

Contaminantes orgánicos (PAHs) derivados de la escombrera de la Central Térmica de Aliaga (Teruel)

Organic pollutants (PAHs) derived from the dump of the Thermal Power Station of Aliaga (Teruel)

Yolanda Sánchez-Palencia¹, José E. Ortiz¹, Trinidad de Torres¹, Arantxa Díaz-Bautista² y Serafín Lizarraga²

¹ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid (UPM). C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid, España.

mj.sanchez-palencia@upm.es, joseeugenio.ortiz@upm.es, trinidad.torres@upm.es

² Cementos Portland Valderrivas. C/Zurbano 59, 28010 Madrid, España. arantxa.diaz@gcpv.com, serafin.lizarraga@gcpv.com.

ABSTRACT

The aim of this study was to determine if the soils, waters and plants from the Aliaga dump contained polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their quantification. The results showed that PAHs concentrations in soils are in general higher than the reference levels from the Spanish legislation. Waters and plants contained PAHs but in low concentrations. The possible actions for remediation (photodegradation and bioremediation) seem to be unviable here because of the large volume of materials involved, although its use as an additive for the cement industry and derivatives can be considered. It is proposed that fluorantene in waters, and phenanthrene and benzo[ghi]perilene in soils be considered as pollutants as well as to study the incorporation of PAHs to plants.

Key-words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, soil, plant and water contamination, fly- ash, power plant.

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue determinar y cuantificar los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) en los suelos, plantas y aguas de la Escombrera de Aliaga. La concentración de PAHs en las cenizas supera, en general, los valores establecidos en la legislación española. Las aguas y plantas contienen PAHs, aunque en concentraciones bajas. La remoción de los materiales para someterlos a fotodegradación y biorremediación es inviable debido al gran volumen de la escombrera, aunque se plantea su uso como aditivo en la fabricación de productos derivados del cemento. Se propone incluir el fenantreno y benzo[ghi]perileno en el la normativa de suelos, así como el naftaleno en la de aguas y la elaboración de una legislación sobre la incorporación de estos compuestos a las plantas.

Palabras clave: Hidrocarburos policíclicos aromáticos, contaminación de suelos, plantas y aguas, cenizas volantes, central térmica.

Geogaceta, 56 (2014), 99-102.
 ISSN (versión impresa): 0213-683X
 ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 21 de enero de 2014
 Fecha de revisión: 29 de abril de 2014
 Fecha de aceptación: 30 de mayo de 2014

Introducción

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) pueden aparecer en el medio natural mediante pirólisis y/o combustión incompleta a alta temperatura de materia orgánica, por biosíntesis directa y a través de procesos de extracción, movilización y procesado de combustibles fósiles. El carbón tiene un alto porcentaje de componentes aromáticos, predominando los compuestos de 2 a 6 anillos. Los PAHs tienen una alta nocividad ambiental y para la salud humana, principalmente debido a su actividad cancerígena. La legislación española que regula la presencia de los PAHs en las emisiones procedentes de la incineración de residuos (Directiva 2000/76/CE), en las aguas

potables (Real Decreto 1130/1990 y 140/2003) y en los suelos (Real Decreto 9/2005) es relativamente reciente.

En las escombreras de carbón o de cenizas procedentes de centrales térmicas existen altas concentraciones de compuestos orgánicos expuestos a su liberación al medio ambiente. Estos compuestos, entre los que se encuentran los PAHs, se liberan más o menos transformados, pudiendo ir a parar a las cadenas tróficas y, finalmente, a la población humana.

Por otro lado, estas escombreras constituyen parte importante del paisaje natural, incluso urbano en numerosas áreas de España. En la mayor parte de los casos se considera que el abandono de la minería o de la actividad industrial es un testimonio

del pasado, conservándose sus residuos como parte del patrimonio cultural sin tener en cuenta el riesgo que ello supone. Algunas escombreras se han restaurado, fundamentalmente por cuestiones paisajísticas o de prevención de riesgo geológico (derrumbes) ya que el continuo lavado agrava el proceso de liberación de PAHs.

Por lo tanto, se considera de interés medioambiental determinar el tipo de moléculas orgánicas que se lixivian desde las escombreras y en qué concentración lo hacen. Se trata pues de identificar fuente, ruta y destino de estos contaminantes, especialmente de los PAHs.

En este trabajo se identifica y cuantifica la presencia de PAHs en suelos de una escombrera de cenizas de carbón empleado

en la antigua central térmica de Aliaga (Teruel), así como en plantas que se desarrollan sobre ella y en aguas de manantial y de la presa de la central.

Situación geográfica

La población de Aliaga pertenece a la provincia de Teruel, encuadrada en la comarca de las "Cuencas Mineras". Esta población está situada en el valle del río Guadalope, limitado al sur por el macizo de Gúdar, y al norte por las sierras de San Just y Guadalinos. Su altitud sobre el nivel del mar es de 1150 m.

La central térmica de Aliaga fue una central termoeléctrica propiedad de la compañía Eléctricas Reunidas de Zaragoza, integrada posteriormente en ENDESA, cuya actividad comenzó en 1949 aprovechando el lignito procedente de minas inmediatas, aunque con el aumento de demanda tras la ampliación de su capacidad de generación también se quemó lignito procedente de otras zonas, principalmente Utrillas y Escucha. Para la refrigeración de la central se construyó un pequeño embalse sobre el río Guadalope. El cierre tuvo lugar en 1982.

La tecnología de la central de Aliaga motivó que el proceso de combustión fuera poco eficiente produciéndose inquemados. La escombrera de cenizas se situó en la ladera de un monte situado al N de la central. Este emplazamiento conforma la parte ladera este de un valle apoyándose en calizas cretácicas que buzcan 65° al NO. Al pie aparecen conglomerados, areniscas, arcillas y calizas del Mioceno.

El modo de vertido, mediante cable y teleférico hizo que, a lo largo de los años de funcionamiento de la central, la ladera se fuese recubriendo por capas de cenizas reguladas por su ángulo de rozamiento interno. La escombrera se compone de tres "plataformas" a diferentes cotas que constituyeron tres subzonas de trabajo. Debido a que los primeros vertidos se realizaron en la zona más próxima a la central, la forma generada se orienta desde el S hacia el N.

Las cenizas "de visu" presentan un aspecto aparentemente heterométrico, con gran cantidad de finos que el viento levanta y constituyen una afección medioambiental. El material es poco coherente y, en algunas zonas, la escombrera tiene un aspecto graveloso con fragmentos más o menos redondeados.

Estos clastos se desmenuzaban fácilmente dando una ceniza de grano fino.

Metodología

La toma de muestras se realizó en los tres niveles de acumulación de cenizas denominados plataforma superior (S), media (M) e inferior (I). En la plataforma superior y en la inferior se definieron 5 transectos identificadas con números del 1 al 5 (S-1 a S-5, y I-1 a I-5) en los que se recogieron muestras con un espaciado de 0,5 a 1 m aunque, en ocasiones, pequeños cambios de las características visibles de las cenizas aconsejaron estrechar el intervalo. Se tomaron un total de 159 muestras de cenizas: Nivel superior (S1 a S5) 42 muestras, Nivel medio (M) 58 muestras, Nivel inferior (I1 a I5) 59 muestras.

Con el fin de averiguar si se estaba produciendo transferencia de contaminantes (PAHs), se recogieron y analizaron 6 muestras de plantas que crecían en la misma escombrera: coscoja, pino carrasco y gramínea del nivel superior de la Escombrera de Aliaga, junco del nivel inferior, gramínea y *Phragmites* del nivel medio.

También se recogieron muestras de agua de dos fuentes a favor del contacto entre la base de la escombrera y las calizas del sustrato y 4 muestras del embalse de la central térmica donde, pese a su renovación, parecen ir polvos volantes cuando sopla el viento.

Análisis de PAHs en suelos y plantas

La preparación de las muestras y la extracción de PAHs se realizó siguiendo el método EPA 3545, añadiendo para el control de la extracción patrones deuterados. Se tomaron 5 g de cenizas, previamente secadas, y entre 0,7 y 1,1 g de plantas que se introdujeron en un equipo DIONEX ASE-200. La extracción se llevó a cabo empleando acetona y hexano en proporción 1:1 a una temperatura de 100°C y una presión de 1000 psi. Posteriormente, los extractos se analizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent-7890) con detector selectivo de masas (Agilent-5975a), inyector PTV (Programmed Temperature Vaporization) y columna ATM-5.

Análisis de PAH's en Aguas

El análisis de PAH's en aguas se realizó siguiendo el protocolo del método EPA

550.1. A la muestra de agua (1 litro) se añadió el patrón subrogado 1-fluoropireno para controlar la eficiencia de la extracción que tuvo lugar en fase sólida constituida por un cartucho Accubond II ODS-C18. Los PAHs se recogieron con 10 ml de diclorometano. El volumen de los extractos se redujo posteriormente, para realizar un cambio de disolvente a acetato de nitrilo. El análisis se realizó en un cromatógrafo líquido de alta resolución, HPLC 1100 de Agilent con columna Vydac 2,1 x 250 mm.

Resultados y discusión

PAHs en suelos

El cálculo de las concentraciones de cada PAH se realizó considerando la abundancia de los patrones subrogados (PAHs deuterados) para controlar la eficiencia de la preparación, y el patrón interno (decafluorobifenilo) para corregir las abundancias de las muestras. Cabe mencionar que además de todos los PAHs recogidos por la legislación vigente (Tabla 1), se han analizado el fenantreno y el benzo[ghi]perileno.

En la figura 1 se muestra el diagrama "box and whisker" con las concentraciones de cada PAH en el conjunto de las muestras recogidas en la escombrera de Aliaga, destacando que los PAHs de 2 y 3 anillos son los que están presentes con unos contenidos más altos. En la mayor parte de los casos, el naftaleno es el PAH que está presente en altas concentraciones, llegando a 20 mg/Kg. En la mayoría de las muestras estudiadas la concentración de este compuesto supera los valores límite indicados en el RD 9/2005 (Tabla 1). Asimismo, es reseñable la presencia de fenantreno llegando a ser de 18 mg/Kg en algunas muestras. Fluoranteno y pireno, éste último con 4 anillos, son otros PAHs con concentraciones significativas en algunos casos (12 mg/Kg). Los PAHs de 5 y 6 anillos se encuentran en concentraciones bajas, con excepción del benzo[a]pireno que, en algunas muestras, presenta valores mayores.

En lo que respecta a los diferentes transectos de la escombrera, en S-1 y S-5, e I-4 la concentración de PAHs es baja, aunque el naftaleno está presente en cantidades significativas. Cabe destacar que los tramos I-1 y I-3 tienen abundancias pequeñas de PAHs. Sin embargo, en los tramos S-3, S-4, I-2 e I-5 destaca la elevada concentración de PAHs con 2 a 4 anillos. En la escombrera

PAH	Uso industrial (mg/L)	Uso urbano (mg/L)	Otros usos (mg/L)
Naftaleno	0,1	0,05	0,06
Acenafteno	100	60	6
Fluoreno	100	50	5
Fenantreno	*	*	*
Antraceno	100	100	45
Fluoranteno	1	0,03	1,96
Pireno	100	60	6
Criseno	100	100	20
Benzo[a]antraceno	20	2	0,2
Benzo[b]fluoranteno	20	2	0,2
Benzo[k]fluoranteno	100	20	2
Benzo[a]pireno	2	0,2	0,02
Dibenzo[a,h]antraceno	3	0,3	0,03
Indeno[1,2,3-cd]pireno	30	3	0,3
Benzo[ghi]perileno	*	*	*

(*) No recogidos en el Real Decreto

Tabla I.- Concentración máxima permitida de los PAHs para los distintos usos del suelo según el Real Decreto 9/2005.

Table I.- Reference levels for the concentration of PAHs in soils gathered in the Spanish legislation (Real Decreto 9/2005).

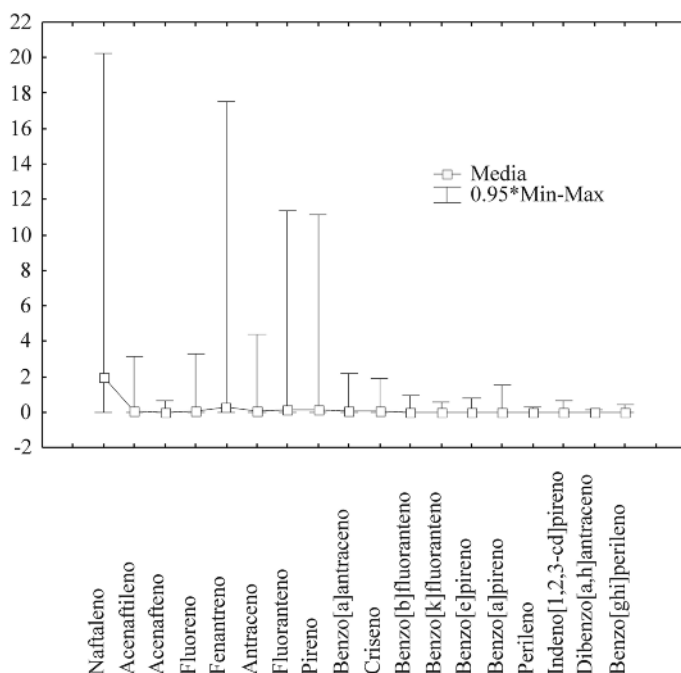


Fig. 1.- Diagrama "box and whisker" con las concentraciones de cada PAH en el conjunto de las muestras recogidas en la escombrera de Aliaga.

Fig. 1.- Box and Whisker diagram showing the concentrations of each PAH in the samples recovered in the Aliaga dump.

media (M) el naftaleno presenta una concentración alta y, puntualmente, el fluoranteno y benzo[a]pireno aparecen con altas concentraciones.

Resultados similares se obtuvieron en suelos contaminados por la escombrera de carbón de Morgao en Asturias (García-Mar-

tínez, 2005) en la que se llevaron a cabo labores de restauración. También en suelos de escombreras de carbón de Puertollano se encuentran concentraciones altas de PAHs (Miñana *et al.*, 2008) aunque, en este caso superan ampliamente a las observadas en Aliaga.

Se han considerado también las relaciones fenantreno/antraceno (Fen/Ant) y fluoranteno/pireno (Flu/Pir) para determinar el origen pirolítico o petrogénico de los PAHs de acuerdo con Sanders *et al.* (2002). La mayor parte de las muestras presentan valores Flu/Pir >1 indicando un origen pirogénico. Sin embargo, una gran cantidad de niveles tienen valores Fen/Ant <15, indicando un origen petrogénico. Esta aparente falta de correspondencia de los resultados se debe a que se produjo una combustión incompleta del carbón, observándose una gran cantidad de inquemados. De hecho en algunas muestras presentan un poder calorífico significativo.

PAHs en plantas

En la Tabla 2 se encuentran las concentraciones de los diversos PAHs detectados en las plantas recogidas en la Escombrera de Aliaga. En la mayor parte de los casos, su contenido es bajo, aunque es reseñable la presencia en todas las muestras de fenantreno y naftaleno, siendo significativa en algunas de ellas.

PAHs en aguas

Se observó la presencia de algunos PAHs en las muestras aunque, en todos los casos, la concentración de los mismos fue inferior a los valores límite indicados en el RD 140/2003 para considerar a las aguas como aptas para el consumo (Tabla 3). A pesar de que el fluoranteno no se considera en el RD 140/2003, se indica su concentración ya que se detecta en cuatro de ellas. De hecho en Miñana *et al.* (2008) ya se apuntó que sería conveniente la legislación considerara al fluoranteno como compuesto contaminante ya que puede aparecer con concentraciones significativas.

Es importante reseñar que la concentración permitida de los PAHs para aguas es mucho más baja (del orden de $\mu\text{g/L}$) comparada con la permitida para suelos (del orden de mg/L), ya que debe cumplir unas condiciones mucho más estrictas.

No se ha detectado la presencia de indeno[1,2,3-cd]pireno ni benzo[b]fluoranteno en ninguna de las muestras.

En este sentido, en estudios previos sobre las características físico-químicas de las aguas de escorrentía que percolan a través de las acumulaciones de carbón (Davis y Bogley, 1981; Madlener *et al.*, 2003; Enell

Concentración (mg/Kg)	<i>Quercus coccifera</i>	<i>Pinus halepensis</i>	<i>Juncus sp.</i>	Gramínea	Gramínea	<i>Phragmites</i>
naftaleno	0,003	0,004	0,003	0,008	0,002	0,008
acenaftileno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
acenafteno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
fluoreno	0,001	0,001	<L.D.	0,003	<L.D.	0,001
fenantreno	0,007	0,004	0,005	0,013	0,003	0,004
antraceno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
fluoranteno	0,002	<L.D.	<L.D.	0,002	<L.D.	0,001
pireno	0,001	<L.D.	0,001	0,001	<L.D.	0,001
benzo (a) antraceno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
criseno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
benzo (b) (k) fluoranteno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
benzo (e) y (a) pireno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
perileno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Indeno (1,2,3-cd) pireno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
dibenzo (a,h) antraceno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
benzo (g,h,i) perileno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.

L.D. límite de detección

Tabla II.- Concentración de PAHs (mg/Kg) en las plantas recogidas en la Escombrera de Aliaga.

Table II.- PAHs concentration (mg/Kg) in plants from the Aliaga dump.

PAH	Embalse 1	Embalse 2	Fuente 1	Fuente 2	Embalse 3	Embalse 4	NGR
Benzo(b)fluoranteno	0.0008	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.10
Benzo(k)fluoranteno	0.0002	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.0001	0.0005	
Benzo(g,h,i)perileno	0.0006	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	
Benzo(a)pireno	0.0014	<L.D.	0.0023	0.0007	0.0007	<L.D.	0.010
Fluoranteno	0.0018	0.0053	0.0016	0.0053	<L.D.	<L.D.	-

L.D. límite de detección

Tabla III.- Concentración de PAHs (µg/L) en muestras de aguas del entorno de Aliaga. Se incluyen los niveles genéricos de referencia (NGR) máximos según el Real Decreto 140/2003.

Table III.- PAHs concentration (µg/L) in water samples from Aliaga. The reference levels gathered in the Spanish legislation (Real Decreto 140/2003) are included.

et al., 2004, 2005) se han obtenido resultados parecidos, con la importancia que tiene la incorporación a las aguas superficiales o subterráneas, con el consiguiente riesgo que conlleva.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el entorno de Aliaga, reflejan la presencia de PAHs tanto en suelos como en aguas y en plantas que crecen sobre estos materiales. Los niveles de PAHs en suelos superan, en muchos casos ampliamente, los límites permitidos por la normativa española en los campos de utilización posibles. La presencia de

PAHs en aguas, parece ligada a la acción de las aguas ácidas sobre las cenizas de la escombrera, aunque en el caso de Aliaga la concentración está por debajo de los niveles genéricos de referencia.

Las posibles actuaciones para remediar la contaminación o, al menos, disminuir el contenido en PAHs serían: remoción de los materiales para someterlos a técnicas de fotodegradación y biorremediación o la valorización de estos materiales como ceniza volante como adición en la fabricación de cemento y productos derivados del mismo. No obstante, se estima que la primera actuación es inviable en el caso de Aliaga debido al gran volumen de la escombrera,

siendo la segunda solución propuesta la más factible, con estudios ya realizados. Un cierto valor añadido es el poder calorífico elemental remanente debido a los inquemados, el cual podría aprovecharse como materia prima en la fabricación de clínker como aporte de ciertos minerales y con un consiguiente ahorro energético.

Se observa que las plantas incorporan PAHs, principalmente los de un número menor de anillos, aunque las concentraciones son bajas.

Se propone incluir otros PAHs, como el fenantreno y benzo[ghi]perileno en la normativa suelos. También se propone incluir el fluoranteno en el análisis de aguas y la elaboración de una legislación sobre la incorporación de estos compuestos a las plantas.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por el Proyecto "Recuperación de Escombreras Industriales" financiado por CDTI y Cementos Portland Valderrivas (IDI-20111273). Agradecemos a la Dra. Ángeles Gómez Borrero y a un revisor anónimo las sugerencias realizadas.

Referencias

- Davis, C. y Bogley, W.J.Jr. (1981). *Journal of Environmental Quality* 10, 127-133.
- Enell, A., Reichenberg, F., Warfvinge, P. y Ewald, G. (2004). *Chemosphere* 54, 707-715.
- Enell A., Reichenberg F., Ewald G., Warfvinge P. (2005). *Chemosphere* 61, 1529-1538.
- García-Martínez, M.J. (2005). *Los hidrocarburos policíclicos aromáticos asociados a combustibles fósiles. Caracterización, análisis y remediación*. Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Madrid, 555 p.
- Madlener, I., Henzler, R. y Grathwohl, P. (2003). En: *Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites and Intergrated Soil and Water Protection, Tübingen, Germany*, 69, 47-52.
- Miñana, M., Ortiz, J.E., Torres, T., Moreno, L. y Díaz-Bautista, A. (2008). *Geogaceta* 44, 143-146.
- Sanders, M., Sivertsen, S. y Scott, G. (2002). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 438-448.