OCICARBON
ASOCIACIÓN GESTORA PARA LA INVESTIGACIÓN

Informes de Difusión de Proyectos

Lixiviación de Residuos de Combustión de Carbón

(C-24-468)

Titular: ENDESA

MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Ciemat Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

OCICARBON
ASOCIACIÓN GESTORA PARA LA INVESTIGACIÓN

Informes de Difusión de Proyectos

78

Lixiviación de Residuos de Combustión de Carbón

(C-24-468)

Titular: ENDESA

MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Ciemat Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

Depósito Legal: M-4557-1998
ISSN: 1138-7041
NIPO: 238-00-003-6

ESTUDIO DE RESIDUOS SÓLIDOS DE CENTRALES TÉRMICAS ESPAÑOLAS

RESUMEN

En las Centrales Térmicas el proceso de combustión del carbón para la generación de Energía eléctrica conlleva la producción de un gran volumen de residuos sólidos cuyo almacenamiento y eliminación ha de ser gestionado con precaución ante el posible riesgo para el Medio Ambiente.Las cenizas y escorias de once Centrales Térmicas de España han sido elegidas como objeto de estudio. Se han realizado ensayos físico-químicos para la determinación de 24 parámetros mediante cromatografía iónica, espectrofotometría de absorción atómica, cromatografía líquida (HPLC), espectrofotometría UV y electrodos selectivos y seis ensayos biológicos: Ensayo de bioluminiscencia en *Photobacterium phosphoreum*, de inmovilización en *Daphnia magna*, de inhibición en algas, de inhibición de la respiración en lodo activado, de lombriz de tierra y de toxicidad aguda en peces.

La preparación de las muestras para su análisis, se ha realizado por dos métodos de lixiviación: Método 1 ó "EP" y Método DIN 38414-4.

Ninguno de los parámetros físico-químicos analizados se encuentra a niveles que se puedan considerar tóxicos.

Las CE50 halladas en los ensayos biológicos han permitido establecer diversas sensibilidades de éstos frente a las muestras, las diferencias entre las cenizas y las escorias y la relación entre el tipo de carbón y sus efectos sobre los organismos de ensayo.

SUMMARY

Combustion process to generate electrical energy in Thermal power Stations causes a big volume of solid wastes. Their store and removal has to be check for possible risks in the Environment.In this study, ashes and slags from eleven Spanish Thermal power Station has been selected .–Physical-chemical assays have been developed for determining twenty four parameters by: ionic chromatography, atomic absorption spectrophotometry liquid chromatography (HPLC); UV and selective electrodes. selective electrodes.espectrophotometry, Moreover, six biological tests have been realized: Bioluminescence with *Photobacterium phosphoreum*, *Daphnia magna* assay, Inhibition on Algae, Inhibition of respiration of Activated Sludges, Acute Toxicity on Fish and Earth-worm Toxicity tests.

Samples treatment has been carrying out by two leaching methods : 1 ó "EP" and DIN 38414-4.No toxic level has been found for physical- chemical parameters The CE50 values of biological tests have allowed to stablish organisms sensibilities to waste samples, differences between ashes and slags and relationship between the carbon type and his effects on the biological organisms.

INTRODUCCIÓN

La utilización del carbón para la producción de energía eléctrica constituye una de sus aplicaciones más importantes y lleva asociada una serie de operaciones generadoras de residuos y subproductos. De estos últimos, la producción de estériles de mina, cenizas y escorias procedentes de la combustión del carbón, son los más importantes, tanto por su volumen como por su estrecha relación con los principales procesos en la generación de energía eléctrica.

Los métodos convencionales más empleados para la gestión de cenizas y escorias de Centrales Térmicas son: almacenamiento en escombreras secas, relleno de huecos de minas a cielo abierto y almacenamiento húmedo en balsas de decantación.

Las cenizas procedentes de la combustión de carbón en Centrales Térmicas se emplean fundamentalmente en la industria cementera para la fabricación de cemento. Otras aplicaciones que pueden citarse son la fabricación de hormigón, estabilización de carreteras, fabricación de productos cerámicos y un uso muy extendido es en la restauración de escombreras de minas.

Las descargas de residuos controlados constituyen un buen medio en la eliminación de desechos industriales; sin embargo la percolación ó lixiviación, es el vector principal de posibles contaminantes en el medio ambiente pudiendo con ello contaminar a través del subsuelo y aguas subterráneas los cultivos y aguas de ríos cercanos a los vertederos.

El interés principal del estudio de estos residuos radica en el conocimiento de la contaminación potencial que producen sus lixiviados en el agua.

La diferente composición química del carbón y las distintas tecnologías implicadas en su manejo, producen un extenso rango de residuos sólidos, que han sido estudiados desde diferentes puntos de vista: físico-químico (Fisher, 1983) y algunos aspectos toxicológicos (Plotkim and Ramm 1984). Henfeld and Wallash (1984) han estudiado la repercusión medioambiental de los lixiviados de una variedad de residuos sólidos procedentes de la combustión del carbón. Pero existe todavía una gran laguna en el conocimiento de su impacto medioambiental.

La necesidad de gestionar la inmensa cantidad de residuos sólidos que se generan a lo largo del año en una Central Térmica y el uso, hasta el momento insustituible, de esta fuente de energía, obliga necesariamente a acometer estudios que permitan un mejor conocimiento de los mismos.

La consideración de la problemática ambiental de los residuos es objeto de disposiciones legislativas. A nivel estatal está la Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos, que se completa con la Orden del 13 de octubre de 1989, que establece los métodos de caracterización de residuos, siendo esta normativa criticada debido fundamentalmente a la escasez de información que aporta sobre la incidencia de los residuos en el medio ambiente.

En 1997 se publica el R.D. 952/1997, de 20 de junio, que modifica el reglamento anterior, y posteriormente se publica la Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos.

Con objeto de ampliar los conocimientos acerca de las cenizas y escorias producidas por las centrales térmicas se planifica este trabajo, cuyos objetivos prioritarios son:

- estudiar las propiedades de los lixiviados para reducir los riesgos al medio ambiente y proteger los recursos naturales;
- aportar datos fundamentales para un mejor conocimiento de las cenizas y escorias, que facilite su posterior gestión, posible reciclado y aprovechamiento;
- determinar la sensibilidad de los diferentes organismos biológicos utilizados en los ensayos.

Para la consecución de estos objetivos se realiza el estudio de las cenizas y escorias de 11 Centrales Térmicas mediante análisis químicos (24 parámetros) y biológicos (6 ensayos de ecotoxicidad) sobre el lixiviado obtenido por el método DIN 38414 – 4 para todas las muestras. Sobre los residuos de estas cinco Centrales, se amplia el estudio realizando además el lixiviado por el método 1 ó "EP".

Los beneficios que se pueden obtener de este estudio son facilitar la gestión y destino final de los residuos, contribuir a reducir los posibles riesgos al medio ambiente y aportar datos útiles y necesarios para un posible reciclado y aprovechamiento posterior de los mismos, con el consiguiente beneficio económico y social.

MATERIAL Y METODOS

MUESTRAS

El alcance de este estudio son muestras de cenizas y escorias procedentes de once Centrales Térmicas. El número total de muestras es de 70, cada una obtenida como resultado de promediar el residuo generado durante un mes en las mismas.

Las Centrales Térmicas elegidas para el estudio de sus residuos y la composición del carbón utilizado en cada una de ellas se detallan en la tabla I.

TABLA I

CENTRAL TÉRMICA	COMPOSICIÓN DELCARBÓN
PUERTOLLANO	Hulla
ALMERIA	Hulla importada
ALCUDIA	Hulla importada
LOS BARRIOS	Hulla importada
COMPOSTILLA	Hulla + Antracita
PUENTE NUEVO	Hulla + Antracita
ESCUCHA	Lignito
CERCS	Lignito
TERUEL	Lignito negro
ESCATRÓN	Lignito oca
AS PONTES	Lignito pardo

Las muestras de cenizas y escorias fueron remitidas por las respectivas Centrales Térmicas al Instituto de Salud Carlos III para su estudio individualizado.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Dado que el principal riesgo asociado a los residuos es la potencial contaminación que pueden producir sus lixiviados, para determinarlo, es importante elegir un método adecuado de lixiviación que simule el proceso natural que ocurre en el medio ambiente.

La utilización de métodos de lixiviación diferentes lleva a obtener lixiviados de distinta naturaleza físico-química, diferente conductividad, pH, compuestos y elementos extraídos en distintos porcentajes.

En este estudio se han llevado a cabo dos ensayos de lixiviación diferentes en condiciones experimentales normalizadas, siendo uno de ellos el método vigente en la legislación española, Método 1ó "EP" que utiliza un medio acuoso acidificado, y el otro un método difundido ampliamente en la U. E,. DIN 38414 – 4 que utiliza agitación en medio acuoso.

MÉTODOS

Métodos de lixiviación:

- Método 1 ó "EP"
- Método DIN 38414 – 4

Método estandar de Lixiviación. Método 1 ó "EP"

El presente método tiene por objeto la extracción de las sustancias solubles contenidas en un residuo sólido o pastoso.

La muestra es lixiviada con agua bajo condiciones definidas. A continuación, los componentes que no se han disuelto se separan por filtración. Las concentraciones de los componentes a determinar se miden en el filtrado utilizando los métodos de análisis químicos correspondientes.

El proceso de lixiviación se lleva a cabo a temperatura entre 20- 40 º C y el tiempo de lixiviación es de 24 horas.

Las muestras se procesan en su estado original y se utilizan 100 gr. de peso seco de la misma con 16 veces su peso en agua desionizada. Se agita durante el tiempo de lixiviación.

Si el pH de la solución es mayor de 5.0 se disminuye durante todo el tiempo de lixiviación a 5.0 ± 0.2 añadiendo ácido acético a 0.5 N.
El material del extractor será separado en sus fases sólida y líquida, el eluato obtenido tras el tratamiento descrito ha de ser completamente claro.

Determinación de lixivialidad con agua NORMA DIN 38414- 4

Este método esta destinado a la determinación de materiales que se disuelven en agua, el objetivo es la determinación de estos materiales por tipo y masa con la finalidad de proporcionar información sobre los efectos que pudieran ocurrir cuando estos materiales se almacenen o viertan de forma que pudieran entrar en contacto con el agua.
La muestra es lixiviada con agua bajo condiciones definidas. A continuación, los componentes que no se han disuelto se separan por filtración. Las concentraciones de los componentes a determinar se miden en el filtrado. Debido a que los materiales, cuando son vertidos entran en contacto respectivamente con agua de lluvia o subterránea, es a veces necesario repetir el proceso de lixiviación varias veces.
En general, el material se examina en el estado en el que es vertido. Se lleva a cabo una reducción de tamaño, sólo si el tamaño de la partícula es mayor de 10 mm.
La masa inicial de la muestra original destinada a ser lixiviada será tal que contenga 100 gr de masa seca que se coloca en un frasco de cuello ancho y se diluye en 1 l de agua destilada, se agita durante 24 h y se separa el residuo no disuelto, por filtración, añadiendo al residuo de la muestra que queda otro litro de agua repitiendo las mismas operaciones.
El eluato obtenido, uniendo los dos litros, será completamente claro y se medirá el pH y la conductividad del mismo.

Métodos de análisis físico - químicos

-Cromatografía Líquida (HPLC) con detector ultravioleta
-Cromatografía Iónica con detector de conductividad
-Espectrofotometría de Absorción Atómica en sus diferentes modalidades (llama, cámara de grafito, vapor frío)
-Espectrofotometría ultravioleta visible
-Electrodos selectivos

Cromatografía Liquida

La cromatografía liquida (HPLC) (High Performance Liquid Chromatography) de fase reversa con posterior detección ultravioleta a 280 nm se ha utilizado para la determinación de fenoles.

Las técnicas cromatográficas sirven para separar diferentes compuestos de una muestra sirviéndose de las características físico- químicas de los mismos.

La muestra diluida en la fase móvil, es transportada a través de la fase estacionaria, que se encuentra en la columna cromatográfica, y es retenida mas o menos tiempo por diversos factores.

La diferencia entre los tiempos de retención de las diferentes moléculas sirve para separar unas de otras.

Una vez separados, por la columna cromatográfica, los componentes pasan por un detector que puede ser de diferentes tipos que ayuda a identificarlos.

Cromatografía Iónica

La Cromatografía Iónica está basada en una cromatografía líquida (HPLC) con columnas de intercambio iónico, una posterior columna supresora, y un detector de conductividad. Esta técnica se utiliza principalmente para el análisis de iones o compuestos ionizables y ha sido utilizada para la determinación de los siguientes iones y cationes : Fluoruros, Cloruros, Sulfatos, Nitritos, Nitratos, Calcio, Sodio, Potasio, Amonio y Magnesio.

Espectrofotometría de Absorción Atómica

La Espectrofotometría de Absorción Atómica se ha utilizado para la determinación de los siguientes elementos: Mercurio, Hierro, Aluminio, Zinc, Manganeso, Níquel, Cobre, Plomo, Cromo, Cadmio y Arsénico.

Esta técnica se basa en la capacidad de los átomos de absorber energía a longitudes de onda especificas para cada elemento. La cantidad de energía absorbida depende del número de átomos existentes y esta característica es la que se utiliza para la determinación cuantitativa de los diferentes elementos.

La nube de átomos necesarios para las mediciones en absorción atómica (AA) es producida por la adición de energía térmica a la muestra, en cantidad suficiente para disociar los componentes químicos y transformarlos en átomos libres (atomización).

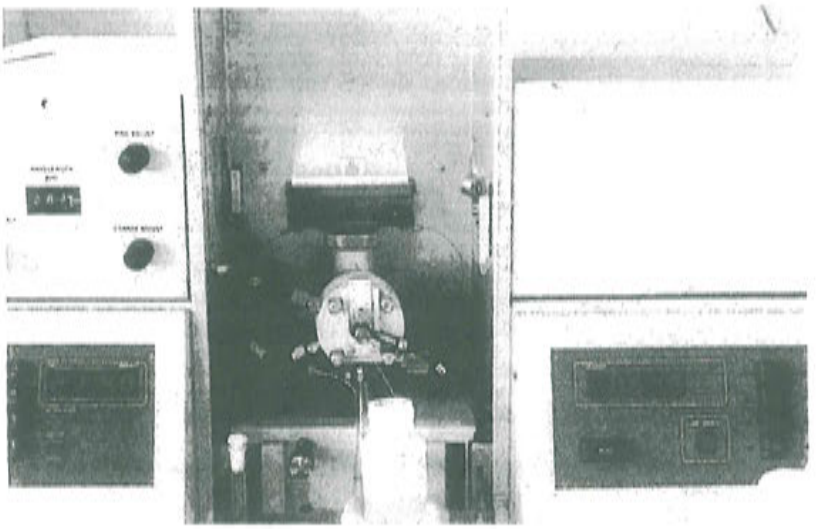


Ilustración 1: Espectofotómetro de Absorción Atómica de llama

Ilustración 2: Espectofotómetro de Absorción Atómica con cámara de grafito y Zeeman

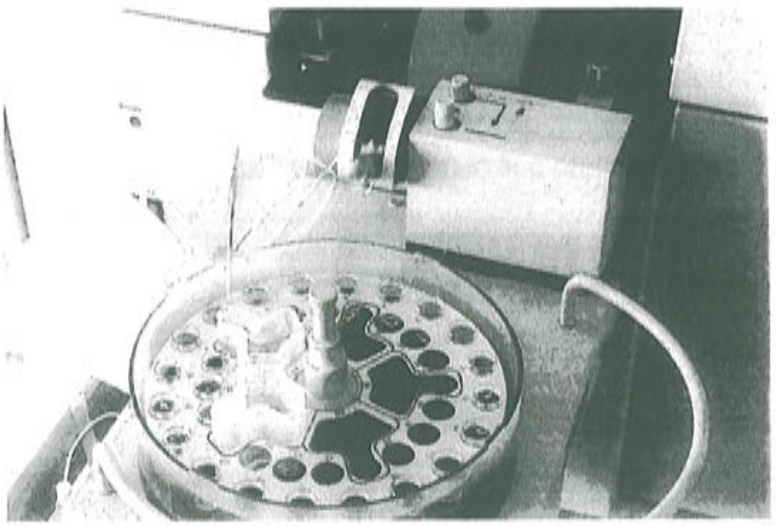


Ilustración 3: Detalle del Inyector automático

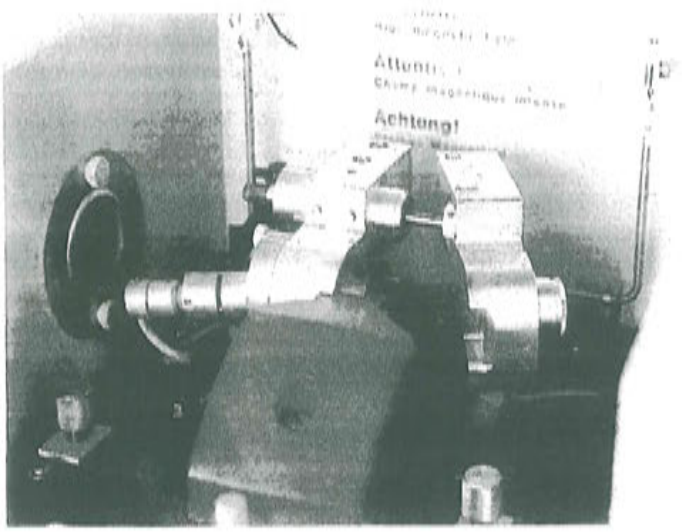


Ilustración 4: Detalle de la Cámara de Grafito y Zeeman

Espectofotómetro de Absorción Atómica con Cámara de Grafito y Zeeman

La atomización puede realizarse de diferentes maneras:

Mediante una llama que puede alcanzar 2800 º C según el combustible y comburente que se utilice. Con esta técnica se han determinado: Hierro, Zinc, Aluminio, Manganeso y Cobre.

Mediante una cámara de grafito calentada eléctricamente que puede alcanzar 2800 º C. Con esta técnica se han determinado : Níquel, Plomo, Cromo, Cadmio y Arsénico.

Por la técnica de vapor frio que produce átomos por reacción química con cloruro estannoso o bromohidruro de sodio. Esta técnica se utiliza para la determinación de Mercurio, ya que es el único elemento que permite generar átomos en estado fundamental a temperatura ambiente.

Espectrofotometría Ultravioleta Visible

La espectrofotometría ultravioleta visible a 440 nm se ha utilizado para la determinación de Sílice.

El método está basado en la reacción de color que da la sílice en medio ácido con molibdato amónico y en presencia de ácido oxálico.

La coloración producida es susceptible de medida colorimétrica a 440 nm en un espectrofotómetro.

Electrodos Selectivos

Los electrodos selectivos consisten en una membrana electroquímica compuesta por un sólido o por una fase líquida permeable a una especie iónica. Por medio de esta técnica se han analizado los Cianuros.

Todos los ensayos se han realizado siguiendo los criterios recogidos en la norma EN 4500.

Ensayos Biológicos

-Ensayo de *Bioluminiscencia* en *Photobacterium Phosphoreum.*

-Ensayo de Inmovilización en *Daphnia magna.*

-Ensayo de Inhibición en Algas.

-Ensayo de Inhibición de la respiración en Lodo activado.

-Ensayo en Lombriz de Tierra "Método de Toxicidad por contacto sobre papel de filtro".

-Ensayo de Toxicidad aguda en Peces.

Bioensayo de Luminiscencia:

Este ensayo biológico, utiliza como organismo de prueba una bacteria luminiscente, no patógena, de origen marino, y de la especie *Photobacterium phosphoreum*. Estas bacterias desvían parte de su energía respiratoria hacia una ruta metabólica especifica que transforma energía química en energía lumínica, por tanto cualquier cambio producido en el metabolismo celular, se traduce en cambios en el proceso de respiración, que provoca variaciones en la cantidad de luz emitida por el microorganismo.

Cuando estas bacterias se ponen en contacto con una sustancia que produce efectos de toxicidad, la emisión de luz se reduce de forma proporcional a la toxicidad de la muestra.

El ensayo se basa en la inhibición de la actividad enzimática de la enzima luciferasa, responsable de la bioluminiscencia de estas bacterias.

La toxicidad de la muestra se expresa como la concentración de la misma que reduce a la mitad la intensidad de luz emitida por las bacterias, concentración efectiva 50%(CE50),indicando el tiempo de exposición de las bacterias a la muestra; en este estudio el tiempo de exposición ha sido de 15 minutos.

Un valor elevado de CE50 indica una toxicidad baja, que irá en aumento según disminuye el valor de la CE50. Si el efecto inhibitorio que produce la muestra sobre la bacteria es muy bajo no es posible calcular la CE50.

Como sustancia de referencia de este ensayo se utiliza el fenol cristalizado cuya toxicidad esta bien caracterizada y produce rápidamente un efecto claro. Una solución estandar de fenol (100 mg/l) permite verificar la sensibilidad del reactivo biológico, considerándose válidos los resultados del ensayo si la CE50 a los 15 minutos está comprendida entre 13 y 40 mg/l.

Se procedió a ajustar el pH de los lixiviados de cenizas y escorias realizados por el método DIN 38414 –4 cuyos pH eran superiores a 8.5 ya que es este el límite superior indicado en la norma AFNOR - T 90 A. La concentración más alta empleada en este estudio es el 91% del lixiviado.

El ensayo se realiza con el analizador de toxicidad Microtox modelo 500.

Normalización del ensayo: Estandar DIN 38412, Norma AFNOR T 90320. Ensayo reconocido como método de caracterización de Residuos (.B.O.E. 10-11-89).

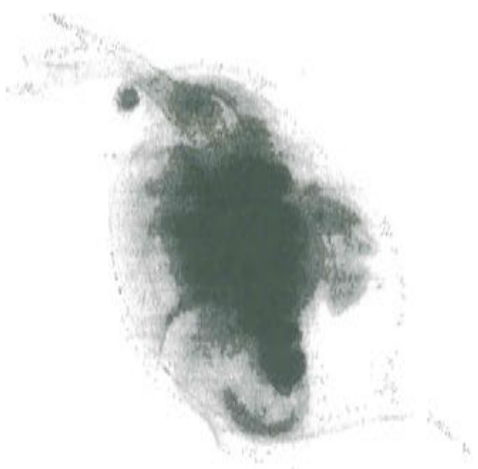
Ensayo de inhibición de la movilidad en *Daphnia magna*:

Se realiza un estudio de toxicidad con la muestra lixiviada en un indicador biológico del medio ambiente acuático, la *Daphnia magna*, con el fin de evaluar los efectos de inmovilización que se originan en el "Ensayo de Toxicidad Aguda en *Daphnia*".

El método utilizado es el descrito en el B.O.E. nº 133 del 5-6-95. El objeto de este estudio será: determinar la toxicidad aguda del lixiviado de la muestra en la *Daphnia magna* estableciendo el CE_{50}- 48h.

Todo el estudio se realizó siguiendo los criterios de un sistema de Garantía de Calidad.

En este estudio la toxicidad aguda viene expresada por la concentración efectiva media (CE_{50}) de inmovilización, es decir la concentración de la muestra de lixiviado que inmoviliza al 50% de las *daphnias* sometidas a ensayo durante un período de 48 horas de exposición continua a la muestra.



Daphnia magna

Se consideran inmovilizados los organismos incapaces de desplazarse durante los 15 segundos siguientes a una ligera agitación del recipiente de ensayo

Para la elaboración de las soluciones de ensayo se prepararon distintas concentraciones del lixiviado en el agua de dilución. Antes de proceder a un ensayo definitivo, se realizó un ensayo preliminar con lixiviados de un 20%. 10%,1%, de las muestras en el medio de ensayo, que dio la información necesaria sobre el rango de concentraciones a utilizar en el ensayo definitivo.

La especie utilizada fue la *Daphnia magna* de menos de 24 horas de edad al comienzo del ensayo, criada en el laboratorio en las mismas condiciones que las del ensayo, carentes de enfermedad aparente y sin tratamiento previo.

organismos de ensayo fueron sometidos a control de calidad con una sustancia de referencia (dicromato potásico), los resultados obtenidos se situaron dentro de los rangos establecidos (ISO 6341, 1989).

Los resultados de inmovilización obtenidos a las 24 h y 48 h se procesaron según el método de Litchfield y Wilcoxon recogidos en el "Manual of Pharmacologic calculations with computer programs. Versión 4.0 Tallarida R J y Murria R.6., 1986", determinando la CE_{50} para cada periodo de observación con una probabilidad del 95% y expresados en % (v/v).

Ensayo de Algas:

Los ensayos sobre algas proporcionan datos de toxicidad aguda y a medio plazo ó semicrónica, ya que son ensayos de 72- 96 horas y permiten valorar los efectos sobre varias generaciones. Constituye uno de los indicadores biológicos más utilizados en la valoración del impacto ambiental, ya sea a través de un efecto inhibitorio o estimulatorio del crecimiento. El objeto de este ensayo es determinar los efectos de estas sustancias sobre el crecimiento de una especie de alga verde unicelular: el *Scenedesmus subspicatus.*

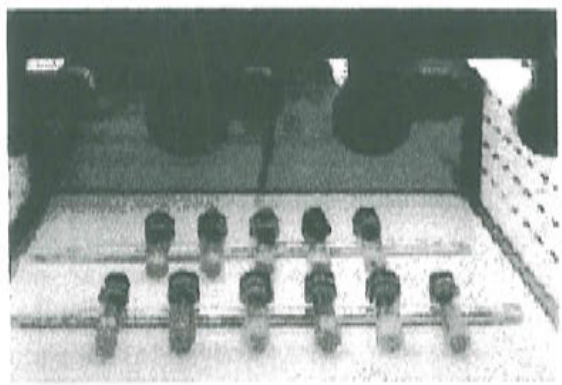
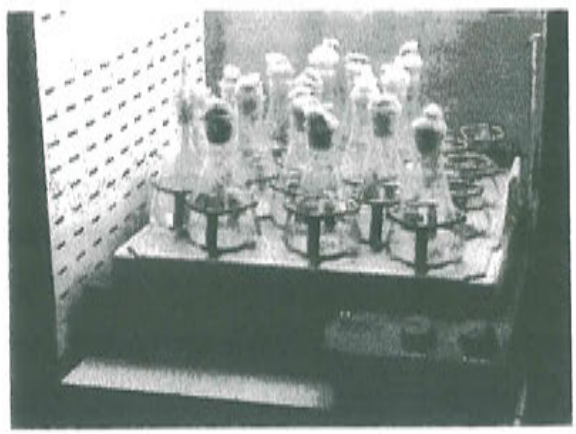


Ilustración 6: cultivo de células algales



Ilustriación 7: fase de incubación

Para este ensayo se sigue la metodología descrita en el procedimiento de la norma ISO 8692, sobre calidad del agua, obteniéndose como dato biológico una CE50 que corresponde a la concentración de lixiviado que produce la inhibición del crecimiento de un 50 % de células algales. Los lixiviados se introducen en un ensayo preliminar a concentración alta: 10 y 20%, para continuar posteriormente en caso de respuesta positiva en un ensayo completo donde se ajustan las concentraciones a ensayar

en función de los resultados obtenidos en el ensayo preliminar, de manera que se obtengan efectos comprendidos entre un 10 y un 90%.

Los bioensayos se conducen sobre células algales controladas y mantenidas en el laboratorio donde se comprueba en cada ensayo la pureza y viabilidad de las células que proceden del centro de cultivos de algas y protozoos (CCAP) del Institute of Fresh water Ecology de Cumbria (UK). Se realizan cultivos semanales con objeto de mantenerlas en óptimas condiciones.

Todos los ensayos son controlados y validados mediante la realización de ensayos de referencia, donde se utiliza una sustancia de referencia con un valor conocido de CE50, para asegurar la fiabilidad de los datos.

Asimismo han sido aplicadas las normas de calidad EN 45001 a toda la metodología de este ensayo.

Lodos activados: inhibición de la respiración

Entre los varios ensayos de lodos activados de aguas residuales para determinar la toxicidad de productos químicos o de residuos se ha elegido el "ensayo de inhibición de la respiración" para analizar los lixiviados de cenizas y escorias objetos de este estudio.

Este método se basa en la disminución o inhibición total de la tasa de respiración de la biomasa presente en los lodos debida a la toxicidad de las sustancias de ensayo que se les añaden .

La tasa de respiración es el consumo de oxigeno que tiene lugar en el lodo activado en condiciones aerobias por los microorganismos presentes en las aguas residuales. Dicha tasa se determina en presencia de varias concentraciones de la sustancia de ensayo tras tres horas de contacto y en condiciones idénticas. Para poder calcular el efecto inhibitorio de la sustancia a una determinada concentración, la tasa de respiración se expresa como porcentaje de la media de las tasas de respiración de dos muestras control.

El valor de la CE50 se calcula mediante determinaciones a diferentes concentraciones de la sustancia de prueba y expresa la concentración en la que la tasa de respiración es del 50 % de la obtenida en las muestras control.

Como sustancia de referencia se utiliza el 3-5 diclorofenol, conocido inhibidor de la respiración, con el que se efectúa una prueba para determinar el valor de la CE50 en cada lote de lodo activado, a fin de comprobar que la sensibilidad del lodo es la adecuada.

Las condiciones experimentales se mantienen siguiendo la directrices de la OCDE y las normas del B.O.E., ajustando Tª, pH, aireación, nutrientes y criterios de calidad a los valores establecidos en ellas.

Ilustración 8: Lombriz de Tierra

Toxicidad Aguda en Lombriz de Tierra

La Lombriz de tierra está considerada como la especie representativa del medio ambiente telúrico. La *Eisenia foetida,* se utiliza para evaluar el efecto tóxico de los productos químicos tanto en disolución como en forma sólida. Esto supone una ventaja respecto a otros biomodelos de experimentación, debido a su capacidad de "ingestión" de a su capacidad de "ingestión" de componentes químicos insolubles fijados a la fase sólida del suelo.

Se realiza un estudio de toxicidad con la muestra lixiviada en un indicador biológico del medio ambiente terrestre, la *Eisenia foetida,* con el fin de evaluar los efectos de mortalidad que se originan en el "Ensayo de Toxicidad por contacto sobre papel de filtro".

El método utilizado es el descrito en las Líneas Directrices de la OCDE para el control de productos químicos, en 1984, Parte 207. Determinándose la toxicidad aguda del lixiviado de la muestra en la *Eisenia foetida* estableciendo la CL_{50} – 48 horas, que se expresa por la concentración que origina la mortalidad al 50% de individuos sometidos a ensayo durante un periodo de 48 horas de exposición continua a la muestra.

Todo el estudio se realizó siguiendo los criterios de un sistema de Garantía de Calidad.

Para la elaboración de las soluciones de ensayo se prepararon distintas concentraciones de lixiviado. Antes de proceder a un ensayo definitivo, se realizó un ensayo preliminar con

unas concentraciones de lixiviado del 100%, 50%, y 10% que nos dieron la información necesaria sobre el rango de concentraciones a utilizar en el ensayo definitivo.

Los ensayos se realizan utilizando lombrices adultas (mínimo dos meses de edad), con clitelo y peso entre 300 y 600 mg, cultivadas en el laboratorio en unas condiciones determinadas y con ambiente controlado.

Durante todo el estudio, los organismos de ensayo fueron sometidos a un control de calidad con una sustancia de referencia (Cloracetamida). Los resultados obtenidos se situaron dentro de los rangos establecidos.

Los resultados de mortalidad obtenidos a las 48 horas se procesaron según el método de Litchfield yWilcoxon recogidos en el Manual of Pharmacologic calculations with computer programs. Versión 4.0. Tallarida R J. y Murria R. 6., 1986, determinando la CL_{50} a las 48 horas, con una probabilidad del 95% y expresados en $\mu g/cm^2$.

Ensayo de Toxicidad Aguda en Peces

Las muestras de lixiviados fueron sometidas a un ensayo ecotoxicológico en medio acuático con el fin de determinar la toxicidad letal aguda de dichos lixiviados frente a una especie de peces de agua dulce, tras una exposición de tipo estático, sin renovación de medio.

El método utilizado es el descrito en el Anexo V, parte C. Del Real Decreto 363/95 del 10/3/95. C.1. Toxicidad Aguda en Peces.

La especie utilizada para los ensayos fue Brachydanio rerio Hamilton-Buchanan, comúnmente llamado pez cebra.

El ensayo tiene por objeto la determinación de la CL_{50} – 96 h (concentración letal media en 96 horas), es decir, la concentración que en agua , causa la muerte del 50% de los peces de un lote sometido a ensayo, durante un período de exposición continua de 96 horas.

En los ensayos se estudiaron series de cinco concentraciones más un lote control sin tratamiento, con un total de 10 animales por lote.

Los peces se eligieron de forma aleatoria de entre una población madre adulta, de tamaño similar de aproximadamente 3 cm, procedente de un lote único aclimatado en el laboratorio, y se introdujeron en los recipientes de ensayo también aleatoriamente.

Se mantuvieron expuestos a la sustancia de ensayo en las siguientes condiciones: duración 96 horas. fotoperíodo 14 ± 2 horas de luz continuada por día. Temperatura 22 ± 2 °C. Concentración de oxigeno disuelto ≥ 6 mg/l. Alimentación ninguna.

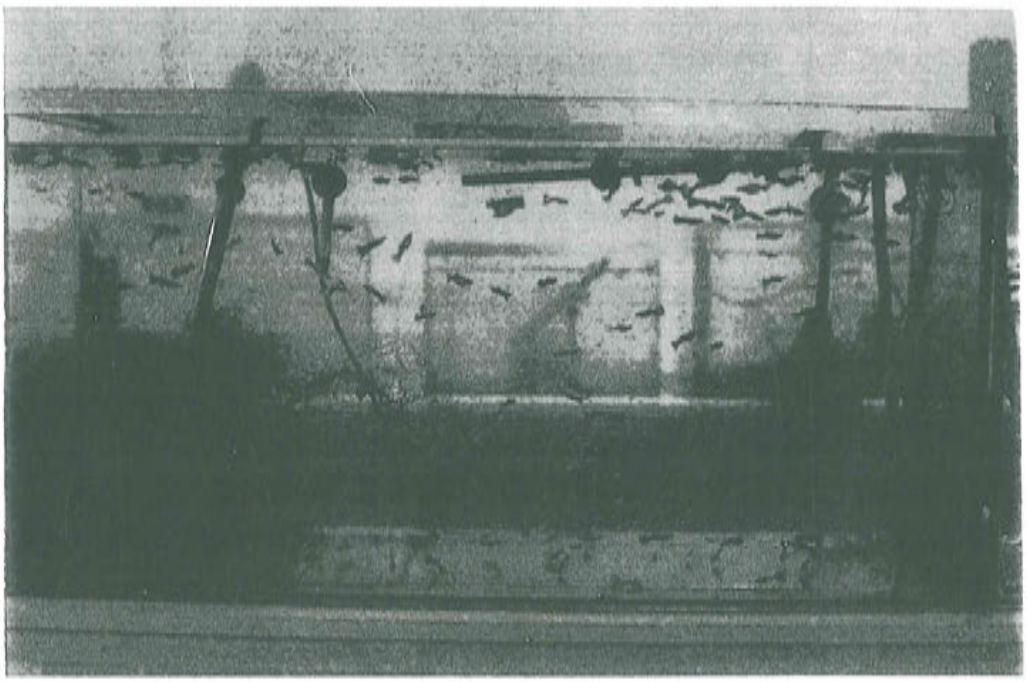


Ilustración 9: Ensayo de peces *Brathydanio rerio*

Los peces fueron observados a intervalos de 24 horas hasta la finalización del ensayo, registrando las mortalidades producidas.

Para el cálculo de la CL_{50} se utilizó un programa estadístico que se adjuntaba a los resultados obtenidos. Los ensayos se realizaron de acuerdo con los criterios establecidos por el Sistema de Garantía de Calidad.

RESULTADOS

1- ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN

En las muestras preparadas a partir de los residuos por el método de lixiviación DIN 38414- 4, se obtiene distintos valores de pH del lixiviado según el residuo se corresponda a ceniza o escoria, dependiendo asimismo de la Central Térmica de la que fueron recogidas. Los resultados de valores de pH obtenidos se recogen en la tabla II.

En las muestras preparadas por el método de lixiviación 1 ó "EP", todos los pH_s están ajustados a 5 ± 0.2.

Tabla II: Resultados de valores medios de pH de los lixiviados.

CENTRAL TERMICA	CENIZAS	ESCORIAS
ALMERIA	12.3	10.0
AS PONTES	10.0	8.6
ESCATRÓN	12.2	11.2
TERUEL	11.8	10.8
COMPOSTILLA II	10.2	9.0
ESCUCHA	11.5	9.7
PUENTE NUEVO	10.6	8.5
PUERTOLLANO	8.2	10.1
CERCS	12.9	12.0
LOS BARRIOS	12.5	11.1
ALCUDIA	12.5	11.7

* lixiviados obtenidos por el método DIN 38414 - 4

2- ANÁLISIS QUÍMICOS

Los resultados de los análisis fisico-químicos de los lixiviados obtenidos por el método 1ó "EP" (BOE 10-11-89) quedan reflejados en las tablas III y IV.
Ninguno de los parámetros analizados se encuentra a niveles que se pueden considerar tóxicos.

Tabla III: Parámetros químicos en cenizas lixiviadas según método 1 ó "EP"

	CENTRALES TÉRMICAS				
	LITORAL DE ALMERIA	AS PONTES	ESCATRÓN	ANDORRA (TERUEL)	COMPOSTILLA II
SÍLICE	15,5	65,5	278,0	91,5	75,4
FENOLES	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5
FLUORUROS	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5
CLORUROS	3,6	2,5	19,1	3,9	1,6
SULFATOS	320	679	1094	427	193
NITRITOS	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1
NITRATOS	menos de 1,0	menos de 1,0	menos de 1,0	menos de 1,0	menos de 1,0
CALCIO	1523	458	9955	643	292
SODIO	3,2	22,0	34,4	3,9	7,3
POTASIO	2,0	15,0	23,0	17,7	12,2
AMONIO	menos de 0,5	0,7	menos de 0,5	0,6	0,9
MAGNESIO	276	71	174	34	84
MERCURIO	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005
HIERRO	menos de 0,2	0,8	172	0,3	menos de 0,2
ALUMINIO	menos de 2,0	19,0	64,6	8,0	menos de 2,0
CINC	0,5	0,9	0,7	menos de 0,3	menos de 0,3
MANGANESO	2,0	1,5	2,1	0,7	0,6
NIQUEL	0,42	0,25	0,3	menos de 0,05	0,1
COBRE	menos de 0,1	menos de 0,1	0,1	menos de 0,1	menos de 0,1
PLOMO	menos de 0,02	menos de 0,02	0,0	menos de 0,02	menos de 0,02
CROMO	0,06	menos de 0,05	0,28	0,07	0,22
CADMIO	0,009	0,023	0,005	menos de 0,005	menos de 0,005
ARSÉNICO	0,39	0,13	0,23	menos de 0,05	1,52

*Todos los datos estan expresados en mg/l.

Tabla IV: Parámetros Químicos de escorias lixiviadas según método 1 ó "EP"

	CENTRALES TÉRMICAS				
	LITORAL DE ALMERIA	AS PONTES	ESCATRÓN	ANDORRA (TERUEL)	COMPOSTILLA II
SÍLICE	27,8	12,3	162,0	13,7	2,6
FENOLES	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5
FLUORUROS	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5
CLORUROS	397,3	1,5	18,1	2,0	0,9
SULFATOS	82	37	1153	67	3
NITRITOS	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1
NITRATOS	menos de 1,0	menos de 1,0	menos de 1,0	menos de 1,0	menos de 1,0
CALCIO	200	75	10477	95	8
SODIO	210,0	2,4	6,3	2,1	0,5
POTASIO	9,6	2,3	4,2	1,4	menos de 1,0
AMONIO	0,5	0,5	menos de 0,5	menos de 0,5	menos de 0,5
MAGNESIO	129	14	67	7	2
MERCURIO	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005
HIERRO	menos de 0,2	0,3	10,2	menos de 0,2	menos de 0,2
ALUMINIO	menos de 2,0	menos de 2,0	23,2	menos de 2,0	menos de 2,0
CINC	menos de 0,3	menos de 0,3	0,3	0,5	menos de 0,3
MANGANESO	0,7	0,7	1,4	menos de 0,2	menos de 0,2
NIQUEL	menos de 0,05	0,24	menos de 0,05	menos de 0,05	menos de 0,05
COBRE	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1	menos de 0,1
PLOMO	menos de 0,02	menos de 0,02	menos de 0,02	menos de 0,02	menos de 0,02
CROMO	menos de 0,05	menos de 0,05	0,05	menos de 0,05	menos de 0,05
CADMIO	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005	menos de 0,005
ARSÉNICO	menos de 0,05	menos de 0,05	menos de 0,05	menos de 0,05	menos de 0,05

*Todos los datos estan expresados en mg/l.

Los resultados de los análisis químicos de los lixiviados obtenidos por el método DIN 38414-4 quedan reflejados en las tablas V, VI, VII y VIII.
Ninguno de los parámetros analizados se encuentra a niveles que se pueden considerar tóxicos.

Tabla V: Parámetros químicos en cenizas lixiviadas por método DIN.

	CENTRAL ALMERIA Media resultados (Valor máx/min)	CENTRAL AS PONTES Media resultados (Valor máx/min)	CENTRAL ESCATRÓN Media resultados (Valor máx/min)	CENTRAL ANDORRA Media resultados (Valor máx/min)	CENTRAL COMPOSTILLA Media resultados (Valor máx/min)
SÍLICE	7,1 (5,2-10,8)	1,6 (0,6-2,7)	40,2 (12,0-95,0)	8,7 (7,1-9,8)	4,7 (2,9-6,0)
CIANUROS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
FENOLES	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
FLUORUROS	1,9 (1,3-2,5)	0,9 (<0,5-1,2)	Menos de 0,5	Menos de 0,5	0,6 (<0,5-0,8)
CLORUROS	3,1 (1,3-7,9)	2,3 (1,2-4,8)	4,3 (2,7-6,8)	2,5 (1,2-4,4)	2,0 (1,0-3,5)
SULFATOS	119 (10-229)	414 (66-646)	1891 (1762-2033)	194 (134-295)	166 (123-267)
NITRITOS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
NITRATOS	Menos de 1	Menos de 1	Menos de 1	Menos de 1	Menos de 1
CÁLCIO	407 (265-525)	245 (196-311)	1215 (1132-1343)	199 (144-265)	69 (46-112)
SODIO	3,8 (2,7-7,5)	13,0 (9,0-20,0)	16,8 (6,0-30,0)	5,3 (4,5-6,7)	6,7 (5,3-8,4)
POTASIO	3,7 (1,2-9,0)	8,1 (5,8-11,3)	26,3 (18,9-30,0)	4,8 (3,3-7,3)	9,1 (6,5-13,7)
AMONIO	Menos de 0,5	Menos de 0,5	0,5 (<0,5-0,6)	Menos de 0,5	0,5 (<0,5-0,5)
MAGNESIO	Menos de 1	2,8 (1,0-8,0)	20,2 (<1,0-116,0)	Menos de 1	2,6 (<1,0-5,2)
MERCURIO	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005
HIERRO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	2,0 (<2,0-2,0)
ALUMINIO	Menos de 2,0	7,3 (5,0-10,0)	Menos de 2,0	3,3 (<2,0-5,9)	Menos de 2,0
CINC	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3
MANGANESO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2
NÍQUEL	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	0,08 (<0,05-0,29)
COBRE	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
PLOMO	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02
CROMO	0,18 (<0,05-0,38)	Menos de 0,05	Menos de 0,05	0,11 (<0,05-0,18)	0,11 (<0,05-0,18)
CADMIO	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005
ARSÉNICO	Menos de 0,05	0,08 (<0,05-0,10)	Menos de 0,05	Menos de 0,05	0,005 (<0,05-0,10)

* Todos los datos están expresados en mg/l
* Tabla resumen de los valores medios, e intervalos de los resultados de los análisis químicos. Lixiviados cenizas método DIN 38414, Parte 4.

Tabla VI: Parámetros químicos en cenizas lixiviadas por método DIN.

	CENTRAL ESCUCHA Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL PUENTE NUEVO Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL PUERTOLLANO Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL CERCS Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL LOS BARRIOS Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL ALCUDIA Media resultados (Valor min/máx)
SÍLICE	7,3	8,4	6,1	3,1	5,2 (3,9-6,4)	5,2 (5,1-5,2)
CIANUROS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
FENOLES	Menos de 0,1	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
FLUORUROS	0,6	4,0	2,0	1,0	2,0 (2,0-2,0)	0,8 (<0,5-1,0)
CLORUROS	3,0	4,0	4,0	4,0	4,7 (2,6-6,7)	3,1 (3,0-3,2)
SULFATOS	215	35	172	634	73 (70-75)	130 (117-142)
NITRITOS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
NITRATOS	Menos de 1	Menos de 1	Menos de 1	3,3	1,2 (<1,0-1,3)	1,2 (<1,0-1,4)
CÁLCIO	142	33	60	1380	478 (323-632)	569 (515-622)
SODIO	6,1	4,4	7,1	4,3	3,7 (3,0-4,4)	3,9 (3,7-4,0)
POTASIO	10,0	5,0	14,0	3.0	1,8 (1,2-2,4)	1,8 (1,2-2,4)
AMONIO	0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	0,5 (<0,5-0,5)
MAGNESIO	Menos de 1	1,3	8,5	Menos de 1	Menos de 1	Menos de 1
MERCURIO	Menos de 0,010	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,025	Menos de 0,005
HIERRO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 2,0
ALUMINIO	7,0	2,4	Menos de 2,0	Menos de 2,0	Menos de 2,0	Menos de 2,0
CINC	Menos de 0,3	Menos de 0,3	0,8	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3
MANGANESO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2
NÍQUEL	Menos de 0,05	Menos de 0,05	0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05
COBRE	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
PLOMO	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02
CROMO	Menos de 0,05	0,06	Menos de 0,05	0,17	0,17 (0,13-0,21)	0,28 (0,27-0,29)
CADMIO	Menos de 0,005	Menos de 0,005	0,008	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005
ARSÉNICO	Menos de 0,05	0,15	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05

* Todos los datos están expresados en mg/l
* Tabla resumen de los valores medios, e intervalos de los resultados de los análisis químicos. Lixiviados cenizas método DIN 38414, Parte 4.

Tabla VII: Parámetros químicos en escorias lixiviadas por método DIN.

	CENTRAL ALMERIA Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL AS PONTES Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL ESCATRÓN Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL ANDORRA Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL COMPOSTILLA Media resultados (Valor min/máx)
SÍLICE	5,0 (5,3-5,6)	6,0 (4,9-7,0)	46,0 (42,0-50,0)	11,5 (13,2-9,7)	4,9 (3,7-6,0)
FENOLES	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
FLUORUROS	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
CLORUROS	291 (130-451)	3,3 (2,2-4,3)	1,7 (1,3-2,0)	2,6 (1,8-3,3)	1,4 (1,0-1,8)
SULFATOS	56 (34-78)	48 (38-57)	1930 (1854-2005)	100 (70-130)	3 (2-4)
NITRITOS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
NITRATOS	Menos de 1	Menos de 1	2,1 (<1,0-3,1)	Menos de 1	Menos de 1
CÁLCIO	53 (35-70)	20 (20-20)	926 (901-950)	62 (41-83)	6 (4-8)
SODIO	147,8 (67,8-228,0	2,6 (1,9-3,3)	7,4 (7,0-7,8)	1,6 (1,2-2,0)	1,5 (1,0-2,0)
POTASIO	8,0 (3,4-12,5)	1,3 (1,0-1,5)	5,8 (5,0-6,5)	Menos de 1,0	Menos de 1,0
AMONIO	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
MAGNESIO	4,0 (3,0-5,0)	1,5 (2,0-3,0)	1,0 (<1,0-1,0)	Menos de 1	1,5 (1,0-2,0)
MERCURIO	Menos de 0,005	0,008 (<0,005-0,010)	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005
HIERRO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2
ALUMINIO	Menos de 2,0	Menos de 2,0	Menos de 2,0	2,9 (2,4-3,4)	Menos de 2,0
CINC	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3
MANGANESO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2
NÍQUEL	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05
COBRE	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
PLOMO	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02
CROMO	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05
CADMIO	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005
ARSÉNICO	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05

* Todos los datos están expresados en mg/l
* Tabla resumen de los valores medios, e intervalos de los resultados de los análisis químicos. Lixiviados escorias método DIN 38414, Parte 4.

Tabla VIII: Parámetros químicos de escorias lixiviadas por método DIN.

	CENTRAL ESCUCHA Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL PUENTE NUEVO Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL PUERTOLLANO Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL CERCS Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL LOS BARRIOS Media resultados (Valor min/máx)	CENTRAL ALCUDIA Media resultados (Valor min/máx)
SÍLICE	14,0	3,6	9,8	1,2	11,3 (10,6-12,0)	6,5 (4,8-8,2)
CIANUROS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
FENOLES	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
FLUORUROS	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
CLORUROS	5,9	3,2	11,0	3,3	5,0 (4,0-6,0)	4,6 (4,0-5,2)
SULFATOS	27	2	31	393	72 (57-87)	36 (25-46)
NITRITOS	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
NITRATOS	Menos de 1	Menos de 1	2,3	3,3	Menos de 1	Menos de 1
CALCIO	39	7	17	1007	65 (59-71)	144 (60-168)
SODIO	3,1	2,9	9,2	5,6	3,6 (3,1-4,0)	3,0 (2,0-4,0)
POTASIO	2,0	Menos de 1,0	1,4	13.2	1,8 (<1,0-2,5)	1,4 (<1,0-1,7)
AMONIO	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5	Menos de 0,5
MAGNESIO	Menos de 1	Menos de 1	3.0	Menos de 1	Menos de 1	Menos de 1
MERCURIO	Menos de 0,010	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,010	Menos de 0,025
HIERRO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 2,0
ALUMINIO	2,5	Menos de 2,0	Menos de 2,0	Menos de 2,0	5,2 (4,4-5,9)	4,1 (2,7-5,4)
CINC	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3	Menos de 0,3
MANGANESO	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2	Menos de 0,2
NÍQUEL	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05
COBRE	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1	Menos de 0,1
PLOMO	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02	Menos de 0,02
CROMO	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	0,07	Menos de 0,05	Menos de 0,05
CADMIO	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005	Menos de 0,005
ARSÉNICO	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05	Menos de 0,05

* Todos los datos están expresados en mg/l
* Tabla resumen de los valores medios, e intervalos de los resultados de los análisis químicos. Lixiviados escorias método DIN 38414, Parte 4.

3- ENSAYOS BIOLÓGICOS

a- Resultados obtenidos en las muestras lixiviadas por el método 1 ó "EP"

Las muestras de cenizas y escorias procesadas según el método 1 ó "EP" de lixiviación y estudiadas en los ensayos de Bioluminiscencia y Daphnia dan valores de CE_{50} superiores a los establecidos en la legislación (Orden 13 Octubre 1989) por lo que son consideradas como residuos no tóxicos para el Medio Ambiente.

El resto de los ensayos no están incluidos en la legislación vigente, por lo que sus resultados no pueden ser utilizados según esta legislación para valorar los efectos de estos residuos sobre el Medio Ambiente.

Tablas IX: Resultados de los ensayos Biológicos de cenizas lixiviadas según método 1 ó "EP

	CENIZAS									
CENTRAL	LITORAL DE ALMERIA		AS PONTES		ESCATRÓN		TERUEL		COMPOSTILLA II	
ENSAYOS	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}
B.LUMINISCENCIA	NO	16.200mg/l	NO	17.800mg/l	NO	7.600mg/l	NO	7.200mg/l	NO	96.000mg/l
DAPHNIA MAGNA	NO	—	NO	—	NO	—	NO	>8000mg/l	NO	—
ALGAS	*	—	*	—	*	15,82ml/l	*	97,20mg/l	*	29,95ml/l
LODOS ACTIVADOS	*	—	*	—	*	141,94ml/l	*	—	*	—
LOMBRIZ TIERRA	*	—	*	—	*	—	*	—	*	—

TL :Tóxico legislación vigente
* : No valorado por estar incluido en la legislación vigente
CE_{50}: Concentración efectiva del 50%
— : Valor de % inhibición inferior al necesario para el cálculo estadístico de la CE_{50}

Tablas IX: Resultados de los ensayos Biológicos de escorias lixiviadas según método 1 ó "EP".

	ESCORIAS									
CENTRAL	LITORAL DE ALMERIA		AS PONTES		ESCATRÓN		TERUEL		COMPOSTILLA II	
ENSAYOS	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}	T.L.	CE_{50}
B.LUMINISCENCIA	NO	86.700mg/l	NO	45.500mg/l	NO	6.000mg/l	NO	11.920mg/l	NO	>3.000mg/l
DAPHNIA MAGNA	NO	>750mg/l	NO	>750mg/l	NO	>750mg/l	NO	——	NO	——
ALGAS	*	——	*	——	*	——	*	——	*	——
LODOS ACTIVADOS	*	——	*	——	*	145,92ml/l	*	——	*	——
LOMBRIZ TIERRA	*	——	*	——	*	——	*	——	*	——

TL :Tóxico legislación vigente
* : No valorado por estar incluido en la legislación vigente
CE_{50}: Concentración efectiva del 50%
—— : Valor de % inhibición inferior al necesario para el cálculo estadístico de la CE_{50}

b- Sensibilidad de los diferentes Ensayos Biológicos frente a las muestras lixiviadas por el Método DIN 38414-4

Los resultados obtenidos de los lixiviados de las muestras de cenizas y escorias procesadas según el método DIN 38414-S4, en los diferentes ensayos biológicos, se han agrupado según los datos de la CI_{50} (ó CE_{50}) hallados para cada tipo de residuo sólido, ceniza o escoria, de todas las Centrales Térmicas independientemente de la fecha de recogida.

La CE_{50} se ha tomado como referencia de la sensibilidad de los ensayos en relación con estas muestras. Las CE_{50} obtenidas se han clasificado en 4 áreas según la magnitud de la concentración (ml/l ó mg/l) y se ha calculado el porcentaje que cada una de estas áreas representa frente al total del número de muestras analizadas.

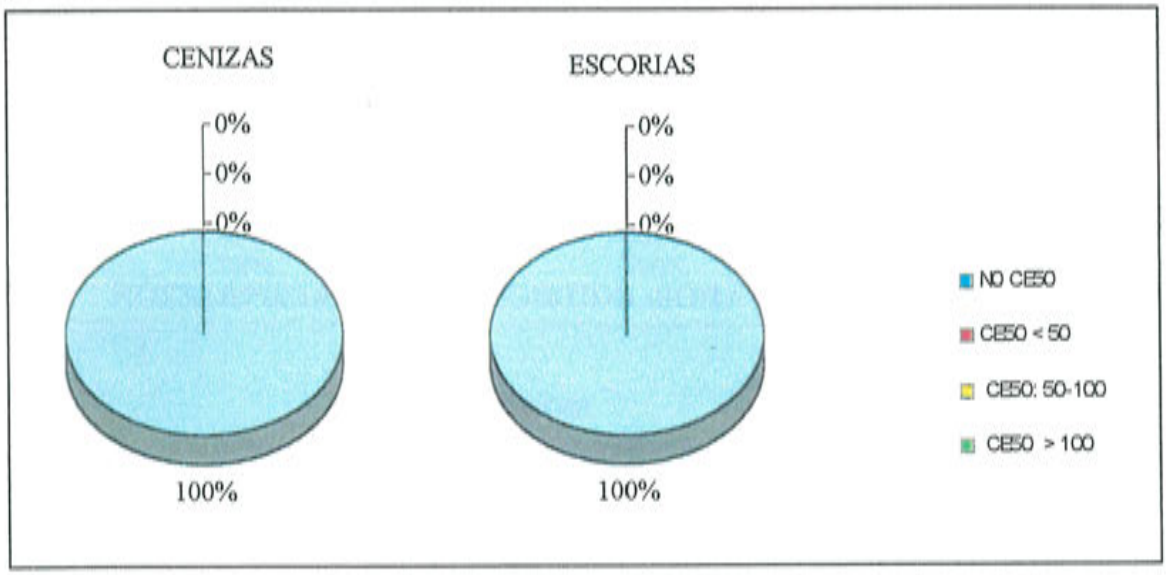
En un área se han agrupado todos aquellos análisis en los que no se ha podido calcular la CE_{50} debido a que el efecto inhibición de la muestra sobre el organismo del bioensayo correspondiente es inferior al nivel de inhibición necesario para la determinación de la misma.

En el resto de las áreas se han agrupado los valores calculados de CE_{50} de menor a mayor, diferenciándolos en grupos con los siguientes rangos:

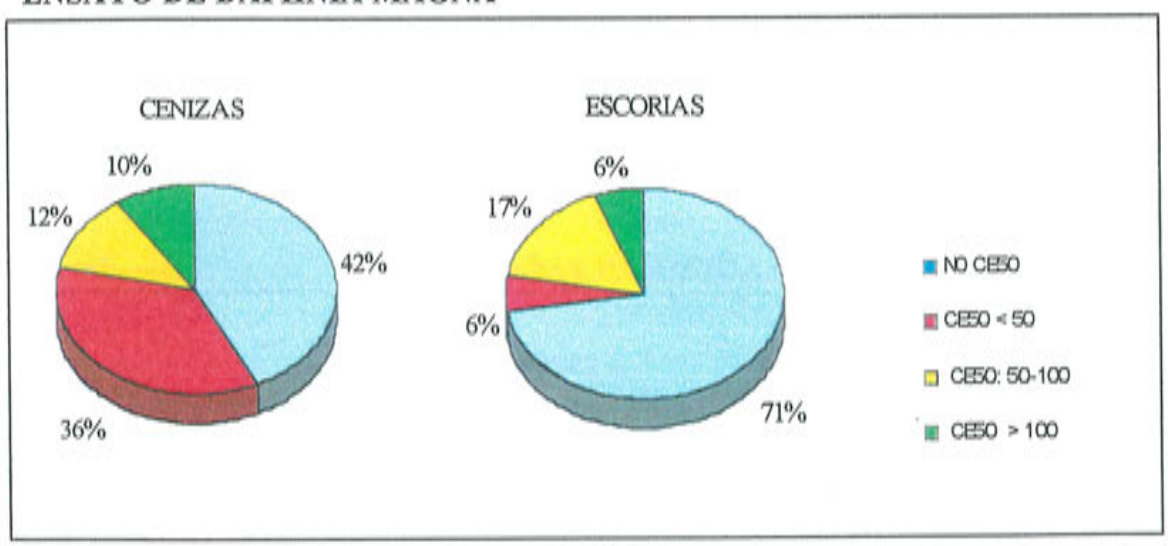
- de 0 ml/l a 50 ml/l
- de 50 ml/l a 100 ml/l
- mayores de 100ml/l

De esta forma se evidencia la sensibilidad de cada ensayo frente a las muestras, y la toxicidad que éstas tienen sobre los organismos vivos que están presentes en los mismos.

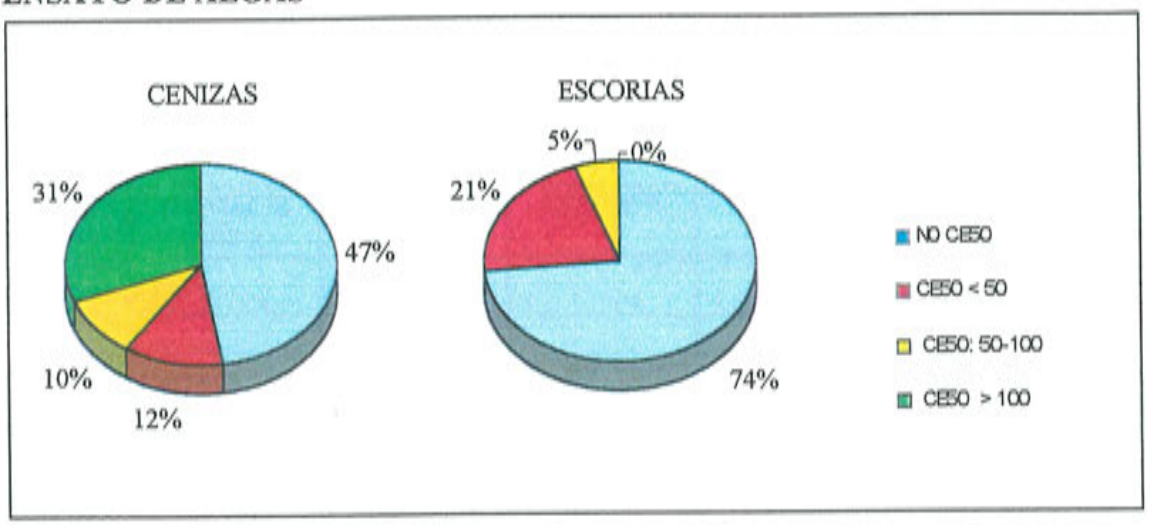
ENSAYO DE BIOLUMINISCENCIA



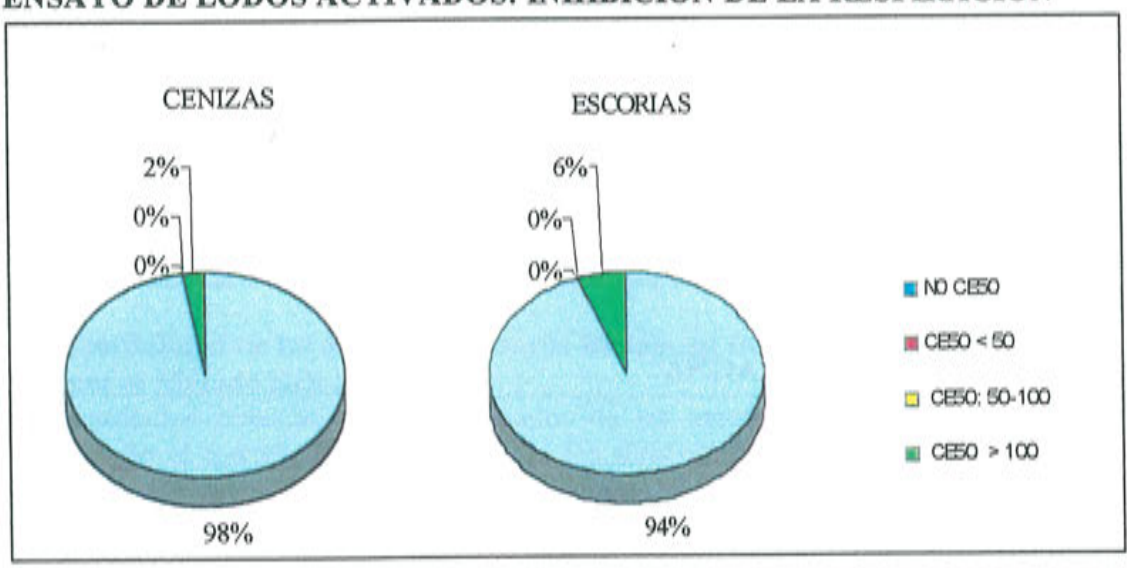
ENSAYO DE DAPHNIA MAGNA



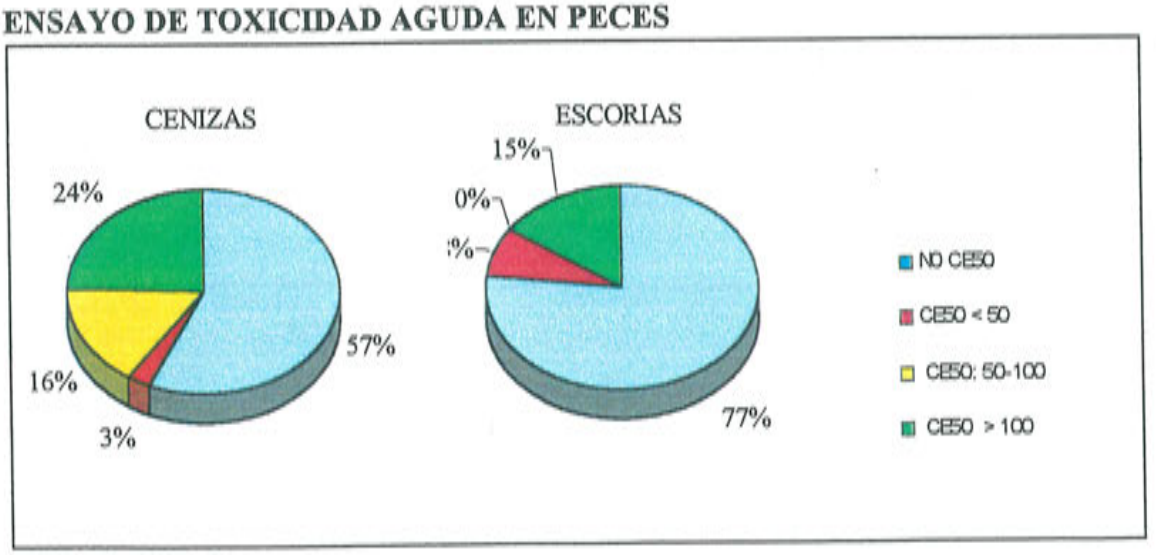
ENSAYO DE ALGAS



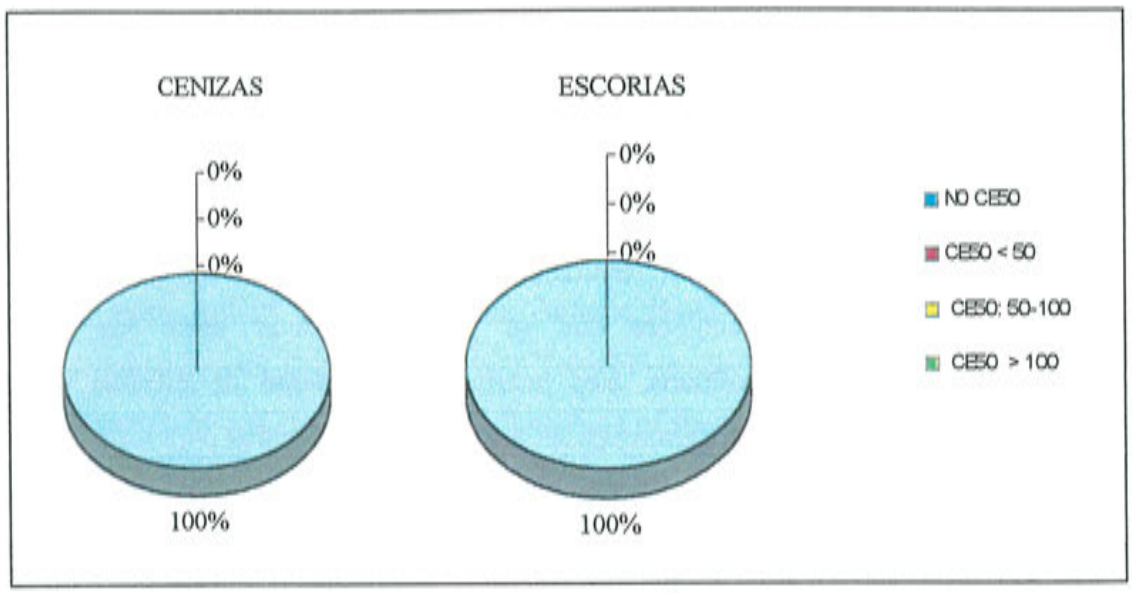
ENSAYO DE LODOS ACTIVADOS: INHIBICIÓN DE LA RESPIRACIÓN



ENSAYO DE TOXICIDAD AGUDA EN PECES



ENSAYO DE LOMBRIZ DE TIERRA



Los valores calculados de CE_{50} representan aproximadamente el 50% de los análisis realizados en lixiviados de cenizas y un 25% en los de escorias.

De los datos a destacar en relación con la sensibilidad de los ensayos reflejados en las gráficas se observa que en los lixiviados de las cenizas el mayor porcentaje de CE_{50} hallado corresponde al ensayo de Daphnia (57%), seguido de Algas (53.5%) y Peces (43%). Igualmente en los lixiviados de las escorias el ensayo de Daphnia es el que tiene el mayor porcentaje (27.20%), seguido de Algas (26.30%) y Peces (23.10%).

En los ensayos de Lodos Activados, Bioluminiscencia y Lombriz de Tierra no se han podido hallar la CE_{50} en un porcentaje superior al 90%.

CONCLUSIONES

- Ninguno de los parámetros físico químicos analizados se encuentra a niveles que se pueda considerar tóxico para el Medio Ambiente.

- No se puede establecer relación entre los resultados obtenidos de los ensayos biológicos y los obtenidos en los ensayos físico químicos para los distintos parámetros. Esta diferencia de resultados entre ambos tipos de ensayos pueden ser consecuencia de interacciones que se pueden producir entre los diversos componentes de los residuos, esto justifica la necesidad de efectuar ensayos biológicos aun cuando no se sobrepasen los límites establecidos para los parámetros químicos.

- A lo largo del estudio se encuentra una relación entre los efectos obtenidos sobre los organismos biológicos y el tipo de carbón utilizado en las diferentes Centrales Térmicas. Así, la hulla-antracita origina residuos que tienen menor efecto sobre los organismos de ensayo que la hulla-importada y los distintos tipos de lignito.

- A la vista de los resultados obtenidos en los cinco ensayos biológicos a lo largo del proyecto se observa que los ensayos de toxicidad con daphnia, algas y peces presentan mayor sensibilidad para este tipo de muestras que los de bioluminiscencia y lodos activos.

- Del conjunto de los resultados obtenidos en este proyecto, se deduce la necesidad de ampliar el estudio de los resultados de aquellas Centrales Térmicas en las que el número de muestras ha sido muy escaso (una o dos), siendo necesario un muestreo más amplio para que este sea significativo.

BIBLIOGRAFÍA

- B.O.E. 10 de Noviembre de 1989 . Orden de 13-Octubre-1989. Apéndice III. Métodos estándar de lixiviación. Método 1 ó "EP".
- DIN 38414-4 Teil 4 DEUTSCHE NORM. DK 628 1/3 :620.1: 628.336.1:543712.
- Standard DIN 38412. Bioassays (group L) UDC 628.1/3 : 620.1:543.39. March 1991.
- .Lenwood W. Hall, Jr; Dennis T. Burton. 1982 .Effects of power plant coal pile and coal waste runoff and leachate on Aquatic Biota: An overview with research recommendations, Critical Reviews in Toxicology. 287-301.
- Fällman A-M and Hartlen J. 1994. "Leaching of slags and ashes-controlling factors in field experiments versus in laboratory tests". In.: 555 M Goumans, M. A.Van der Sloots and Th G. Albers (eds.). Elseviere Science B.V. pp.39-54.
- Norma AFNOR T-90-320.
- Chang, J.C.;P.B. Taylor and F. R Leach,1981. Use of the Microtox Assay System for Environmental Samples. Bull Environ. Contam. Toxicol. 26:150-156.
- Diario Oficial de las Comunidades Europeas. C.2. Toxicidad Aguda en Daphnia L 383 A/172. DOCE 29/12/92.
- Real Decreto 363/1995 de 10-3-1995, suplemento B:O.E. nº133 del 5-6-1995 Parte C: Métodos para la determinación de la ecotoxicidad .
- Litchfield J.T. y Wil conxon, F. A. Simplified method of evaluating dose-effect experiments. J. Pharmacol and Exper. Ther. , 1949. 96: 99-113.
- Stephan,C.E. Methods for calculating an LC50. In Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation (edited by F.I. Mayer and J.L. Hamelink) American Society for Testing and Materials, ASTM, 1977, STP 634: 65-84.
- ISO 8692. Water quality. Fresch water algal growth inhibition test with Scenedesmus subspicatus and selenastrum capricornutum 1993.
- Walsh GE, Deans C H and Mclaughlin L.L. 1987. Comparison of the CE50 of Algal Toxicity. Tests calculated by four methods. Environ. Toxicol. and Chem. 6: 767-770.
- Finney,D.J., 1978. Statistical methods in Biological assay. Griffin, Weycombe, U.K.

- Lineas directrices de la OCDE nº 209. 4 abril 84. Lodos activados: ensayo de inhibición de la respiración.
- Biodregadación C.10. Lodo activado : Prueba de inhibición de la respiración. Suplemento del B.O.E. nº 133, 5 Julio 1995.
- U.J. Strotmann, H. Eglsäer y U. Pagga " Development and evaluation of a growth inhibition test with sewage bacteria for assesing bacterial toxicity of chemical compounds." Chemosphere, vol 28, nº 4 pp 755-766 1994.
- Dutka, B.J., Nyholm, N. and Petersen, J. " Comparison of several microbiological toxicity screening test." Water- Res, 17: 1363- 1368. 1983
- Lansen R.J. and Schauffer, S.L. " A rapid method for determining the toxicity of chemicals to activated sludge." Water Res. 16: 675 – 680. 1982
- Sprague J.B. Measurement of pollutant toxicity to fish. Bioassay methods for acute toxicity. Water Res.1969, 3: 793-821.
- Diario oficial de las Comunidades Europeas. Toxicidad para la Lombriz de Tierra. Ensayo con suelo artificial. L 133/95. DOCE 30-5-81.
- N.Ybáñez; M.L. Cervera y R. Montoro. 1991. Journal of analytical atomic spectrometry 6 : 379–384.
- Orden del 1- Julio- 1987. B.O.E. nº 163. 9-julio-1987 por lo que se aprueban los métodos oficiales de análisis fisico-químicos para aguas potables de consumo público.
- Método de determinación de Bisfenol A, aprobado por el C.E.N. C 194/SCI/WG2. Febrero 1996.
- Norma EN –45001-89. Criterios generales para el funcionamiento de los laboratorios de ensayo.
- Método Normalizado para el análisis de aguas potables y residuales APHA, AWWA, WPCF 1992.

PERSONAL INVESTIGADOR DEL ISC III QUE HAN REALIZADO ESTE TRABAJO:

Servicio de Toxicología , Area Biológica (C. N. A.)
Barea Sánchez M., Beringola Beringola Mª.L., Pollastrini Perez–Mangado Mª.T., Rubio Herranz Mª.C.

Servicio de Toxicología Ambiental (C. N. S. A.)
Diez Lopez G., Mancha Lopez–Jurado R., Morillo Gómez P., Núñez Garcia M, Pacios Robles F.

Servicio de Contaminantes , Area Química (C. N. A.)
Berzosa Aguilar A., Cirugeda Delgado C., Cirugeda Delgado Mª.E., Lomo Rueda Mª.L., Sánchez Pozo D., Santos Diaz Mª.D.

Los autores desean agradecer la colaboración prestada en la realización del trabajo experimental a Escaso Salguero M., Pérez Labad M.L. (servicio de toxicología.CNA), Arellano Rojo I., De Miguel Llorente M.T., Fernández Benitez A., Fernández de la Puebla M., Gonzalez Doncel M., Higuero Caballeros A., Muñoz Garcia J.,(servicio de Toxicología ambiental CNSA).Martinez Martinez E., Santillana López I., Tello Rubio M.L., Torres Mancheno S.(área química, CNA).