$$BMC = 2,64 \times Ec$$

On Ec: es la diferència entre el carboni extret de la mostra fumigada i el de la mostra no fumigada, tots expresats en g de carboni sobre g de mostra de sòl sec.

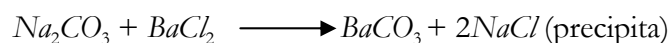
2,64: és el factor de conversió que cal utilitzar per tal de corregir els valor Ec a biomassa de carboni, s'ha utilitzat el proposat per Vance *et al.* (1987), donat que és el més adequat per la determinació del carboni oxidable amb dicromat de potassi en extractes amb sulfat de potassi (Joergensen, 1996). Però en aquest treball no es va calcular la BMC ja que no és l'objectiu principal evaluar-la directament.

### 10.3.5. Incubació i captació del CO<sub>2</sub> amb NaOH

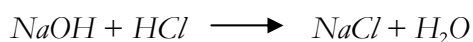
La incubació es va fer col·locant a l'incubador (pot de vidre hermètic de boca ample) 300 g aproximadament de sòl freg (humit) i s'ha li va posar a dintre un vaset de plàstic amb 10 ml de NaOH 1M per a posteriorment incubar-lo a 25°C i a les fosques. Anotat dia i hora de la incubació per així tenir el temps d'incubació. Durant el periodo d'incubació, el CO<sub>2</sub> produït és capturat per la solució d'hidròxid de sodi segons la següent expressió:



Per a la valoració de la solució d'hidròxid de sodi es treu el vaset de plàstic i s'ha li afegix 10 ml de la solució de clorur de bari BaCl<sub>2</sub> 0,5M per tal de precipitar el carbonat de sodi.



Valorar en el mateix vaset l'excés de NaOH romanent amb HCl 0,5M utilitzant fenolftaleïna com a indicador. Anotar el volum d'àcid consumit en la valoració.



D'aquesta manera la concentració de HCl és equivalent a la concentració de CO<sub>2</sub> produïts en la respiració microbiana. La producció de CO<sub>2</sub> es pot calcular com s'indica en la següent expressió:

$$\text{Respiració (mg C-CO}_2\text{)} = (B - M) \times 0,5 \times 6$$

On B: ml d'HCl consumits pel blanc

M: ml d'HCl consumits per la mostra

0,5: Molaritat de l'HCl

6: Pes equivalent del carboni en la reacció de captació

## 10.4. Document del tercer Draft de la Directiva Comunitària sobre la utilització de fangs de depuradora

Brussels, 27 April 2000  
ENVE.3/LM

### WORKING DOCUMENT ON SLUDGE 3<sup>rd</sup> DRAFT

An EU-initiative to improve the present situation for sludge management should be based on Article 175 EC Treaty and include the following elements:

#### Definitions

It is proposed to use the definition of sludge suggested by CEN: "mixture of water and solids separated from various types of water as a result of natural or artificial processes".

- Sewage sludge would then be sludge from urban waste water<sup>1</sup> treatment plants, septic tank sludge would be sludge from septic tanks which contain human excreta and domestic waste water<sup>2</sup> from single or multiple human dwellings, and industrial sludge would be sludge from the treatment of industrial waste water of the sectors listed in Annex VIII.
- The suggested definition of treated sludge is that of sludge which has undergone one of the treatment processes envisaged in Annex I or a combination of these processes, so as to significantly reduce its biodegradability and its potential to cause nuisance as well as the health and environmental hazards when it is used on land.
- The definitions of forest<sup>3</sup> (land with tree crown cover (stand density) of more than about 20% of the area. Continuous forest with trees usually growing to more than about 7 m in height and able to produce wood. This includes both closed forest formations where trees of various storeys and undergrowth cover a high proportion of the ground, and open forest formations with a high continuous grass layer in which tree synusia cover at least 10% of the ground) and reclaimed land (drastically disturbed land that is reclaimed using sludge) will also be introduced.

#### Use on land

In order to maintain or improve the present rate of recycling of nutrients and organic matter contained in sludge, it will be necessary to broaden the scope of the existing regulations and include the management of sludge in outlets such as silviculture, green areas and reclaimed land.

---

<sup>1</sup> The definition of 'urban waste water' in Directive 91/271/EEC reads: "domestic waste water or the mixture of domestic waste water with industrial waste water and/or run-off rain water".

<sup>2</sup> The definition of 'domestic waste water' in Directive 91/271/EEC reads: "waste water from residential settlements and services which originates predominantly from the human metabolism and from household activities".

<sup>3</sup> Definition according to FAO guidelines.



- Sludge should be used on land whenever possible and only according to relevant Community or national legislation.
- Sludge should be used when there is an agronomic interest for the crops or the quality of soil can be improved. The application rate is to be adapted to the needs of crops and/or soil taking into account the amount of nutrients present in the soil, the supply of nutrients through the net mineralisation of the reserves in the soil and the addition of nutrients from livestock manure, chemical fertilisers and other organic fertilisers [without prejudice to other relevant Community legislation, in particular Directive 91/676/EEC on nitrates].
- The use of sludge shall be carried out in such a way as to minimise the risk of negative effects to:
  - human, animal and plant health,
  - the quality of groundwater and/or surface water,
  - the long-term quality of the soil, and
  - the bio-diversity of the micro-organisms living in the soil.
- Sludge should not be used in forests. However, Member States may allow the use of sludge in plantations (short-rotation plantations, plantations for growing energy crops, Christmas tree plantations and similar) and for re-afforestation purposes where there is a need for an extra input of nutrients and as long as the provisions of Article 4 of Directive 75/442/EEC are complied with.

#### **Limit values**

There would be provisions on concentration limit values for heavy metals and organic compounds.

- The use of sludge in those soils where the concentration of one or more heavy metals exceeds the limit values suggested in Annex II would be prohibited; furthermore, Member States would have to ensure that those limit values are not exceeded as result of the use of sludge.
- If the concentration of one or more heavy metals in sludge is higher than the concentration limits suggested in Annex III or if the concentration of one or more organic compounds in sludge is higher than the concentration limits proposed in Annex IV, the use of sludge should not take place.
- When sludge is mixed with other wastes or products, the above-mentioned provision should apply to both the sludge before mixing as well as to the produced mixture. The mixing of sludge with other wastes or products solely for the purpose of diluting pollutants shall be prohibited.
- The maximum annual quantities of heavy metals set in Annex V that may be added to the soil because of the use of sludge should not be exceeded. An exemption could be envisaged for land reclamation where a one-off large application of sludge is needed



to raise the soil organic matter content and promote biological activity in the soil. Annexes II, III and IV shall still apply.

- The limit values in Annex III and V should be reviewed every six years with a view to achieving the medium and long-term concentrations set out in the paragraph on Prevention of pollution.

#### **Obligation for treatment**

In order to reduce the likelihood of spreading pathogens into the environment and to build up consumers' confidence, it will be necessary to treat the sludge.

- Sludge that has not been treated according to one of the treatment processes envisaged in Annex I should not be used.
- The competent authority may decide that the obligation of treatment does not apply to those industrial sludges listed in Annex VIII that do not contain potentially pathogenic micro-organisms.
- Sludge from septic tanks, cesspools and similar installations shall be taken to a waste water treatment plant for further treatment. In case of long distances, the competent authority may allow a derogation from the previous requirement on a case-by-case basis and as long as the provisions of Article 4 of Directive 75/442/EEC are complied with. The sludge shall be injected or worked into the soil as soon as it is spread.

#### **Conditions for use on land**

Sludge should not be used on soils whose pH is less than 5.0, on water saturated, flooded, frozen or snow-covered ground. Sludge should be spread in such a way as not to cause sludge run-off and minimise soil compaction as well as the production of aerosols.

Sludge may be used if the following conditions are met:

- the load limits set in Annex V are not exceeded (with the possible exception of land reclamation for one-off applications);
- there is an agronomic interest for nutrients or for the improvement of the content of organic matter in soil;
- the quantity of nutrients introduced is adapted to the needs of the crops or the soil according to best practice;
- the use does not cause unreasonable odour nuisance to the nearest dwellings.

Sludge shall be used according to the following table (advanced and conventional treatments are described in Annex D):

	<b>Advanced treatment</b>	<b>Conventional treatment</b>
Pastureland	Yes	Yes, deep injection and no grazing in the six following weeks
Forage crops	Yes	Yes, no harvesting in the six weeks following spreading
Arable land	Yes	Yes, deep injection or immediate ploughing down
Fruit and vegetable crops in contact with the ground	Yes	No. No harvest for 12 months following application
Fruit and vegetable crops in contact with the ground eaten raw	Yes	No. No harvest for 30 months following application
Fruit trees, vineyards, tree plantations and re-forestation	Yes	Yes, deep injection and no access to the public in the 10 months following spreading
Parks, green areas, city gardens, all urban areas where the general public has access	Yes, only well stabilised and odourless sludge	No
Forests	No	No
Land reclamation	Yes	Yes, no access to the public in the 10 months following spreading

### **Producer responsibility & certification**

There should be a provision on producer responsibility and certification which provides that:

- Producers are to be responsible for the quality of sludge supplied (even when a contractor takes care of sludge marketing and spreading) and shall guarantee the suitability of sludge for use. Producers are to analyse the sludge for the agronomic parameters, heavy metals, organic compounds and micro-organisms with the frequency suggested in Annex VI and soils with the frequency and methods suggested in Annex VII.
- Producers shall implement a quality assurance system for the whole process, i.e. control of pollutants at source, sludge treatment, the way that the work is planned and the land evaluated, sludge delivery, sludge application and the communication of information to the receiver of the sludge. The quality assurance system shall be independently audited by auditors duly authorised by the competent authority.
- Analyses are to be carried out by an accredited laboratory which shall be authorised and duly monitored by the competent authority.

### **Information requirements**

Information requirements should include the following elements.

The producer to provide the receiver of the sludge with the

- name and address of the producer;
- name and address of the treatment plant from which the sludge has origin;
- assurance that the quality of supplied sludge fulfils all relevant and applicable requirements;
- copy of the auditor's certificate;
- type of treatment carried out in relation to the list in Annex I and result of the analysis on *Salmonella spp* and *Escherichia Coli* if applicable;
- composition and properties of the sludge in relation to the agronomic parameters suggested in Annex VI;
- results of the analyses on sludge in relation to the heavy metals listed in Annex III and the organic compounds suggested in Annex IV.

The receiver of the sludge shall keep records of and provide the producer with the following:

- information about any other sludge, manure or other wastes that have been applied to the land;
- information about the land that is relevant to preventing water pollution;



- records of fertilisers and agrochemicals used on the land.

The producer to keep a copy of the information sent to the receiver along with the

- name and address of the receiver;
- location of the plot of land on which the sludge is used and its area;
- type of land use;
- treatment, quantity and analysis of sludge supplied for use;
- results of the analysis on the soil on which sludge is applied in relation to the heavy metals suggested in Annex II;
- details of the information supplied by the receivers.

The producer has to keep the above-mentioned information for at least ten years and has to report annually to the competent authority. This information, in an aggregated form, shall provide the basis for the consolidated report to be sent to the Commission.

This information, in an aggregated form, shall be available upon request to the general public.

Member States shall communicate to the Commission the competent authority responsible for the implementation and monitoring of these provisions on their territory. The Commission shall include this information in the consolidated report.

#### **Code of practice**

A part from obligatory requirements, it could be envisaged to set up codes of good practice for the use of sludge in the different outlets. Such codes would be implemented by producers on a voluntary basis.

The codes should contain certain provisions covering as a minimum the following items:

For all outlets:

- measures to be taken for not impairing the quality of groundwater;
- measures and precautions to be taken in order to prevent the leaching from sludge which is stored before use;
- periods in which the use of sludge is not suitable because of weather conditions.

For use in agriculture and silviculture:

- the sludge shall be used when there is an agronomic interest for growing of crops or for the improvement of the soil;
- the sludge nutrient load, especially as regards nitrogen and phosphorous, shall be taken into account when the amount of fertilisers needed by crops is calculated;

- periods in which spreading of sludge is not suitable because crops would not benefit from the supplied organic matter or nutrients.

#### **Prevention of pollution**

A very important element in a global strategy to ensure the long term availability for the beneficial use of sludge would be to engage in an active reduction of pollution in waste water. It could be envisaged to draw up detailed plans for reducing the amount of potentially hazardous substances, materials, elements or compounds that end up in the sewer, and therefore in sewage sludge, because of their presence in cleaning products, detergents, cosmetics, medicines, animal fodder, pipes, amalgam fillings or others.

These plans should aim at:

- reducing the quantities of potentially hazardous substances, materials, elements or compounds that end up in sewage sludge so that it complies with the concentration limits for heavy metals and organic compounds as suggested for the beneficial use of sewage sludge;
- maximising the share of sewage sludge suitable for beneficial use as well as minimising the quantities of heavy metals and organic compounds released into the environment;
- inform consumers of the composition of the products, substances or materials that could end up in the sewer and how to dispose of them in a way which does not pollute waste waters.

These plans should aim at reducing the overall amount of potentially hazardous substances and elements in waste water and sludge, with a view to achieving in the Community these medium and long-term targets for the 90-percentile of sewage sludge:

Elements	Medium term (about 2015)		Long term (about 2025)	
	Limit values for concentrations of heavy metals in sludge for use on land (mg/kg dm)	Limit values for amounts of heavy metals which may be added annually to soil, based on a ten year average (g/ha/y)	Limit values for concentrations of heavy metals in sludge for use on land (mg/kg dm)	Limit values for amounts of heavy metals which may be added annually to soil, based on a ten year average (g/ha/y)
Cd	5	15	2	6
Cr	800	2 400	600	1 800
Cu	800	2 400	600	1 800
Hg	5	15	2	6
Ni	200	600	100	300
Pb	500	1 500	200	600
Zn	2 000	6 000	1 500	4 500

The measures taken in drawing up such plans shall be part of the periodic report which is to be sent to the Commission. In particular, the report shall contain information on implemented policy measures, implemented concrete measures, achieved improvements, and implemented consumer advisory services.

#### **Committee procedure**

In the implementation and monitoring of sludge management, the Commission will be helped by a Committee of representatives of the Member States. This Committee will have the possibility of adapting the Annexes to the technological progress, in particular the definitions of suitable treatments in Annex I.



## Annex I: Sludge treatment processes

### Advanced treatments (hygienisation)

- Thermal drying ensuring that the temperature of the sludge particles is higher than 80°C with a reduction of water content to less than 10% and maintaining a water activity above 0.90 in the first hour of treatment;
- Thermophilic aerobic stabilisation at a temperature of at least 55°C for 20 hours as a batch, without admixture or withdrawal during the treatment;
- Thermophilic anaerobic digestion at a temperature of at least 53°C for 20 hours as a batch, without admixture or withdrawal during the treatment;
- Thermal treatment of liquid sludge for a minimum of 30 minutes at 70°C followed by mesophilic anaerobic digestion at a temperature of 35°C with a mean retention period of 12 days;
- Conditioning with lime reaching a pH of 12 or more and maintaining a temperature of at least 55°C for 2 hours;
- Conditioning with lime reaching and maintaining a pH of 12 or more for three months.

The process shall be initially validated through a 6 Log<sub>10</sub> reduction of a test organism such as *Salmonella Senftenberg W 775*.

The treated sludge shall not contain *Salmonella spp* in 50 g (wet weight) and the treatment shall achieve at least a 6 Log<sub>10</sub> reduction in *Escherichia Coli* to less than 5·10<sup>2</sup> CFU/g.

### Conventional treatments

- Thermophilic aerobic stabilisation at a temperature of at least 55°C with a mean retention period of 20 days;
- Thermophilic anaerobic digestion at a temperature of at least 53°C with a mean retention period of 20 days;
- Conditioning with lime ensuring a homogenous mixture of lime and sludge. The mixture shall reach a pH of more than 12 directly after liming and keep a pH of at least 12 for 24 hours;
- Mesophilic anaerobic digestion at a temperature of 35°C with a mean retention period of 15 days;
- Extended aeration at ambient temperature as a batch, without admixture or withdrawal during the treatment period<sup>(\*)</sup>;
- Simultaneous aerobic stabilisation at ambient temperature<sup>(\*)</sup>;

---

<sup>(\*)</sup> The minimum time length of the treatment shall be laid down by the competent authority taking into consideration the prevailing climatic conditions in the area where the treatment plant is located.

- Storage in liquid form at ambient temperature as a batch, without admixture or withdrawal during the storage period<sup>(\*)</sup>.

The sludge treatment shall at least achieve a 2 Log<sub>10</sub> reduction in *Escherichia Coli*.

- 0 -

The relevant process parameters shall be monitored at least daily, and preferably continuously if practicable. Records shall be kept and made available upon request to the competent authority for inspection purposes.

European standards for the monitoring of these treatment processes shall be developed. If CEN standards are not available and until they are developed, ISO, international or national standards shall apply.

When the competent authority of the concerned Member State is satisfied that a treatment process not listed in this Annex is capable of achieving the same results as the listed treatments, it shall inform the Commission thereof. The Commission, after evaluation of the information provided, may seize the Committee of representatives of Member States. If the opinion of the Committee is positive, the treatment process shall be included in this Annex.

[Without prejudice to other relevant Community legislation, in particular Directive 90/667/EEC on animal waste.]



## Annex II: Limit values for concentrations of heavy metals in soil

Elements	Limit values (mg/kg dm)			
	Directive 86/278/EEC 6<pH<7	5<pH<6	6<pH<7	pH≥7
Cd	1 – 3	0.5	1	1.5
Cr	-	30	60	100
Cu	50 – 140	20	50	100
Hg	1 – 1.5	0.1	0.5	1
Ni	30 – 75	15	50	70
Pb	50 – 300	70	70	100
Zn	150 – 300	60	150	200

When the concentration value of an element in a specific land area is higher than the concentration limit as set in the table, the competent authority may still allow the use of sludge on that land on a case-by-case basis and after evaluation of the following aspects:

- uptake of heavy metals by plants,
- intake of heavy metals by animals,
- groundwater contamination,
- long term effects on bio-diversity, in particular on soil biota.

The areas of land with higher heavy metal concentrations shall be monitored and the possibility of using sludge shall be subject to a periodical assessment by the competent authority.

**Annex III: Limit values for concentrations of heavy metals in sludge for use on land**

Elements	Limit values (mg/kg dm)		Limit values (mg/kg P)
	Directive 86/278/EEC	Proposed	Proposed
Cd	20 – 40	10	250
Cr	-	1 000	25 000
Cu	1 000 – 1 750	1 000	25 000
Hg	16 – 25	10	250
Ni	300 – 400	300	7 500
Pb	750 – 1 200	750	18 750
Zn	2 500 – 4 000	2 500	62 500

The sludge producer may choose to observe either the dry matter related or the phosphorus related limit values.

**Annex IV: Limit values for concentrations of organic compounds and dioxins  
in sludge for use on land**

Organic compounds	Limit values (mg/kg dm)
AOX <sup>1</sup>	500
LAS <sup>2</sup>	2 600
DEHP <sup>3</sup>	100
NPE <sup>4</sup>	50
PAH <sup>5</sup>	6
PCB <sup>6</sup>	0.8

Dioxins	Limit values (ng TE/kg dm)
PCDD/F <sup>7</sup>	100

---

<sup>1</sup> Sum of halogenated organic compounds.

<sup>2</sup> Linear alkylbenzene sulphonates.

<sup>3</sup> Di(2-ethylhexyl)phthalate.

<sup>4</sup> It comprises the substances nonylphenol and nonylphenoethoxylates with 1 or 2 ethoxy groups.

<sup>5</sup> Sum of the following polycyclic aromatic hydrocarbons: acenaphthene, phenanthrene, fluorene, flouranthene, pyrene, benzo(b+j+k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene, indeno(1, 2, 3-c, d)pyrene.

<sup>6</sup> Sum of the polychlorinated byphenils components number 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

<sup>7</sup> Polychlorinated dibenzodioxins/ dibenzofuranes.

**Annex V: Limit values for amounts of heavy metals which may be added annually to soil, based on a ten year average**

Elements	Limit values (g/ha/y)	
	Directive 86/278/EEC	Proposed
Cd	150	30
Cr	-	3 000
Cu	12 000	3 000
Hg	100	30
Ni	3 000	900
Pb	15 000	2 250
Zn	30 000	7 500

The competent authority may decide to allow an increase in the loading rate for copper and zinc on a case by case basis for those plot of land that are copper or zinc-deficient and if it has been proven by qualified expert advice that there is a specific agronomic need for the crops.

### Annex VI: Sampling frequency

The following parameters shall always be analysed in order to characterise the composition of sludge:

- dry matter and organic matter<sup>(\*)</sup>;
- pH;
- primary nutrients: nitrogen (as total N and NH<sub>4</sub>-N), phosphorus (P), potassium (K).

For agricultural and similar uses, the following parameters shall also be analysed in order to characterise the agronomic value of sludge:

- secondary nutrients: calcium (Ca), magnesium (Mg), sulphur (S);
- micro-nutrients: boron (B), cobalt (Co), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo).

As a minimum, the frequency of analysis for sludge shall be as in the following table. The analyses shall be carried out at regular intervals during the year.

Quantity of sludge produced per year and per plant (tonnes of dm)	Minimum number of analyses per year				
	Agronomic parameters	Heavy metals	Organic compounds	Dioxins	Micro-organisms
< 250	2	2	-	-	2
250 – 1 000	4	4	1	-	4
1 000 – 2 500	8	4	2	-	8
2 500 – 4 000	12	8	4	1	12
> 4 000	12	12	6	1	12

Sludge shall be assumed to be conform to the concentration limit values for heavy metals, organic compounds, dioxins and micro-organisms if, for each concentration limit considered individually, the 90-percentile of the samples within a twelve-month period are at or below the threshold value and if the 10-percentile of the samples exceed only one threshold value and by less than 50%.

---

<sup>(\*)</sup> Dry matter and organic matter shall be evaluated from the measurements of dry residue and loss on ignition.

The competent authority may decide on a case-by-case basis to allow a reduction of the frequency of the analysis of any of the pollutant parameters (heavy metals, organic compounds, micro-organisms) if in a two-year period it has been shown that each measured value of the parameter is consistently below 75% of the threshold limit.

The competent authority may decide on a case-by-case basis to allow a reduction of the frequency of the analysis of any of the agronomic parameters if in a two-year period it has been shown that each measured value of the parameter deviates for less than 20% from the average.

The competent authority may decide on a case-by-case basis and whenever justified on the analysis of pollutants other than those listed in Annexes II and IV and on the analysis of micro-organisms other than those listed in Annex I.

For those pollutants (heavy metals, organic compounds, micro-organisms) that are either not present at all or present only in negligible quantities in the industrial waste water of the sectors listed in Annex VIII, the competent authority shall decide on the parameters and the frequency of the analyses to be carried out. It shall inform the Commission thereof.



### Annex VII: Analysis and sampling

The soil shall be analysed before the first use of sludge on land and every ten years thereafter for the following parameters:

- pH;
- cadmium, chromium, copper, mercury, nickel, lead and zinc.

The representative soil sample for analysis shall be made up by mixing together 25 core samples taken over an area not exceeding 5 hectares which is farmed for the same purpose. In case of large agricultural exploitations and subject to the approval of the competent authority, the core samples may be taken over an area of 20 hectares which is farmed for the same purpose. The samples must be taken to a depth of 25 cm unless the depth of the surface soil is less than that value; however, the sampling depth in the latter case must not be less than 10 cm.

Sampling and analysis of the relevant parameters shall be carried out as given by CEN standards. If CEN standards are not available and until they are developed, ISO, international or national standards shall apply.

Methods for soil examination:

Parameter	Title	Reference(*)
Sampling	Soil quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes	ISO/DIS 10381-1
	Soil quality – Sampling – Part 4: Guidance on the design of sampling programmes	ISO/DIS 10381-4
Soil texture (clay and organic matter content)	Soil quality - Simplified soil description	ISO 11259
	Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation	ISO 11277
	Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)	ISO 10694
pH	Soil quality – Determination of pH	ISO 10390
Heavy metals	Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia	ISO 11466
	Soil quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc – Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods	ISO 11047
Nitrogen	Soil quality – Determination of nitrate nitrogen, ammonium nitrogen and total soluble nitrogen in air-dry soils using calcium chloride solution as extractant	ISO 14255
Phosphorus	Soil quality – Determination of phosphorus – Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution	ISO 11263

(\*) Latest available edition.

Methods for sludge examination:

Parameter	Title	Reference(*)
Sampling	Water quality – Sampling - Part 13 : Guidance on sampling of sludges from sewage and watertreatment works	EN/ISO 5667P13
Dry matter	Characterization of sludge - Determination of dry residue and water content	prEN 12880
Organic matter	Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass	prEN 12879
pH	Characterization of sludge - Determination of pH-value of sludges	EN 12176
Nitrogen	Characterisation of sludges - Determination of Kjeldahl nitrogen	prEN 13 342
Phosphorus	Determination of phosphorus compounds	prEN 13 346
Potassium		
Heavy metals	Characterisation of sludges Aqua regia extraction methods - Determination of trace elements and phosphorus	prEN 13 346
Secondary nutrients and micro-nutrients		(prEN 13 346)
Salmonella Seftenberg W775		
Salmonella spp		
Escherichia Coli		
AOX		[ISO 15009]
LAS		
DEHP		
NPE		
PAH		[ISO 13877]
PCB		[CD 10382]
PCDD/F		

(\*) Latest available edition.



### Annex VIII: Industrial sectors

The code in the entries refers to the European Waste Catalogue adopted on 20 December 1993 with Commission Decision 94/3/EC.

1. 02 02 04 sludges from on site effluent treatment from the preparation and processing of meat, fish and other foods of animal origin [without prejudice to other relevant Community legislation, in particular Directive 90/667/EEC on animal waste]
2. 02 03 05 sludges from on site effluent treatment from fruit, vegetables, cereals, edible oils, cocoa, coffee [, tea] and tobacco preparation, processing; conserve production; tobacco processing [: yeast industry]
3. 02 04 03 sludges from on site effluent treatment from sugar processing
4. 02 05 02 sludges from on site effluent treatment from the dairy production industry
5. 02 06 03 sludges from on site effluent treatment from the baking and confectionery industry
6. 02 07 05 sludges from on site effluent treatment from the production of alcoholic and non-alcoholic beverages (excluding coffee, tea and cocoa)
7. 03 03 06 fibre and paper sludge
8. 04 01 06 sludges containing chromium from the leather industry
9. 04 01 07 sludges free of chromium from the leather industry

### 10.5. Pressupost del projecte

<b>Concepte</b>	<b>Cost (€)</b>
Desplaçaments (2 dies de camp x 240 km x 0.19 € km <sup>-1</sup> )	91.20
Hores de treball (9 mesos x 14 dies/mes x 3 hores/dia x 12 €/h)	4536.00
Anàlisi matèria orgànica total (90 mostres x 17 €/mostra)	1530.00
Anàlisi matèria orgànica resistent (90 mostres x 22 €/mostra)	1980.00
Anàlisi respiromètrica (72 mostres x 11 €/mostra)	792.00
Anàlisi carboni extractable (72 mostres x 28 €/mostra)	2016.00
Material de vidre	350.00
Altre material fungible (envasos mostres...)	650.00
Impressió de documentació	275.00
<b>TOTAL</b>	<b>12 220.20</b>



Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Biologia Animal, de Biologia Vegetal i d'Ecologia  
**Unitat d'Ecologia**

Josep Oriol Ortiz i Perpiñà, professor lector d'edafologia i química agrícola de la Universitat Autònoma de Barcelona, informa

- Que Carmen Rosa Medina Carmona ha realitzat al laboratori de sòls de la Unitat d'Ecologia (Departament de Biologia Animal, Biologia Vegetal i Ecologia) de la Universitat Autònoma de Barcelona el projecte que porta per títol *Avaluació de la capacitat de segrest de carboni a un sòl restaurat amb fangs de depuradora: Estabilitat de la matèria orgànica*. Aquest treball constitueix la memòria del seu projecte de final de carrera de la Llicenciatura de Ciències Ambientals a la Universitat Autònoma de Barcelona, i té la meua total aprovació per a ser presentat.
- Que el projecte que ha desenvolupat Carmen Rosa Medina s'ha fet amb tot el rigor i l'exigència que aquest tipus de treball requereix, i aporta informació –no reportada anteriorment per la bibliografia sobre la matèria– sobre la dinàmica de la matèria orgànica del sòl en sòls restaurats amb fangs de depuradora. Les seves conclusions tenen implicacions tant en el camp de l'ecologia de la restauració com en l'avaluació de la capacitat del sòl per segrestar carboni, que és una de les estratègies proposades en la lluita contra el canvi climàtic.
- Que Carmen Rosa Medina ha demostrat un gran interès i capacitat en totes les etapes de desenvolupament del seu projecte: formulació d'hipòtesis, prospecció i presa de mostres en el treball de camp, utilització de mètodes i equips analítics al laboratori, anàlisi i interpretació dels resultats, confrontació de bibliografia sobre la matèria, validació d'hipòtesis i extracció de conclusions. Durant aquest temps, la seva competència per al treball autònom en totes les facetes del projecte i la seva habilitat per al treball col·laboratiu en el si d'un equip de treball han quedat també més que certificades. També són destacables de manera positiva les seves aportacions en diversos aspectes relacionats amb el treball que ha fet (cerca autònoma de bibliografia actualitzada, planificació de la feina, organització dels espais de treballs, etc.).

En conseqüència, i en base a les argumentacions exposades més amunt, considero que el treball ha estat finalitzat amb èxit, que els seus resultats aportaran coneixement nou en la matèria que ha estudiat, i que està per tant, perfectament preparada per a la seva defensa.

Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), 30 de juny de 2010

Oriol Ortiz

Edifici C – Campus de la UAB – 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès) – Barcelona. Spain  
Tel.: 34 – 93 581 27 27 — 34 – 93 581 26 18 — Fax: 34 – 93 581 13 21 — 34 – 93 581 20 03  
[www.uab.cat](http://www.uab.cat)