



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE QUÍMICA

Evaluación en Nave Cerrada de los Riesgos para la
Salud en Tecnosoles Procedentes de Residuos de
Minería Polimetálica

Dña. Eva González Ciudad
2014



UNIVERSIDAD DE MURCIA

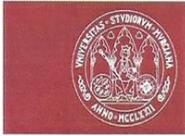
FACULTAD DE QUÍMICA

Evaluación en nave cerrada de los riesgos para la salud en Tecnosoles procedentes de residuos de minería polimetálica

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad de Murcia

Dña. Eva González Ciudad

2014



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

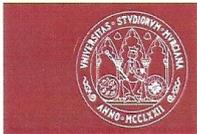
**Dña. M^a José Martínez Sánchez, Profesora Titular de la Universidad de Murcia del Área Edafología y Química Agrícola en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología,
AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada **“EVALUACIÓN EN NAVE CERRADA DE LOS RIESGOS PARA LA SALUD EN TECNOSELES PROCEDENTES DE RESIDUOS DE MINERÍA POLIMETÁLICA”**, realizada por Dña. Eva González Ciudad, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 16 de Junio de 2014

Fdo: M^a José Martínez Sánchez

Facultad de Química
Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología
Campus Universitario de Espinardo. 30100 Murcia



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

**Dña. Carmen Pérez Sirvent, Profesora Titular de la Universidad de Murcia del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología,
AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada ***“EVALUACIÓN EN NAVE CERRADA DE LOS RIESGOS PARA LA SALUD EN TECNOSELES PROCEDENTES DE RESIDUOS DE MINERÍA POLIMETÁLICA”***, realizada por Dña. Eva González Ciudad, bajo mi inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 16 de Junio de 2014

Fdo: Carmen Pérez Sirvent

Quiero expresar mi agradecimiento a las Doctoras M^a José Martínez Sánchez y Carmen Pérez Sirvent, Directoras de este trabajo, por haberme elegido para formar parte de su equipo y así, tener la oportunidad de trabajar y participar en los diferentes proyectos llevados a cabo por el grupo de investigación de Contaminación de Suelos. Sin duda, no hay palabras suficientes de agradecimiento a su generosidad, buen hacer y comportamiento hacia mí.

Al Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Dña. Purita, Antonio, Joaquín, Pura, M^a José, Asún, Paco, Feli y Dña. Purita.

A los compañeros que ya no están, Mari Luz, Inés, Ascen, William, Pepe y Chema, todos ellos formaron parte de este trabajo en sus inicios, me enseñaron a dar los primeros pasos dentro de este camino. A Salvi, Carmen, Lucia y Víctor, que aún siguen aguantándome. Decirles que ha sido un placer aprender y compartir toda esta etapa de investigación a su lado.

Al departamento de Ingeniería Química por toda su labor teórica durante todos estos años académicos. A Antonio Bodalo, Victor Meseguer, Fuensanta, Pepa, Elisa, José Luis, Mercedes, Manuel Rubio, Joaquín Ortuño, Gloria Villora y a todos aquellos profesores que siempre estarán en el recuerdo.

A Asunción María Hidalgo Montesinos, tutora del trabajo fin de máster necesario para optar a este grado, por sus horas dedicadas y sus palabras de ánimo cuando más las necesitas.

A Manuel Hernández Córdoba e Ignacio López García por sacarnos siempre de apuros en las dificultades encontradas en el análisis instrumental y el análisis de datos.

A mis compañeros del Departamento de Química Analítica, Yesica, Marisol, Ricardo y Nelson.

A la Universidad de Murcia, que ha puesto a mi disposición sus servicios y a los miembros del SACE que han colaborado en la parte experimental, M^o José, Lola, Loli y Delia.

A mis amigos de siempre, Tere, Nico, Maribel, Salva, Mavi, Marty, Paula, Toñi, Juampe, Maricarmen, Floren, Jali, Sebas, Lopy, M^a Jesús, Tina, Prima y Librada.

A los nuevos miembros del grupo Salva y Alicia.

A Víctor, por todos los momentos compartidos, mi mano derecha. A su familia, por hacerme sentir uno más.

A mis abuelos, tíos y primos y en especial a mis padres, Pepa y Juan, a mi hermana M^a José y mi cuñado David. Por apoyarme en todo y ayudarme a poder superar todos mis retos, por estar siempre a mi lado.

Para ti papá, sin ti nada es igual.



Índice

ÍNDICE GENERAL

NOMENCLATURAS.....	5
1.- INTRODUCCIÓN.....	9
1.1- LEGISLACIÓN DEL SUELO.	10
1.2.- CONTAMINACIÓN DEL SUELO.	13
1.3.- LOS ELEMENTOS TRAZA.....	15
1.3.1.-Elementos traza potencialmente tóxicos (EPTs).	18
1.3.2.- Problemas ambientales derivados de la actividad minera.	20
1.4.- RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS.....	21
1.4.1.- Tecnologías de tratamiento “in situ”.....	23
1.4.3.- Tecnosoles.....	28
1.5.- EVALUACIÓN DE RIESGOS.	31
1.5.1.- Protocolo general para el análisis de riesgos.....	33
1.5.2.- Etapas del análisis de riesgos.	36
1.6.- RIESGO POR INGESTA ORAL.....	47
1.6.1.- Biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPTs en el suelo.	49
1.6.2.- Factores que influyen en la biodisponibilidad de los EPTs en el suelo.....	52
1.6.3.- Métodos para evaluar la biodisponibilidad relativa de los EPT en el suelo.....	55
1.7. RIESGO POR INHALACIÓN.	65
1.7.1.- Contaminación atmosférica y material particulado.	66
1.7.2.- Normativa vigente.	68
1.7.3.- Factores que determinan la exposición a partículas por inhalación.	69
1.7.4.- Efectos para la salud por exposición a material particulado.	74
1.8.- RIESGO DÉRMICO.....	77
1.8.1.- Morfología de la piel.	79
1.8.2.- Penetración dérmica.	80
1.8.3.- Exposición dérmica.	84
1.8.4.- Efectos de la toxicidad química de los contaminantes para la salud humana.	89
2.- JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	93
3.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.	101
3.1.- ZONA DE ESTUDIO.....	101
3.1.1.- Historia de la minería en la Sierra Minera de Cartagena (La Unión).....	101
3.1.2.- Materiales y reactividad en la Sierra Minera de Cartagena (La Unión)...	103
3.1.3.- Bahía de Portmán.	106

3.2.- DISEÑO DE LA EXPERIENCIA Y TOMA DE MUESTRAS.	111
3.3.-METODOLOGÍA DE LABORATORIO.	115
3.3.1.- Descripción de las muestras.	115
3.3.2.- Determinaciones analíticas generales.	115
3.3.3.- Determinación de la composición mineralógica de las muestras de suelo por Difracción de Rayos X (DRX).	116
3.3.4. Determinaciones granulométricas.	117
3.3.5.- Determinación de EPTs y Fe.	119
3.4.-METODOLOGÍA DE GABINETE.	129
3.4.1.- Metodología para el análisis de riesgos.	129
3.4.2.- Análisis estadístico.	142
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	147
4.1.- IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS.	148
4.1.1.- Caracterización general de los materiales.	149
4.1.2.- Contenido total y soluble de Fe y EPTs en suelos.	162
4.1.3.- Biodisponibilidad de Fe y EPTs en el tracto gastrointestinal.	172
4.1.4.- Análisis de componentes principales para la identificación de peligros. ..	178
4.2.- EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA.	183
4.2.1.- Toxicidad del Arsénico.	185
4.2.2.- Toxicidad del plomo.	187
4.2.3.- Toxicidad del Cadmio.	188
4.2.4.- Toxicidad del Cobre.	189
4.2.5.- Toxicidad del cinc.	189
4.2.6.- Toxicidad del hierro.	190
4.3.- EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN.	193
4.3.1.- Cálculo de la dosis de exposición por ingesta.	193
4.3.2.- Cálculo de la concentración de exposición por inhalación.	202
4.3.3.- Estimación de la dosis de exposición por contacto dérmico.	204
4.4.- CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO.	213
4.4.1.- Caracterización del riesgo por ingesta.	213
4.4.2.- Caracterización del riesgo por inhalación.	235
4.4.3.- Caracterización del riesgo por contacto dérmico.	239
4.4.4.- Riesgo /Peligro estimado de exposición por vía dérmica (Dde).	243
4.4.5.- Riesgo/Peligro acumulado global.	245
5.- CONCLUSIONES.	253
6.- BIBLIOGRAFÍA.	261

ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS 295

NOMENCLATURAS

ABS	Factor de absorción dérmica
AF_{suelo}	Factor de absorción de suelo a la piel
AT	Tiempo promedio de exposición
Bda	Biodisponibilidad absoluta
BdaE	Biodisponibilidad absoluta estomacal
BdaI	Biodisponibilidad absoluta intestinal
Brtf	Biodisponibilidad relativa a la tierra fina (en función de la fracción <250µm)
BrtfE	Biodisponibilidad relativa a la tierra fina estomacal
BrtfI	Biodisponibilidad relativa a la tierra fina intestinal
BW	Peso corporal
CDI_{Ing}	Dosis de exposición por ingesta
C_s	Concentración en el suelo
da	Diámetro de partícula
DAD_{Derm}	Dosis de exposición por contacto dérmico
Dde	Dosis de exposición estimada por contacto dérmico
EC_{Inh}	Concentración de exposición por inhalación
ED	Duración de la exposición
EF	Frecuencia de la exposición
EPT	Elemento Potencialmente Tóxico
ET	Tiempo de exposición
FB	Factor de biodisponibilidad
FI	Factor de ingesta
GIABS	Factor de Absorción gastrointestinal
HI	Índice de peligro
IF	Fracción inhalable
IR	Tasa de ingestión de suelo
IUR	Unidad de Riesgo de Inhalación
LOAEL	Nivel más bajo con efecto adverso observado
NOAEL	Nivel sin efecto adverso observado
PEF	Factor de emisión de partículas
Q/V	Inversa de la concentración media en el centro de un área cuadrada
R	Riesgo
RfC	Concentración de Referencia de Inhalación

RfD	Dosis de Referencia oral
SA	Área superficial de piel disponible para el contacto
SF	Factor de pendiente cancerígeno oral
U	Velocidad del viento
V	Fracción de superficie vegetal
X2	Concentración total de X en la fracción de tierra fina, donde X=As,Pb, Cd, Cu, Zn y Fe
X250	Concentración total de X en la fracción menor de 250 μm , donde X=As,Pb, Cd, Cu, Zn y Fe
XBda	Concentración biodisponible absoluta de X, donde X=As,Pb, Cd, Cu, Zn y Fe
XBdrtf	Concentración biodisponible relativa a la tierra fina de X, donde X=As,Pb, Cd, Cu, Zn y Fe



CAPÍTULO I
Introducción

1.- INTRODUCCIÓN.

El suelo es uno de los componentes fundamentales del medio ya que constituye la parte de la superficie terrestre sobre la que se asienta la vida vegetal y sobre la cual se implanta la mayor parte de las actividades humanas, siendo, además, la interfaz entre la tierra, el aire y el agua lo que le confiere capacidad de desempeñar tanto funciones naturales como de uso. No es un cuerpo estático, sino que mantiene un equilibrio dinámico con el medio que lo rodea (Martínez y Pérez, 2007).

Además, el suelo presenta una gran multifuncionalidad medioambiental, socioeconómica y cultural, siendo de suma importancia para los ecosistemas y la salud. Muchas de estas funciones son interdependientes y su desarrollo y evolución afectan a la sostenibilidad (Martínez y Pérez, 2004).

En las últimas décadas la sociedad se ha ido concienciando cada vez más de que la calidad del aire, del agua, del suelo y de los alimentos influye en la calidad de

nuestra salud y de nuestras vidas (Hamilton, 2000). Las causas de los diversos problemas sanitarios relacionados con el medio ambiente son numerosas y comprenden la contaminación generada por los transportes, la actividad agrícola, los procesos industriales, los efluentes domésticos y los desechos. La Organización Mundial de la Salud (OPS-OMS, 2000) incide en la calidad del ambiente como un factor determinante de la salud. El deterioro ambiental produce efectos negativos directos e indirectos sobre la salud de las personas y compromete el desarrollo sostenible, mientras que, por el contrario, un medio ambiente protegido significa, entre otras cosas, agua, aire y suelo no contaminados, alimentos inocuos, lugares de trabajo apropiados y formas de vida saludables.

A menudo puede ser difícil de establecer vínculos concretos entre los suelos y la salud humana. Esto, junto con la aparición de nuevos riesgos, conocimientos o descubrimientos, significa que hay un margen considerable para la investigación. Esas investigaciones deben incluir un enfoque multidisciplinario en el que todo el conocimiento asegure el bienestar del ser humano (Abrahams, 2002).

Dentro de los temas medioambientales, la salud del suelo quizá no atrae tanta atención social como la deforestación, la capa de ozono, la contaminación de los ríos, etc. Seguramente, porque se tiende a pensar en el suelo como un elemento inerte; no como el organismo vivo que es.

Del conocimiento y uso del suelo, sin embargo, procede una de las mayores revoluciones de la historia del ser humano, cuando la agricultura hizo sedentarios a nuestros antepasados. Fue la revolución neolítica. Desde ese momento, no ha habido un motor más duradero de progreso que la agricultura. En parte víctima de ese progreso, el suelo conoce hoy sus momentos de mayor fragilidad frente a la acción contaminante de la actividad industrial del ser humano (Martínez y Pérez, 2007).

1.1- LEGISLACIÓN DEL SUELO.

La contaminación de los suelos es un episodio importantísimo del problema de la contaminación ambiental, pues el suelo permite prolongar en el tiempo sus indeseables efectos. En cuanto que éstos afectan a las personas, corresponde al Derecho regular el sistema de deberes y privilegios de los ciudadanos en relación con el uso y la protección de un recurso natural tan básico como es el suelo (Martínez y Pérez, 2007).

Marco legislativo a nivel Europeo

Durante muchos años el suelo no ha sido objeto de medidas de protección específicas a escala comunitaria, su protección sólo se ha contemplado en disposiciones como la conservación del medio ambiente, el desarrollo rural o la gestión de residuos. Sin embargo, estas disposiciones no han garantizado una protección eficaz del suelo a causa de la variedad de sus objetivos y ámbitos de aplicación. Estos hechos han llevado a la Unión Europea a realizar diversas propuestas para la protección del suelo, para que éste pueda llevar a cabo sus funciones ecológicas, económicas, sociales y culturales. También otras Directivas intervienen indirectamente en el suelo.

Los elementos presentados y/o legislados son los siguientes:

- Directiva 2004/35/EC del Parlamento Europeo y del Consejo sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales (CE, 2004).
- Estrategia temática para la protección del suelo (CE, 2006a).
- Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco para la protección del suelo y se modifica la Directiva 2004/35/CE (CE, 2006b).
- Informe de la Comisión sobre la aplicación de la Estrategia Temática para la Protección del Suelo y actividades en curso (CE, 2012).

Ante la necesidad de resolver el problema de la productividad del suelo y de abordar los riesgos para la salud humana y el medio ambiente, propiciar medidas relacionadas con la mitigación del cambio climático y la adaptación a este fenómeno, así como para estimular oportunidades empresariales en el tema de la rehabilitación del suelo, la Comisión propuso, en 2006, una Directiva Marco sobre el Suelo, que también se ocupa del carácter transfronterizo de la degradación edáfica. El Parlamento Europeo adoptó su dictamen en primera lectura sobre la propuesta en noviembre de 2007 por una mayoría de aproximadamente dos tercios. En el Consejo de Medio Ambiente de marzo de 2010, una minoría de Estados miembros bloqueó la situación alegando razones de subsidiariedad, costes excesivos y cargas administrativas. Desde entonces, el Consejo no ha avanzado más en la cuestión. La propuesta sigue ante el Consejo.

En la propuesta de Directiva (CE, 2006b) se permite a los Estados miembros adoptar disposiciones ajustadas a las condiciones locales. Prevé medidas dirigidas a determinar los problemas, prevenir la degradación del suelo y rehabilitar los suelos contaminados o degradados en las situaciones que sean necesarias (Pinedo Alonso, 2014).

El desarrollo de esta política Europea de gestión de los suelos ha provocado un cambio de actitud hacia la preservación de los mismos, ya que la mayoría de las normativas estaban enfocadas al establecimiento de unos valores genéricos de concentración en suelos (RD, 2005). Sin embargo en esta propuesta de Directiva Europea se hace hincapié en la idea de desarrollar análisis de riesgos en cada uno de los emplazamientos, estableciendo la aceptabilidad del riesgo y las medidas pertinentes en función de la gravedad de los procesos de degradación, las condiciones locales y las consideraciones socioeconómicas específicas (Pinedo, 2014).

Marco legislativo en España

La normativa específica sobre suelos contaminados apareció en nuestro país contenida en la Ley 10/1998, de 21 de abril de Residuos, donde se hacía referencia a la obligación de acometer las labores de limpieza de un suelo contaminado (Ley, 1998). A día de hoy esta ley se sustituye por la Ley 22/2011, del 28 de julio, de residuos y suelos contaminados (Ley, 2011) en la que, basándose en la protección de la salud humana y del medio ambiente, incorpora el principio de jerarquía en la producción y gestión de residuos que ha de centrarse en la prevención, la preparación para la reutilización, el reciclaje u otras formas de valorización, incluida la valorización energética y aspira a transformar la Unión Europea en una sociedad del reciclado. Esta Ley tiene por objeto regular el régimen jurídico de los suelos contaminados, desde las actividades potencialmente contaminantes al mecanismo de declaración de un suelo como contaminado, indicando los sujetos responsables de la descontaminación y recuperación de estos suelos.

Cabe destacar el ya conocido Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (RD, 2005). En el cual la legislación básica obliga, por un lado a las Comunidades Autónomas a declarar, delimitar e inventariar suelos contaminados, lo que supone la obligación de los causantes de la contaminación de realizar operaciones de limpieza y recuperación; y por

otro lado, se establecen obligaciones para las actividades potencialmente contaminantes de suelos en un enfoque eminentemente preventivo.

El R.D. 9/2005 define *suelo contaminado* como “aquel cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente, y así se haya declarado mediante resolución expresa” (art. 2.j) (RD, 2005).

Dentro de este mismo R.D. 9/2005 y en función del tema que en esta tesis se aborda se define **riesgo** como “la probabilidad de que un contaminante presente en el suelo entre en contacto con algún receptor con consecuencias adversas para la salud de las personas o el medio ambiente” (art. 2.i) (RD, 2005).

1.2.- CONTAMINACIÓN DEL SUELO.

El suelo siempre ha sido importante para el ser humano y su salud, proporcionando un recurso que puede ser utilizado tanto para la vivienda como para la producción de alimentos. A veces, estos suelos son propensos a la degradación, representando un peligro no solo para la integridad de los edificios sino también para los seres humanos que los ocupan (Abrahams, 2002). Tal es la importancia, que la contaminación del suelo fue una de las ocho amenazas mencionadas en la Estrategia Temática de Suelos de la UE (Comisión de las Comunidades Europeas, 2006).

Podemos decir que un suelo contaminado es aquél que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias, y como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser causa de problemas para el agua, la atmósfera, y los organismos. Al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes que originan modificaciones importantes en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo (Martínez y Pérez, 2007).

Los contaminantes en el suelo pueden deberse a su origen geogénico y ser productos de la meteorización lo que conocemos como “contaminación natural”, mientras que los elementos traza de fuentes antropogénicas se caracterizan principalmente por ser depositados en la superficie del suelo (esto es cierto solamente cuando nos referimos a perfiles de suelos homogéneos) conocido como

“contaminación”. En perfiles de suelos heterogéneos con litologías discontinuas los contaminantes se distribuyen en el suelo, y normalmente presentan gradientes de profundidad más o menos modificados (Anderson y Kravitz, 2010; Desaulles, 2012).

Dichos suelos se pueden degradar al acumularse en él sustancias a unos niveles tales que repercuten negativamente en el comportamiento de los suelos. Las sustancias, a esos niveles de concentración, se vuelven tóxicas para los organismos del suelo. Se trata pues de una degradación química que provoca la pérdida parcial o total de la productividad del suelo.

La presencia de contaminantes en el suelo supone una reducción del número de organismos vivos que habitan en él, alterándose su diversidad y aumentando la fragilidad del sistema ya que las funciones de limpieza y filtrado en las que participa el suelo se ven afectadas (Förstner, 1995). Se produce la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas, los cultivos pueden absorber los contaminantes con el consiguiente riesgo para la salud de los consumidores al incorporarse los contaminantes a la cadena trófica (Kabata-Pendias, 1995). Además, los usos del suelo pueden verse limitados, ya que en este caso los suelos pueden presentar problemas de salubridad para los usuarios (Pierzynski et al., 2000).

La figura 1.1 muestra los procesos y los medios potencialmente afectados por la contaminación del suelo. Una vez que el contaminante es liberado al medio, este puede ser transportado en solución o en suspensión por el agua o el aire alcanzando las aguas superficiales y subterráneas. Además, puede ser absorbido por las plantas e ingerido por animales entrando así en la cadena trófica, incluso puede ser ingerido e inhalado directamente del suelo.

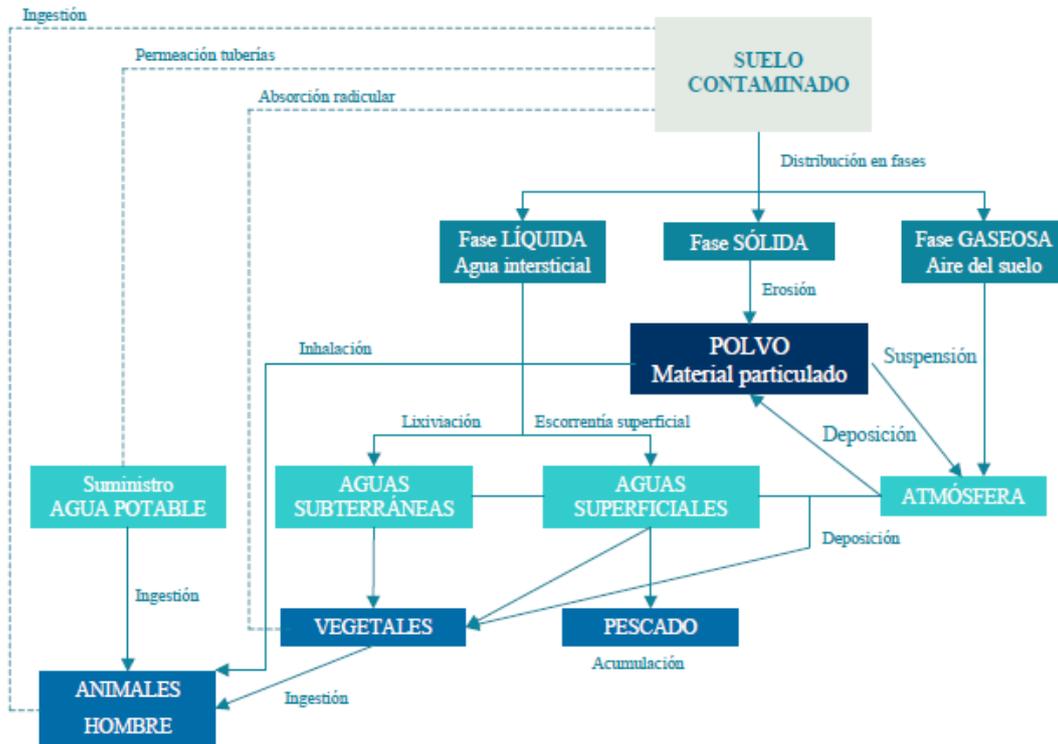


Figura 1. 1.- Medios potencialmente afectados por la contaminación del suelo. Modificado de IHOBE 1998a.

Este tipo de contaminación no sólo degrada la calidad de la atmósfera, las masas de agua y los cultivos de alimentos, sino también amenaza la salud y el bienestar de los animales y seres humanos a través de la cadena alimentaria (Nabulo et al., 2010; Dong et al., 2011).

1.3.- LOS ELEMENTOS TRAZA.

Los elementos traza son elementos cuya densidad es igual o superior a 6 g.cm^{-3} cuando está en forma elemental (Kabata-Pendias et al., 1992), o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los elementos alcalinos y alcalino-térreos). También tienen esta consideración aquellos que presentan orígenes y comportamientos semejantes como el As, B, Ba y Se (Martínez y Pérez, 2007). En la corteza terrestre su presencia es inferior al 0,1% y casi siempre menor del 0,01%, además, contiene muy pocos elementos traza en su forma libre, de hecho As, Cd, Hg y Pb suelen encontrarse como sulfuros.

Elementos mayoritarios elementos minoritarios elementos traza elementos traza esenciales gases nobles

Figura 1. 2.- Tabla periódica de elementos en la biosfera, los que están en rojo se consideran elementos potencialmente tóxicos (Galán y Romero, 2008).

Oligoelementos o micronutrientes son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos.

Tabla 1. 1.- Micronutrientes y macronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos (Galán y Romero, 2008).

Metales pesados que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o µg/día)	As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se, V, Zn
Otros micronutrientes esenciales	F, I, Si
Macronutrientes (100 mg o más por día)	Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S
Metales pesados no esenciales*	As, Be, Cd, Hg, (Ni), Pb, Sb, (Sn), Ti

*Los metales en paréntesis pueden ser esenciales.

La contaminación por elementos traza en la biosfera ha recibido una gran preocupación debido a su toxicidad, abundancia, persistencia y la posterior acumulación en el medio ambiente. La acumulación excesiva de elementos traza en los suelos agrícolas no sólo puede resultar contaminante para el medio ambiente, sino que también conducen a la absorción elevada de elementos traza por cultivos, que pueden afectar a la calidad y seguridad alimentaria (Muchuweti et al., 2006; Sharma et al., 2007; Zhu et al., 2008).

Ahora bien, el contenido total de elementos traza presente en los suelos, es resultado de los contenidos presentes en el material original y de aportes de diversas fuentes contaminantes como deposiciones atmosféricas, fertilizantes, agroquímicos,

residuos orgánicos, aportes de origen minero o industrial etc., menos las pérdidas debidas a la absorción por los cultivos, por lavado y por volatilización.

Los elementos traza en suelos y sedimentos se encuentran en distintas formas químicas y asociados a los distintos componentes del suelo de naturaleza mineral y orgánica (Figura 1.3). Ciertos cambios en las condiciones medioambientales (cambios pH, T^a, potencial redox, descomposición de la M.O., lavado, intercambio iónico y actividad microbiana), pueden acelerar la liberación de elementos tóxicos al medio (Filgueiras et al., 2002; Martínez y Pérez, 2007).

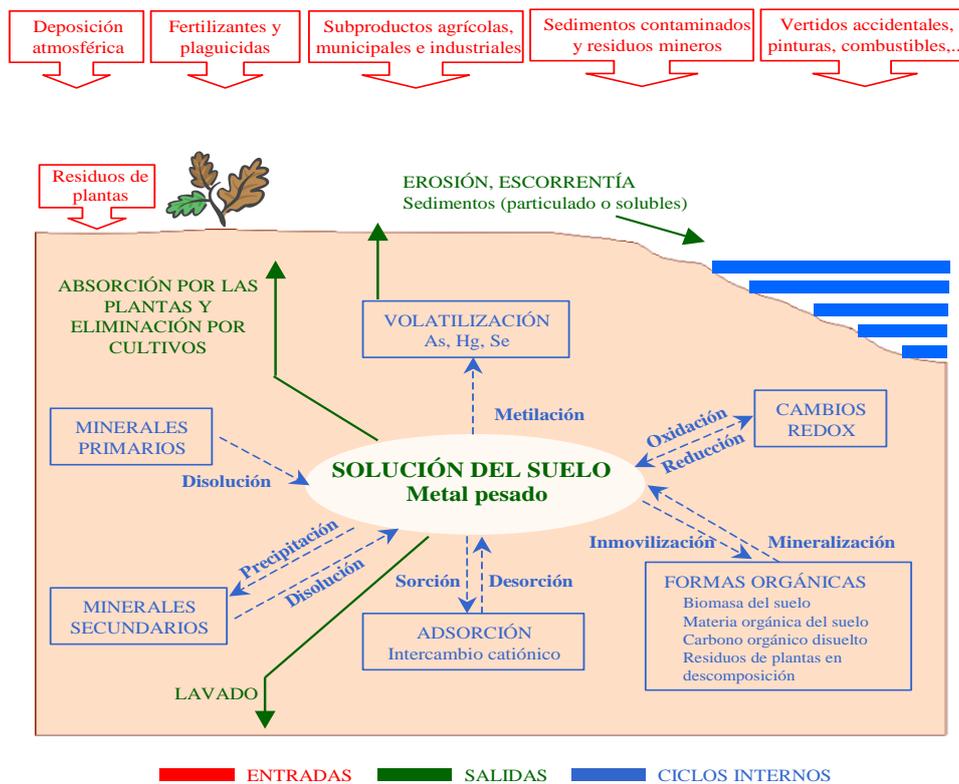


Figura 1. 3.- Ciclo de los elementos traza en el suelo (modificado de Vidal 2002).

Uno de los factores más estudiados es la movilización de los elementos traza en los suelos debido a la dependencia de la adsorción con el pH. Un aumento de pH hace que aumenten las cargas negativas en las superficies minerales, por lo que los grupos de la superficie pueden ser capaces de adsorber elementos más fácilmente. Por otra parte, un aumento de la acidez puede producir un aumento de la movilidad de los elementos traza (Alloway, 1995).

Los cambios en el estado de oxidación también ejercen una gran influencia en la movilización de muchos elementos. Las condiciones oxidantes pueden ocasionar la

oxidación y disolución de sulfuros y precipitados insolubles, incrementando la movilidad de muchos elementos, ya que aumenta la acidez como consecuencia de la oxidación del sulfuro (Cambier y Charlatchka, 1997). Por el contrario, en condiciones reductoras se puede producir la disolución de oxhidróxidos y la liberación al medio de los elementos traza adsorbidos y precipitados sobre ellos (Rieuwertts et al., 1999).

La composición de la solución del suelo puede afectar a los procesos de adsorción-desorción y complejación de los elementos traza debido a la presencia de ligandos, tanto inorgánicos como orgánicos, que pueden complejarlos (Alloway, 1997; Naidu et al., 2001) interviniendo en la movilidad, biodisponibilidad y transporte de los elementos en el suelo; la materia orgánica evolucionada, que forma parte de la estructura del suelo, es un sumidero importante para muchos elementos traza, ya que los retiene adsorbidos en su superficie, modificando su movilidad en la solución del suelo.

El tamaño de partícula influye en la retención de elementos traza, siendo las partículas de menor tamaño las que presentan una superficie específica mayor y, por tanto, una capacidad de adsorción también mayor (Ljung et al., 2006, Madrid et al., 2008).

En resumen, la movilidad y toxicidad de los elementos traza en los suelos están relacionadas con las fases mineralógicas (cristalinas, amorfas, solubles e insolubles) a las que están asociados (Ure y Davidson, 2002; Navarro et al., 2006) y con las condiciones del medio como son el pH, potencial redox, existencia de sustancias complejantes, etc (Ruby et al., 1999; Naidu et al., 2001; Kim et al., 2002; Navarro Hervás, 2004).

1.3.1.-Elementos traza potencialmente tóxicos (EPTs).

Una de las mayores preocupaciones actuales en el mundo es el impacto ambiental generado por algunos elementos traza que, a pesar de encontrarse en muy bajas concentraciones, son muy nocivos, en particular, para la salud humana (Morales y Carmona, 2007). Elementos como el arsénico, el mercurio, el selenio, el cadmio y el plomo presentes en el carbón, son considerados de gran preocupación e importancia ambiental y están incluidos en la lista de sustancias identificadas como contaminantes peligrosos del aire del Toxics Release Inventory de los Estados Unidos (Swaine, 2000; Zhang et al., 2004).

La toxicidad de los elementos traza depende mucho de la forma química del elemento. Las formas que son casi totalmente insolubles pasan a través del cuerpo humano sin hacerle demasiado daño. Las formas más devastadoras de los elementos traza son aquellas que causan enfermedad o muerte inmediata, de forma que la terapia no pueda ejercer sus efectos a tiempo, y aquellas que pasan a través de la membrana protectora del cerebro o que protege el feto en desarrollo; por ejemplo, una dosis suficientemente grande de óxido de arsénico.

En general todos los elementos traza son tóxicos si se ingieren o inhalan en cantidades suficientemente altas y durante largos períodos de tiempo. Selenio, flúor y molibdeno son ejemplos de elementos que presentan un estrecho margen (del orden de unas pocas ppm) entre los niveles de deficiencia y los tóxicos (Plant et al., 2001).

Los elementos traza difieren de los compuestos orgánicos en que son totalmente no degradables, acumulándose en los sistemas ambientales, lo que provoca su toxicidad. Los elementos son transportados de un lugar a otro, en su mayor parte, a través del aire, como gases o especies adsorbidas, o como especies absorbidas en las partículas materiales suspendidas. Los últimos sumideros de los elementos traza son los suelos y los sedimentos.

La toxicidad de los elementos traza deriva de su alta afinidad por el azufre, pues atacan los enlaces de azufre en enzimas, provocando su inmovilización.

La EPA (Agencia Estatal de Protección del Medioambiente) incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes trece elementos traza: antimonio, arsénico, berilio, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y zinc. Elementos traza que presentan mayor peligro ambiental, debido a su uso extensivo, a su toxicidad y a su amplia distribución.

Numerosos estudios han sido reportados sobre la contaminación por metales en los suelos urbanos de todo el mundo (Lee et al., 2006; Yay et al., 2008; Chabukdhara y Nema, 2013). Además, varios estudios sobre el riesgo de la salud centradas en la contaminación por metales en la calle y el polvo del camino (Ferreira-Baptista y De Miguel, 2005; Zheng et al., 2010; Okorie et al., 2012), sitios de fundición de metales o minas (Lim et al., 2008; Navarro et al., 2008, Martínez Sánchez et al., 2008), en suelo agrícola (Man et al., 2010) y en el suelo de parques infantiles (De Miguel et al., 2007).

1.3.2.- Problemas ambientales derivados de la actividad minera.

La actividad minera, como la mayoría de las actividades antrópicas, ha supuesto una alteración en el medio natural que hace algunos años no se percibía como un factor de riesgo. Sin embargo, en la actualidad comienza a cobrar importancia la necesidad de regular los impactos producidos en el medio por esta actividad (Higueras y Oyarzum, 2002). Estas zonas presentan contenidos muy elevados en metales pesados, considerados como valores geogénicos que constituyen una anomalía geoquímica composicional (Alloway, 1995a) no utilizándose, por lo general, el tratamiento de contaminación antrópica. Sin embargo, cuando los materiales que están en superficie son el resultado de procesos industriales metalúrgicos, como lavado y preconcentración de menas metálicas, fundición, etc, y se encuentran mezclados con los desmontes de la minería, la reactividad que presentan frente a los procesos de alteración supergénica es mucho más elevada, afectando entonces al proceso de movilización (Pasariello et al., 2002; González et al., 2008). Si se dan estas circunstancias, estos lugares deben ser estudiados como emplazamientos contaminados y por consiguiente, evaluar la disponibilidad de los metales pesados en condiciones naturales si estos afectan a ecosistemas frágiles.

Cabe destacar los estudios referentes a los suelos de influencia minera dentro de las cordilleras béticas, los de la faja piritica en la zona de Rio Tinto (Galan et al., 2008; González et al., 2008) y los de la Sierra minera Cartagena -La Unión (Navarro et al., 2008; Martínez Sánchez et al., 2008; García Lorenzo et al., 2012a; Navarro Hervás et al., 2012 y García Lorenzo et al., 2012b). Ambas zonas aunque muestran algunas diferencias basadas en el tipo de material y clima, son bastante similares en su trayectoria minera.

El impacto debido a la actividad minera puede manifestarse tanto en el suelo, la atmósfera y las aguas, subterráneas y superficiales (Martínez López, 2010), viéndose afectados la flora, fauna y el hombre. Los principales riesgos a lo que se expone el hombre como consecuencia de esta actividad son la inhalación e ingestión de polvo y suelo contaminado por metales pesados, la absorción por contacto dérmico y el consumo de agua y alimentos contaminados. En la figura 1.4., se recogen unas imágenes de la Sierra Minera de Cartagena (La Unión).



Figura 1. 4.- Transformación del paisaje como consecuencia de la actividad minera (Martínez López, 2010).

La falta de materia orgánica combinada con una baja absorción y de capacidad de amortiguación, puede conducir a un mayor riesgo de liberación de metales pesados y a una mayor movilidad y biodisponibilidad de los mismos. Por lo tanto, es necesario evaluar el riesgo de contaminación del medio ambiente y tener en cuenta la amenaza potencial a los recursos del suelo en las zonas mineras (Tsolova et al., 2014).

Teniendo en cuenta el riesgo que suponen dichos suelos contaminados para la salud humana y los ecosistemas estos deben ser recuperados. Los criterios y normas sobre la calidad del suelo (concentraciones en el suelo considerando la protección del medio ambiente y / o la salud humana bajo un conjunto dado de condiciones) son típicamente desarrollados en el Norte de Estados Unidos y Europa por las agencias reguladoras del riesgo (EPA, 1989; Health Canada, 2004a; CCME, 2006; Health Canada, 2009a; Bacigalupo y Hale, 2012).

1.4.- RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS.

En los últimos años, muchas investigaciones han ido encaminadas a tratar de recuperar los suelos contaminados en vez de destruirlos. La destrucción de los suelos se realiza generalmente trasladándolos a vertederos adecuadamente aislados y controlados porque se intuye que otros tratamientos de recuperación no ofrecen las garantías suficientes para contener la contaminación.

En la actualidad se dispone de un amplio abanico de tecnologías de recuperación de suelos contaminados, algunas de aplicación habitual y otras todavía en fase experimental, diseñadas para aislar o destruir las sustancias contaminantes

alterando su estructura química mediante procesos generalmente químicos, térmicos o biológicos. Su aplicación depende de las características del suelo y del contaminante, de la eficacia esperada con cada tratamiento, de su viabilidad económica y del tiempo estimado para su desarrollo (Reddy et al., 1999).

Este objetivo se puede llevar a cabo por diferentes vías de actuación, reducir la cantidad de material contaminado, recuperar o retirar un componente que confiera al material sus propiedades peligrosas, o bien inmovilizarlo.

El desarrollo tecnológico en remediación ambiental se ha orientado hacia el diseño de procesos físicos, químicos, biológicos o combinaciones de ellos que tengan las siguientes características:

- Que transformen los compuestos tóxicos ambientales en sustancias menos peligrosas para el hombre ya sea porque: los destruya completamente, disminuya su toxicidad, disminuya su concentración en los medios que entran en contacto con las poblaciones humanas, los modifique químicamente y el cambio introducido disminuya la probabilidad de que se produzcan exposiciones efectivas.
- Los riesgos para la salud durante el proceso de limpieza deben de ser tolerables.
- Los riesgos remanentes, después de terminada la restauración, deben ser iguales o menores que los establecidos en las metas de restauración.
- Que la transformación se lleve a cabo en el sitio mismo donde se encuentran los tóxicos, de ser posible sin tener que desplazar, dentro del sitio, el medio contaminado (técnicas “in situ”).
- Que logren la disminución o eliminación del peligro para la salud en tiempos y costos razonables.

Existen diversas técnicas para la recuperación de suelos contaminados; estas las podemos agrupar en tres tipos de tecnologías que son:

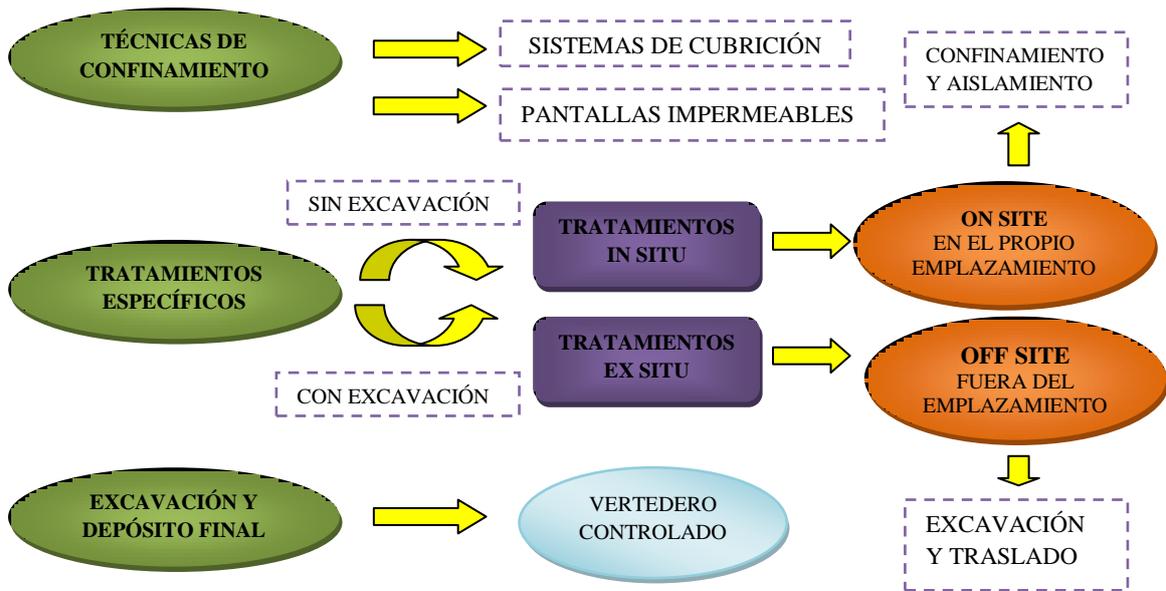


Figura 1. 5.- Clasificación de los distintos tratamientos para suelos contaminados.

1.4.1.- Tecnologías de tratamiento “in situ”.

Son las técnicas recomendadas por la EPA frente a las de excavación y transporte. Para un estudio completo y para que las técnicas de tratamiento in situ sean eficaces, es necesario una monitorización en continuo del emplazamiento objeto de estudio. Por lo tanto se hace necesario un control analítico del terreno contaminado antes de iniciar la actuación y una vez que esta haya terminado. En la tabla 1.2 se muestran las distintas técnicas que pueden ser utilizadas para el tratamiento de suelos contaminados mediante tecnologías “in situ”.

Tabla 1. 2.- Tecnologías de tratamiento “in situ”.

Tecnologías de tratamiento “in situ”
Extracción de vapores del suelo y aspersion de aire.
Enjuague del suelo in situ.
Barreras electrocinéticas.
Vitrificación.
Estabilización / solidificación (S/S).
Tratamientos biocorrectivos in situ.
Barreras permeables

El enfoque obvio a la hora de establecer la metodología a seguir es imitar lo que ocurre en la naturaleza, de esta forma se garantiza el menor impacto ambiental de acuerdo con las diferentes legislaciones.

La estabilización in situ es un proceso que se ha utilizado mundialmente para reducir la naturaleza peligrosa de un residuo (ASTM, 2006; Peng et al., 2009), transformando el residuo y sus constituyentes peligrosos en un bloque:

- ✓ Mejorar las características físicas y el manejo de los residuos.
- ✓ Para minimizar la velocidad de migración de los contaminantes al medioambiente.
- ✓ Para reducir el nivel de toxicidad.
- ✓ Otra ventaja, sobre todo en los suelos contaminados por metales pesados, ya que favorecen la estabilización de las formas cambiables (metales fijados a la materia orgánica o a óxidos de manganeso) y no sólo de los metales en disolución o fácilmente movilizables como en otros tratamientos.

La estabilización in situ está especialmente indicada para aquellos terrenos donde el peligro atañe a grandes extensiones de suelo. En muchos casos, el excavar, transportar y verter o incinerar los suelos con alto nivel de contaminación no será ni medioambientalmente correcto ni económicamente viable, debido principalmente a la contaminación atmosférica adicional causada por el equipo de excavación, camiones y la exposición de suelos contaminados enterrados a la atmósfera, lo que incrementa la volatilización de compuestos orgánicos.

Los agentes estabilizantes más comúnmente usados son: cemento, puzolanas, mezclas con cal y/o carbonatos y polímeros orgánicos termoestables (Peng et al., 2009). Para suelos contaminados los más utilizados son:

Cemento. El cemento que más comúnmente se utiliza es el cemento Portland, que constituye una mezcla de caliza y arcilla (u otro silicato). Los constituyentes principales son silicatos tri y dicálcicos. En la estabilización con cemento, los residuos se mezclan con el cemento, y en el caso de que el residuo no tenga agua suficiente, si fuese necesario, se añade a continuación agua para su hidratación. La hidratación del cemento origina una estructura cristalina, de aluminosilicato cálcico. Como resultado

de esta mezcla se produce un aumento del pH (>10) con lo que los metales son retenidos como hidróxidos insolubles o carbonatos en la estructura endurecido.

Las ventajas que presenta la utilización del cemento como agente estabilizante, es que la tecnología del manejo, mezcla, fraguado y endurecimiento es bien conocida. Por otro lado al ser utilizado ampliamente el cemento en el campo de la construcción, el coste del material es relativamente bajo y el equipo y personal están fácilmente disponibles.

Puzolanas. Las puzolanas son un material que reacciona con la cal en presencia de agua para producir un material de cementación. La reacción de material alumino-silíceo, cal y agua da lugar a la formación de un producto del tipo del hormigón denominado hormigón puzolánico. Entre los materiales puzolánicos se encuentran las cenizas volantes (las más común), escorias de incineración y polvo de hornos de cemento. Las estructuras puzolánicas resultantes se denominan alumino-silicatos amorfos. Al igual que en el caso anterior las ventajas y el efecto sobre el pH en suelos contaminados son similares, poseyendo una ventaja adicional y es que el carbono no calcinado de las cenizas volantes pueden adsorber compuestos orgánicos por lo que puede ser también beneficioso en la estabilización de metales y compuestos orgánicos.

Mezclas de cal y/o carbonatos. Estas mezclas cuya composición es variable, al reaccionar con los metales presentes pueden dar lugar a una subida del pH como en los casos anteriores. Así mismo el tratamiento, manejo y preparación de estas mezclas son mucho más sencillos y económicos que en el caso del cemento y las puzolanas.

Las problemática común que refleja los procesos de estabilización descritos para suelos contaminados por metales pesados son:

El volumen de adición es muy variable (del 2% al 30% en el caso de cemento Portland y puzolanas hasta un 50% o más para mezclas con cal o carbonatos) y difícil de establecer a priori ya que va a depender del tipo de suelo.

Se desconocen las posibles reacciones geoquímicas que se pueden producir bajo las condiciones ambientales de la zona a tratar, a largo plazo, por lo que si el tratamiento in situ induce su efecto a través de un cambio de pH, dando lugar a una mayor precipitación o adsorción, entonces una reacidificación del suelo podría aumentar de nuevo la biodisponibilidad de los metales y su toxicidad (Kabata-Pendias, 2001). Sin embargo, si las enmiendas promueven el secuestro de metales en formas no lábiles en

suelo, atrapados en las estructuras de las arcillas o complejados por enlaces covalentes, entonces la inmovilización de los metales puede ser mucho más duradera (Adriano et al., 2001).

Muchas de estas técnicas de recuperación de suelos contaminados, son aplicables en general a zonas mineras pero hay que tener en cuenta su problemática particular:

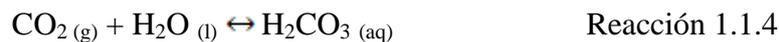
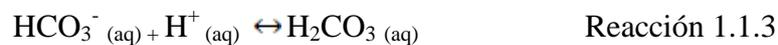
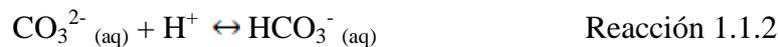
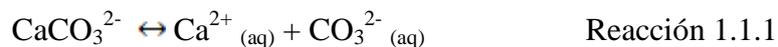
1. Generalmente son zonas abandonadas.
2. Abarcan grandes superficies que afectan a la población y a la agricultura.
3. Limitan e interaccionan con ecosistemas, a veces muy frágiles, como son Rio Tinto, Mar Mediterráneo, Mar Menor, Parque de Doñana, etc.

1.4.1.1.- Tecnologías basadas en el uso de carbonatos.

El mineral carbonatado más usado es la calcita (CaCO_3) $K_{ps} = 10^{-8.48}$, que se disuelve mucho más rápidamente que dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) $K_{ps} = 10^{-17}$.

En Europa y los EEUU, el uso de calcita ha sido ampliamente utilizado en sistemas de tratamiento para la corrección de drenajes ácidos de mina (AMD), mediante la construcción de “drenajes anóxicos de caliza” (Ulrich, 1999).

La disolución de los carbonatos en condiciones ácidas da lugar a concentraciones altas de bicarbonatos, según la reacción 1.1.



Reacción 1.1.- Disolución de Carbonatos en medio ácido.

Como se puede ver en la reacción 1.1.4, la solubilidad de los carbonatos están relacionados directamente por la presión parcial del CO_2 disuelto (Butler, 1991). Normalmente, ambientes anóxicos contienen elevadas presiones parciales ($10^{-3.5}$ atm en condiciones abiertas a 10^{-1} atm en condiciones de soterramiento) de CO_2 (debido en

gran medida a la descomposición de la materia orgánica u otras reacciones en anaerobiosis) con lo que se favorece la correspondiente disolución de los carbonatos (Veiga del Baño, 2011).

A niveles atmosféricos, las bajas presiones parciales del CO₂ limitan la disolución de carbonato de calcio, de forma que solamente pueden ser disueltos 60-75 mg/L de alcalinidad, sin embargo en las condiciones anóxicas puede llegar entre 200-400 mg·l⁻¹. Otra ventaja del uso de las tecnologías basadas en los carbonatos, es sin duda la capacidad tampón del CO₃²⁻/HCO₃⁻ (tal y como viene expresado por la reacción 1.1), puesto que los impactos dañinos por acidez empiezan a ser notables una vez que el pH cae por debajo de 5 unidades de pH (Younger, 1997) el efecto amortiguador de los carbonatos puede ser muy importante, para evitar rebasar esta frontera de pH.

Filler calizo

El término filler está asociado al desarrollo de la tecnología de la fabricación del cemento y de los hormigones. Entendemos como filler a materiales inorgánicos minerales, naturales o artificiales, especialmente seleccionados que, mediante una adecuada preparación en función de su granulometría, mejoran las propiedades físicas del cemento. Dentro de ellos el filler Calizo es el material inorgánico constituido principalmente por carbonato de calcio (CaCO₃).

El filler calizo constituye una de las principales adiciones minerales del cemento tal y como figura en la normativa NTP 334.090:2001.

Aprovechando estas propiedades del filler ampliamente estudiadas sobre el cemento en la normativa descrita, así como los fenómenos de disolución generales y de precipitación debido al pH, por la facilidad de acceso de la tecnología de mezclado y utilización de las mezclas de carbonatos, así como el uso de residuos calizos para abaratar el costo y promover la reutilización de residuos, en esta trabajo se ha optado por el tratamiento de estabilización/precipitación mediante mezclas con filler calizo, procedentes de residuos industriales e intentando resolver el valor óptimo de la mezcla y las reacciones que pueden tener a largo plazo.

1.4.3.- Tecnosoles.

Los Tecnosoles son un nuevo Grupo de Referencia de Suelos, de la Base Referencial Mundial del Recurso Suelo (IUSS Trabajo Group WRB, 2006) que combina suelos cuyas propiedades y pedogénesis están dominados por su origen técnico e incluyen, entre otros, los suelos derivados de desechos originados de las actividades humanas, como son los residuos mineros (Camps et al., 2008).

Estos suelos, producidos a partir de la mezcla de residuos deben cumplir las principales funciones del suelo, tal como se define por la (CE, 2006a). Están diseñados para ser utilizados en situaciones de deterioro precedente, difícilmente reversible a escala humana y fuera de áreas consideradas de protección natural. Para conseguir un adecuado funcionamiento de estos suelos artificiales, han de conocerse las condiciones del medio inicial así como las características de los materiales residuales utilizados y su evolución en el tiempo (Vittori et al., 2014).

Los Tecnosoles derivados de residuos sustituyen de modo más eficiente a otras alternativas tradicionales de gestión de residuos: vertido incontrolado, vertido controlado, procesos de inactivación o incineración, valorización y recuperación de materiales útiles (Camps et al., 2008)

El uso de enmendantes para reducir los problemas asociados a los suelos de minas se han llevado a cabo en los últimos años. Los efectos sobre las propiedades del suelos utilizando diferentes enmiendas como pueden ser los residuos orgánicos son los más desarrollados, entre los más comunes se encuentran, los lodos de aguas residuales (Wang et al., 2008, Egiarte et al., 2009), compost de residuos agrícolas (Clemente et al., 2010), residuos de fabricas de papel (Calace et al., 2005). La eficacia de estos residuos ha sido cuestionada debido a que algunos contienen metales pesados que agravan la degradación de los suelos.

Un ejemplo son las minas de cobre de Touro (Galicia, España), éstas fueron tratadas con Tecnosoles hechos a base de residuos orgánicos, que incluyen residuos de mejillones, fragmentos de maderas, lodos de aguas residuales y cenizas de fábricas de papel. Observaron que se produjo un aumento del pH y carbono orgánico del suelo, pero que añadió Ni, Pb y Zn, por lo que recomiendan comprobar primero la contaminación de los residuos antes de su utilización, y ver si son realmente favorables para restaurar suelos de minas degradados (Asensio et al., 2013).

Además de los residuos orgánicos, algunos investigadores han optado por la utilización de otros enmendantes como, minerales de arcillas (Sun et al., 2013), compuestos alcalinos (Singh et al., 2008), piedra caliza (Burgos et al., 2010).

Concretamente Tsoleva et al., (2014), llevan a cabo la recuperación de tres minas en Bulgaria, dos de carbón y una de cobre, para esta última utiliza una recuperación química con hidróxido de calcio y una cubierta vegetal con estiércol. Para la recuperación biológica utiliza una plantación de acacias y abedul. Obtiene buenos resultados en la retención de metales pesados.

Entre los autores que trabajan con residuos de caliza o material con carbonato cálcico se encuentran, Melgar-Ramirez et al, (2012) utiliza lodos de mármol material inorgánico y compost como material orgánico, Wang et al., (2014) y Lee et al., (2009).

Entre las labores llevadas a cabo por el grupo de investigación de contaminación de suelos (E0848), de la Universidad de Murcia, junto al Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, y TRAGSA, a través del “Proyecto Piloto de Recuperación de la Bahía de Portman” (Martínez y Pérez, 2008b), fue la recuperación de dos parcelas, mediante la fabricación de un Tecnosol, en función del uso del suelo. En el esquema siguiente (Figura 1.6) se muestra un corte vertical de las capas de tratamiento que sobre el sedimento contaminado se depositaron.



Figura 1. 6.- Diferentes capas de tratamiento del Tecnosol piloto.

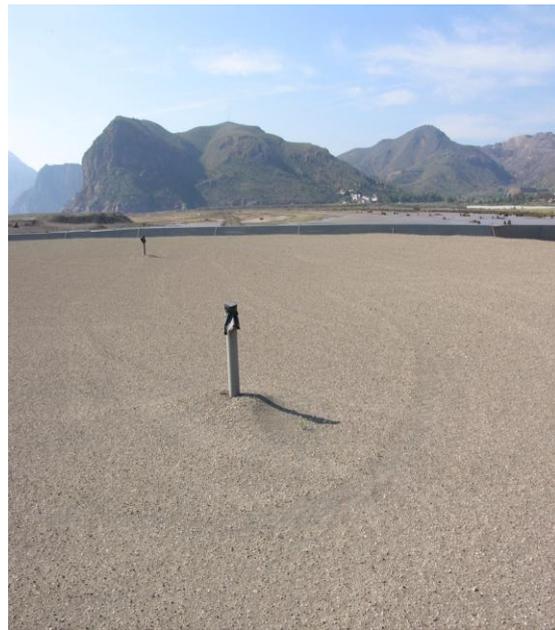


Figura 1. 7.- Vista aérea de la Bahía con las parcelas recuperadas y monitorizadas.

Los resultados obtenidos hasta la fecha son muy satisfactorios, retención total de metales pesados y crecimiento de las plantas autóctonas de la zona, entre otros.

1.5.- EVALUACIÓN DE RIESGOS.

La existencia de sustancias contaminantes (ETPs) en un suelo no implica que se encuentre contaminado, ya que para ello debe cumplir con los requisitos incluidos en la definición de suelo contaminado recogida en la legislación española:

Según dicha legislación, la gestión de los suelos contaminados está basada en el cálculo/ estimación del riesgo que suponen para la salud y para los ecosistemas, por lo que es imprescindible llevar a cabo una rigurosa caracterización y evaluación del riesgo según los usos a que se encuentre dedicado cada suelo. Todo ello requiere por una parte utilizar procedimientos de evaluación adecuados y reconocidos por organizaciones como la OCDE (Organización para la cooperación y el desarrollo económicos), EPA (Agencia de Protección ambiental), etc... y por otra, que estén adaptados a las condiciones ambientales en donde se desarrolla el problema.

En el marco de la investigación de un suelo contaminado el Análisis de Riesgos constituye un proceso de identificación, medida y comparación de diversos parámetros

mediante el cual se identifican y evalúan los riesgos potenciales y reales que la presencia de este suelo puede suponer para los objetos protegidos (Suter, 2007).

La Academia Nacional de Ciencias de EE.UU (NRC, 1983, 2009) define la evaluación de riesgos como el proceso de estimación de la probabilidad de la ocurrencia de un evento y la magnitud probable de los efectos adversos producidos sobre la salud humana expuesta a los peligros ambientales (Paustenbach, 2002).

El objetivo de la evaluación de riesgos ambientales es calcular la probabilidad de que haya efectos ecológicos adversos como resultado de la exposición de los organismos a la contaminación tanto natural como antropogénica. (U.S. Environmental Protection Agency, 1992).

El objetivo del análisis de riesgos es el de proporcionar, a partir de la estimación cuantitativa o cualitativa de los riesgos que la presencia de un suelo contaminado comporta a los objetos protegidos, la información y útiles necesarios para la evaluación de la probabilidad de los efectos identificados, en base a criterios tanto sociales (niveles de protección admitidos o exigidos) como económicos y tecnológicos. Dicho proceso de evaluación ha de servir de base para la toma de decisiones sobre la aceptabilidad del riesgo (IHOBE, 2008).

La cuantificación requiere, idealmente, el establecimiento de las relaciones dosis-efecto y dosis-respuesta en los individuos y poblaciones objetivo. Si después de una evaluación de riesgos (Figura 1.8) se llega a la conclusión de que todavía existe un riesgo inherente importante que no se puede reducir más, pasamos al área de gestión del riesgo, donde la decisión de proceder o no depende de una combinación de factores económicos, sociales y políticos.

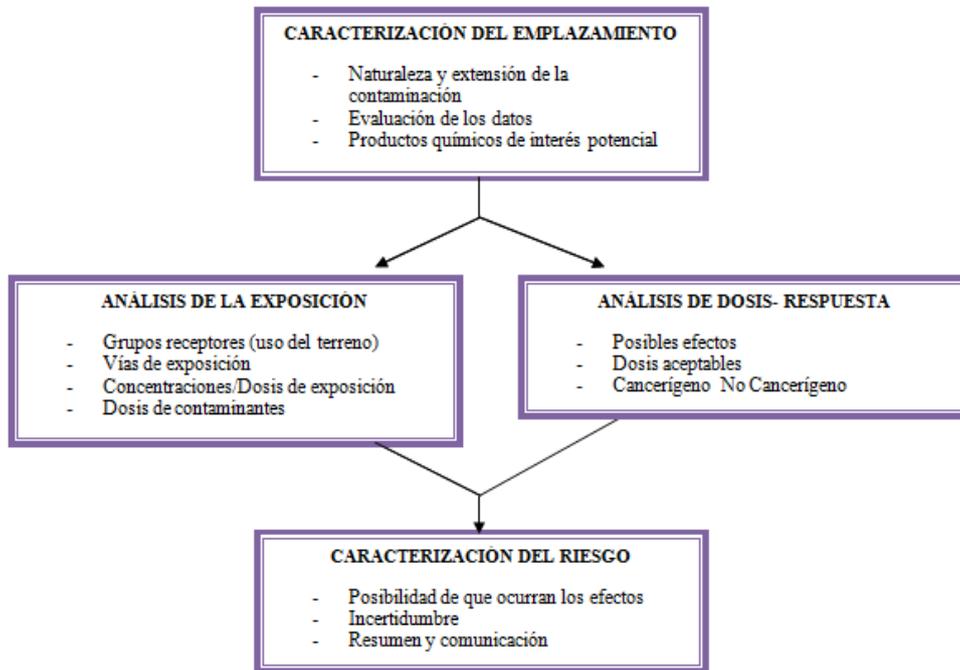


Figura 1. 8.- Evaluación del riesgo.

1.5.1.- Protocolo general para el análisis de riesgos.

El protocolo general para un buen análisis de riesgos está formado por:

Tabla 1. 3.- Protocolo general de un análisis de riesgos (Kaifer et al., 2004).

Protocolo general para el análisis de riesgos
Elaboración del modelo conceptual.
Análisis de la toxicidad.
Análisis de la exposición.
Caracterización del riesgo.
Análisis de incertidumbres.
Conclusiones.

Desde un punto de vista general, los aspectos que todo análisis de riesgos debe permitir evaluar son los siguientes (Figura 1.9):

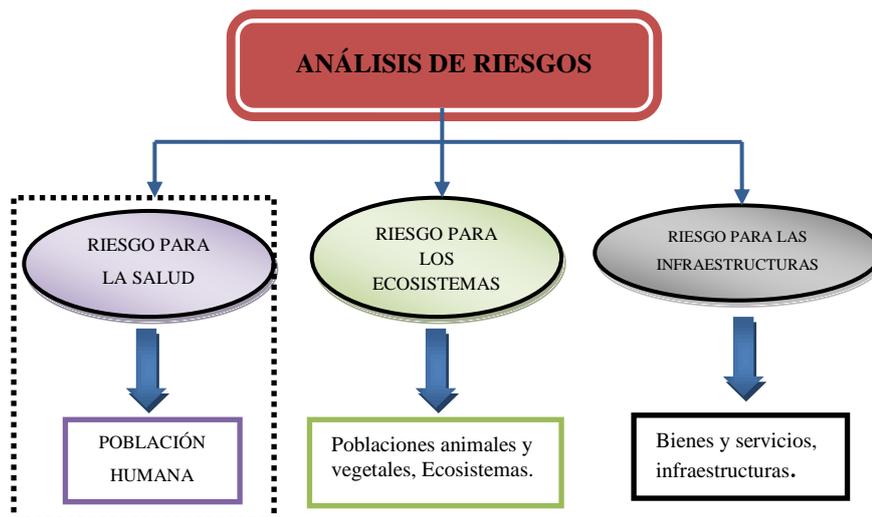


Figura 1. 9.- Análisis de riesgos general.

Toda evaluación de riesgos responde al esquema tradicional de análisis de los elementos constitutivos del riesgo (Kaifer et al., 2004): causa (foco), rutas de exposición y receptores. Para que pueda hablarse de existencia de riesgos, es preciso que se den simultáneamente los tres elementos anteriores:

- **Foco:** causa original de la contaminación del suelo referida a una instalación o actividad localizada.
- **Rutas de exposición:** relacionan el foco de la contaminación con los receptores finales de aquélla. Una ruta de exposición se compone, en general, de los elementos siguientes: foco, contaminante, medio, mecanismos de migración, vía de exposición y receptor.
- **Receptores:** individuos representativos de grupos de población expuestos a la contaminación procedente del foco a través de una o más rutas de exposición.

MODELO CONCEPTUAL

El modelo conceptual (Figura 1.10) debe explicitar claramente las relaciones entre sus elementos, para lo cual se aconseja incluir un esquema gráfico que los represente. Es importante poner de manifiesto las hipótesis de partida, así como las limitaciones e incertidumbres asumidas, con una valoración preliminar de las mismas. A este respecto la clave no es la cuantificación sino la identificación de las variables e hipótesis que contribuyen mayoritariamente a las incertidumbres (Kaifer et al., 2004).

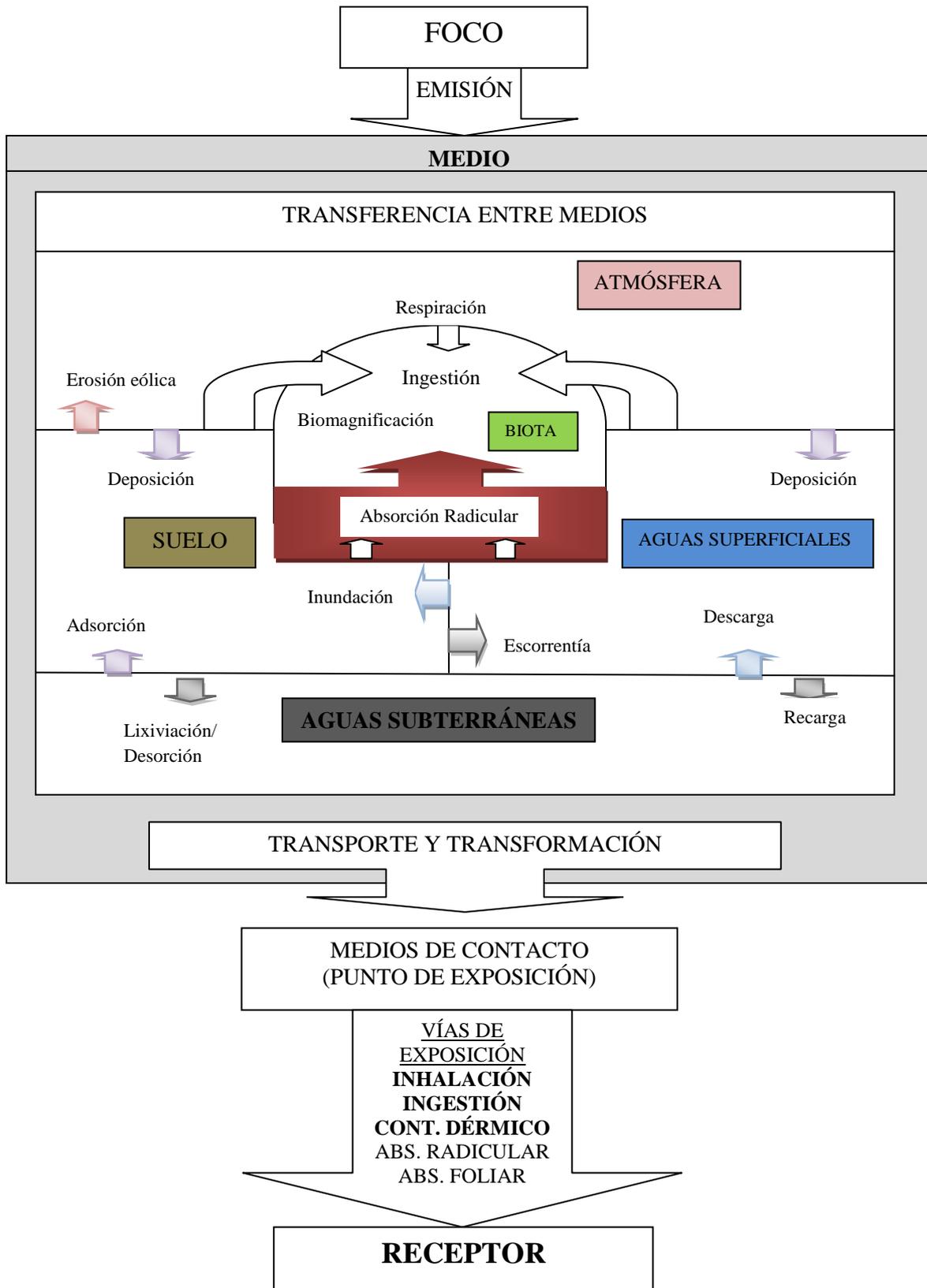


Figura 1. 10.- Esquema genérico del modelo conceptual (Adaptado de Kaifer et al., 2004).

1.5.2.- Etapas del análisis de riesgos.

Un buen análisis de riesgos cumple con estas cuatro etapas (NCR, 1983; US.EPA, 1989):

Tabla 1. 4.-Etapas del análisis de riesgos.

PRINCIPALES ETAPAS DEL ANALISIS DE RIESGOS
1. Identificación del peligro.
2. Relación entre dosis (concentración)-respuesta (efecto).
3. Evaluación de la exposición.
4. Caracterización del riesgo.

A continuación daremos un resumen general de cada una de las etapas. Cabe destacar que este esquema será el esqueleto fundamental sobre el que se apoya esta tesis.

1.5.2.1.- Identificación de peligros.

La primera etapa de una evaluación de riesgos consiste en la identificación de las sustancias o procesos que pueden provocar un efecto adverso en la población potencialmente expuesta, es decir, se establecen las propiedades toxicológicas inherentes de cada sustancia, esto es, la habilidad intrínseca de cada sustancia química para causar efectos adversos. Por ejemplo; la sustancia química puede ser hepatotóxica, mutágena, carcinógena, teratógena, alergénica, etc., para cada una de las posibles vías de exposición: oral (por ingestión), dérmica (por absorción a través de la piel) y por inhalación.

La clasificación de los productos como genotóxico y carcinógeno en seres humanos tiene repercusiones importantes en cuanto al planteamiento seguido más tarde en la caracterización del riesgo y la posterior gestión de las políticas de riesgos llevadas a cabo (U.S.EPA, 2009).

La identificación de un compuesto químico como carcinógeno humano es más concluyente si se tienen pruebas directas en seres humanos. El largo periodo de desarrollar tumores clínicamente diagnosticables está latente, sin embargo, es una de las

limitaciones de los estudios epidemiológicos, que principalmente sufren de confusión y falta de información precisa de la exposición, además de los elevados costes implicados en la realización de dichos estudios.

Para la mayoría de productos químicos, los datos epidemiológicos no están disponibles y son necesarios los datos de bioensayos de carcinogénesis en animales para complementar la evidencia en humanos ó son la única fuente de información sobre el potencial carcinogénico de una sustancia química. Las especies más comunes que se utilizan en los estudios de carcinogénesis son la rata y el ratón, aunque existen datos de otras especies, y como ocurre en todos los aspectos de la toxicología los datos de diferentes especies pueden no ser similares (U.S. EPA, 2009).

Las poblaciones humanas afectadas pueden ser divididas en tres grupos (Tabla 1.5) de acuerdo con algunas características de dichas poblaciones y según las vías de exposición previsible para ellas:

Tabla 1. 5.- Posibles poblaciones humanas expuestas.

Poblaciones humanas expuestas
<ul style="list-style-type: none">● <u>Trabajadores (ocupacionalmente expuestos)</u><ul style="list-style-type: none">○ exposición prevista durante la semana de trabajo: ¿ocho horas diarias, cinco días por semana?○ vías de exposición: normalmente solo por inhalación y dérmica.● <u>Consumidores (expuestos a productos de consumo minorista)</u><ul style="list-style-type: none">○ exposición intermitente; necesita ser estimada○ exposiciones que no se pueden controlar bien○ vías de exposición: oral, por inhalación y/o dérmica.● <u>Población humana expuesta indirectamente a través del ambiente</u><ul style="list-style-type: none">○ exposición durante las 24 horas del día, los 365 días del año○ incluye grupos débiles y enfermos; por ejemplo, niños y ancianos○ vías de exposición: oral, por inhalación y/o dérmica.

Cualquier proceso que implique la manipulación de tales sustancias puede ser peligroso debido a su ingestión, principalmente por inhalación a través del tracto

respiratorio o mediante la vía dérmica. Por lo general, el ingreso de sustancias por ingestión puede ser una vía significativa de ingreso para el público en general.

La estimación de la fuente y la distribución espacial de los contaminantes es crucial para la cuantificación del nivel de riesgos ambientales (He et al., 2008). Sin embargo, debido a los costes elevados y a las limitaciones de tiempo, la precisión de los análisis directos de los datos in situ en investigación es a menudo dudosa y las observaciones contienen una considerable incertidumbre (Lee et al., 2007). Existen métodos geoestadísticos de interpolación espacial que proporcionan evaluaciones de lugares no muestreados, que nos ofrecen una oportunidad de mejorar la exactitud de la estimación de la distribución espacial de los contaminantes a un coste más asequible (Zhang et al., 2009).

Existe lo que se conoce como método de red de triángulos irregulares, (TIM) es un popular modelo tridimensional (3D) para la representación de superficie de los modelos de sistemas de información geográficos (SIG), que tiene una estructura de datos simple y puede utilizar un hardware de gráficos común (Chai et al., 2010). Por lo tanto combinando los métodos geoestadísticos con el modelo TIN se puede ofrecer un mejor enfoque para representar la distribución espacial de los patrones y posibles impactos en humanos de las sustancias potencialmente peligrosos de los suelos.

1.5.2.2.- Determinación de la relación dosis (concentración)-respuesta (efecto).

Una vez identificado el peligro, es necesario cuantificarlo; es decir, determinar en qué concentración la sustancia podrá tener un efecto adverso o tóxico. Los efectos toxicológicos resultan difíciles de determinar, particularmente en el ser humano, pues, por razones obvias, los datos son más limitados. También es necesario considerar los efectos de la duración y la frecuencia de la exposición.

La caracterización del peligro consiste en la comprensión, de cómo influye la dosis de la exposición a una sustancia química en la probabilidad, magnitud ó efecto de la gravedad. También incluye profundizar en el conocimiento de la cinética de la sustancia, tener una visión de los mecanismos/modos de acción, que servirán de base para la evaluación final del riesgo para el ser humano y así poder obtener los Valores y Criterios de la Salud (HCV's) aplicables a la población humana (U.S. EPA, 2009).

Las investigaciones sobre caracterización del peligro generalmente permiten construir las curvas dosis-respuesta (o exposición-respuesta) para los efectos tóxicos. Un ejemplo de curva dosis-respuesta con efecto de umbral se observa en la figura 1.11. Sin embargo, con los datos de sólo tres dosis (una situación bastante común), además de la dosis cero o grupo control “A” en la figura, no es posible conocer con total confianza el efecto adverso de la dosis-respuesta real. Esto es, por ejemplo, es posible que la curva real sea sigmoideal entre la dosis media “C” y la dosis alta “D”, especialmente si la dosis D causó un alto nivel de respuesta.

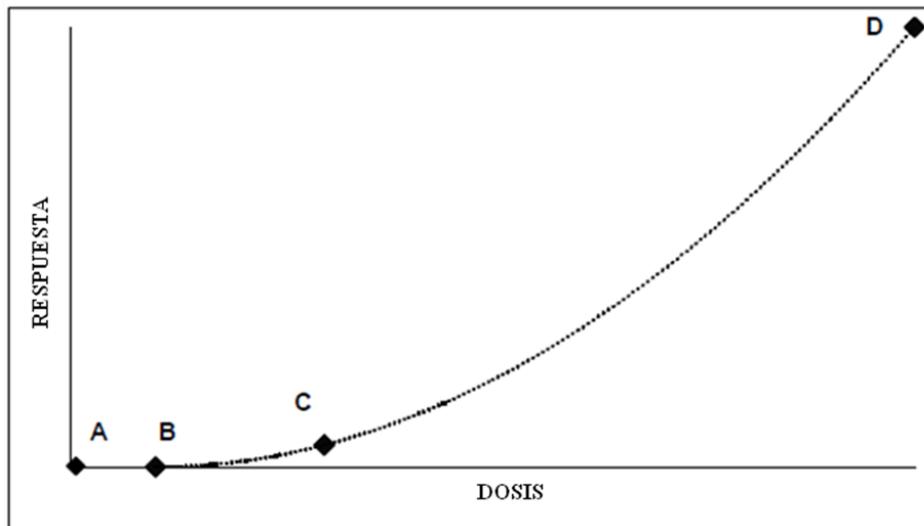


Figura 1. 11.- Datos típicos dosis- respuesta (Environment Agency, 2009).

La suposición fundamental que forma la base de la evaluación de riesgos toxicológicos es que la respuesta sólo puede aumentar o permanecer igual al aumentar la dosis y viceversa (es decir, la curva dosis-respuesta es monótona). Por lo tanto en esta figura 1.11 se supone que cualquier dosis entre A y B es tan baja que la respuesta sería cero.

Los estudios de laboratorio de ecotoxicología dan información detallada sobre la toxicidad relativa de diferentes elementos traza. Las curvas dosis- respuesta pueden ser construidas cuando se utiliza un rango de dosis aplicadas (Speir et al., 1995). Los datos de toxicidad detallados pueden ser obtenidos a partir de estudios de laboratorio y ser una base atractiva para el establecimiento de límites de metales en suelos. Por ejemplo, los valores de intervención holandeses usados en conexión con la recuperación de suelos contaminados (Van Berg et al., 1993) se basa parcialmente en la toxicidad de los metales en las poblaciones microbianas del suelo..

La validación de un evaluación de riesgos ambientales se complica por el hecho de que los efectos de la población, que son los efectos que generalmente se usan para desarrollar un valor de dosis tolerable, no se observan a menudo, incluso cuando la evaluación del riesgo ambiental predice un riesgo significativo (Ollson et al., 2009). Otra manera de determinar si la exposición a un elementos traza potencialmente peligroso está causando una respuesta en el receptor es mediante la medición de biomarcadores. Los biomarcadores son cambios cuantificables en estados bioquímicos, fisiológicos o de comportamiento dentro de las células, tejidos o individuos enteros como resultado de la exposición a factores de estrés antropogénicos (Timbrell, 2002; Suter, 2007). Los biomarcadores pueden ser medidos para revelar si los organismos han sido expuestos a sustancias potencialmente tóxicas, y para indicar la magnitud de la respuesta del organismo a la exposición (Saunders et al. 2011).

UMBRAL DE TOXICIDAD

El esquema anterior (Figura 1.11) es un ejemplo de toxicidad con umbral. Es decir, que una dosis distinta de cero puede provocar un efecto adverso antes de llegar al umbral biológico, es decir a cualquier nivel. Cuando se evalúa una variable que muestra un umbral, la dosis más alta a la que no se observaron efectos adversos en el estudio de toxicidad se le denomina **nivel sin efecto adverso observado (NOAEL)**. La siguiente dosis por encima del NOAEL, es decir, la dosis mínima con la que se encontraron efectos adversos en el estudio de toxicidad se le denomina **nivel más bajo con efecto adverso observado (LOAEL)**. Si observamos la Figura 1.11 diremos que la dosis B sería el NOAEL y la dosis C sería el LOAEL.

El NOAEL para el **efecto adverso crítico**, conocido como **NOAEL crítico** (o si no se ha identificado el NOAEL, el LOAEL crítico), es el valor (a menudo denominado punto de partida) que se utiliza comúnmente para la elaboración de los HCVs y/o caracterización del riesgo. El efecto adverso crítico será a menudo el criterio de valoración más sensible, es decir, que no produjo efecto en el nivel más bajo, pero quizás otro efecto más pertinente o grave a veces puede ser juzgado como el más importante para la salud humana.

Dependiendo de la cantidad y calidad de los datos de toxicidad para un efecto adverso, además del NOAEL y LOAEL – que están restringidos a las dosis utilizadas en los estudios de toxicidad – también puede ser posible obtener un modelo matemático de

las curva dosis-respuesta para estimar la llamada **dosis de referencia (BMD)** que causa un cambio predeterminado en la respuesta (normalmente 5 o 10%). Es comúnmente denominado en estadística, limite de confianza 95% para el BMD, denominado **BMDL**, que luego se utiliza en la evaluación del riesgo (Ver figura 1.12).

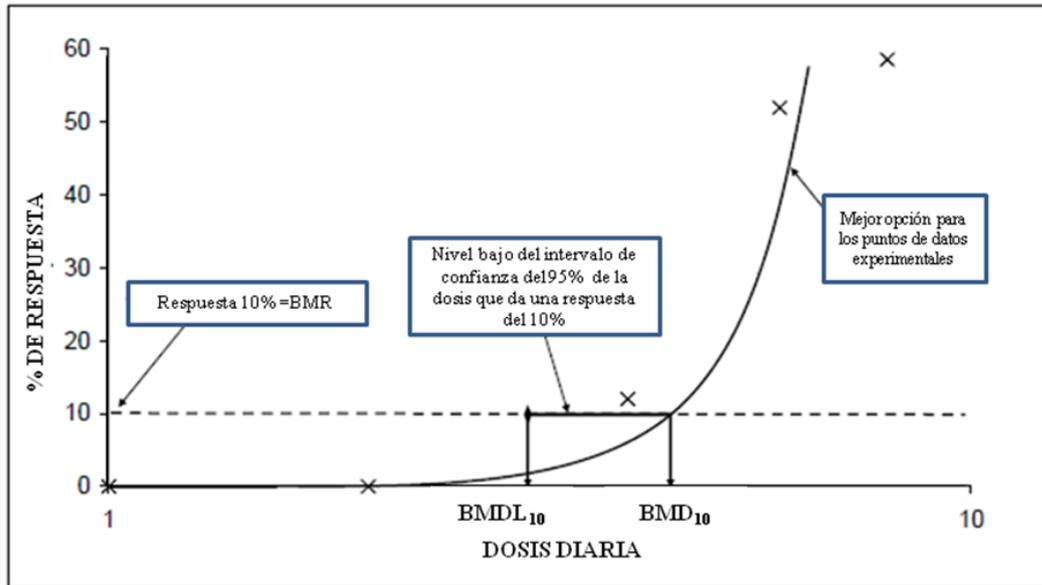


Figura 1. 12.- Dosis de referencia (Modificado de Environment Agency, 2009)

La dosis de referencia (BMD), fue propuesta por primera vez por Crump, (1984) es la dosis que produce un cambio predeterminado en la tasa de respuesta de un efecto adverso (la llamada respuesta de referencia (BMR)) en comparación con el nivel de fondo.

Los métodos BMD han sido principalmente aplicados en datos con animales, pero también se pueden usar en hallazgos epidemiológicos (Budtz-Jorgensen et al., 2001).

Por estas razones, generalmente es fundamental adoptar un enfoque toxicológico que incluya la experimentación animal. Éste presenta varias ventajas obvias, pero posee la gran incertidumbre que supone la extrapolación de los resultados de una especie a otra. En la planificación del programa es necesario decidir si los estudios deben realizarse con exposiciones agudas (de corto plazo), subcrónicas (de mediano plazo) o crónicas (de largo plazo), así como las vías de exposición.

La relación estructura-actividad (SAR: *structure-activity relationship*) es un método de estimación desarrollado y usado para predecir algunos efectos o propiedades de las sustancias químicas a partir de sus estructuras. En lo que concierne a la

evaluación de riesgos en seres humanos, ésta es una técnica todavía imperfecta que se encuentra en etapa de desarrollo. Como enfoque, es particularmente útil para sustancias nuevas, para las que se cuenta con datos aún limitados sobre seres humanos o animales y que están estructuralmente relacionadas con otras de propiedades toxicológicas conocidas. Esta técnica se utiliza ampliamente en la industria farmacéutica y está siendo adoptada cada vez más por la comunidad de la evaluación de riesgos (Benigni y Passerini, 2002; Cronin et al, 2003; Jaworska et al, 2003).

VALORES LÍMITE Y CRITERIOS PARA LA SALUD

Uno de los primeros intentos de evaluación de criterios cuantitativos para juzgar la aceptabilidad de los niveles medidos de exposición fue el desarrollo de los **valores umbral límite (TLV: *threshold limit values*)** en los años cuarenta por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). El TLV se define como la concentración de una sustancia en el aire a la que la mayoría de los trabajadores puede estar expuesta diariamente sin efecto adverso (es decir, el umbral entre las concentraciones seguras y peligrosas). La ACGIH estableció los valores (que se revisan anualmente) y son concentraciones ponderadas para una jornada de trabajo de 7 u 8 horas y una semana laboral de 40 horas. Estos TLV se basan exclusivamente en consideraciones de salud y tienen la categoría de límites recomendados (no son obligatorios mientras no sean adoptados por un organismo regulador).

Este concepto se ha desarrollado de forma constante y en la actualidad está presente en las legislaciones de los países más desarrollados. En Estados Unidos existe el sistema de **límites de exposición permisible (PEL: *permissible exposure limits*)** del National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)/ Occupational Safety and Health Administration (OSHA), originalmente basado en los TLV de la ACGIH. La OSHA se encarga de promulgar y hacer cumplir estos límites.

En Alemania, existen los ***Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK)***, valores de la concentración máxima en el lugar de trabajo) y ***Technische Richtkonzentrationen (TRK)***, límites de exposición técnica), y en los Países Bajos, la ***Nationale MAC-lijst (Maximale Aanvaarde Concentratie)***. El Reino Unido tiene un sistema de **estándares de exposición ocupacional (OES: *occupational exposure standards*)** y de **límites de exposición máxima (MEL: *maximum exposure limits*)**,

mientras que la Unión Europea está desarrollando un sistema de límites de exposición ocupacional (OEL) que se aplicará en todos los países que la integren.

Se han desarrollado esquemas más estructurados para determinar los límites en situaciones no ocupacionales; la mayoría ha aplicado factores de incertidumbre al NOAEL apropiado más bajo para derivar la **ingestión diaria tolerable (IDT)** en los seres humanos, definida como **el cálculo de la ingestión diaria de una sustancia durante una vida sin que exista riesgo significativo para la salud**. Por lo general, se expresa en mg/persona. día y supone un peso corporal de 70 kg.

La Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU utiliza la misma metodología que la OMS, pero ha adoptado el término **dosis de referencia (RfD)** en lugar de IDT, pero con una definición muy similar. La EPA define la RfD como una estimación de la exposición oral diaria de la población humana sin que exista un riesgo apreciable de efectos nocivos durante toda la vida (Environmet Agency, 2009). También define la **concentración de referencia (RfC)**, es equivalente a la RfD, pero basada en la inhalación y está definida como una concentración en aire. Sin embargo, ambas están basadas en efectos no cancerígenos.

1.5.2.3.- Evaluación de la exposición.

No importan los riesgos que presenta un producto si no hay exposición, si no hay exposición, no hay riesgo. Además, la evaluación y cuantificación del riesgo es importante para la caracterización del peligro cuando consideramos que existe un riesgo (Environmental Agency, 2009).

El objetivo de la evaluación es obtener un cálculo realista de la exposición humana total, expresada en función de la dosis por unidad de peso y tiempo, por ejemplo, mg/kg.día.

La exposición de una población humana se puede llevar a cabo por tres rutas: oral (ingestión), inhalación y dérmica. La absorción de una sustancia a través de la piel se denomina absorción cutánea, a través de los pulmones se define como absorción pulmonar.

Además, es probable que el grado de complejidad de una evaluación de la exposición dependa de la toxicidad del producto químico. Por lo tanto, una sustancia que muestra baja toxicidad puede requerir solo un cálculo cualitativo o, como máximo,

un cálculo semicuantitativo de la exposición, pero este caso es menos probable cuando se sospecha que el compuesto puede ser de toxicidad más alta.

Tipos de exposición

Como vimos anteriormente (Tabla 1.5), los tipos de exposición serían:

- Exposición en el lugar de trabajo (exposición ocupacional).
- Exposición a través del uso de productos de consumo (exposición de los consumidores).
- Exposición indirecta a través del ambiente.

La exposición indirecta a través del ambiente puede ser particularmente compleja. Además de las exposiciones directas al aire, el suelo y el agua, puede haber exposiciones indirectas a través de la contaminación de la cadena alimentaria. En algunos casos, habrá contribuciones de los tres tipos de exposición al valor general de la exposición considerada en la caracterización de riesgos.

Cuando se lleva a cabo una evaluación, se deben considerar las medidas de reducción o de control de riesgos puestas en práctica. Por lo general, la exposición evaluada es una **exposición externa**; es decir, la cantidad ingerida, en contacto con la piel, inhalada o la concentración en la atmósfera. Cuando se concluye que este nivel es “relevante”, puede ser necesario determinar la **exposición interna**; es decir, la cantidad que ingresa a los tejidos del cuerpo o su **biodisponibilidad**.

1.5.2.4.- Caracterización del riesgo.

En la evaluación de riesgos para la salud de los seres humanos, el procedimiento normal consiste en comparar los niveles de exposición a los cuales está expuesta o puede estar expuesta una población con los niveles a los cuales no se espera que ocurran efectos tóxicos.

Por lo general, esto se hace a través de la comparación del nivel de exposición, obtenido de una evaluación de la exposición, con el nivel de efecto adverso no observable (NOAEL), obtenido de la evaluación de la dosis (concentración)- respuesta (efecto) o con otro límite derivado, como RfD. Cuando no se ha podido obtener el

NOAEL, éste puede ser sustituido por el nivel mínimo de efecto adverso observable (LOAEL).

Generalmente, no se dispone de valores del NOAEL ni del LOAEL para las sustancias que se considera carentes de umbral de efectos adversos, incluidas las sustancias genotóxicas y las no corrosivas para la piel, las irritantes de los ojos o las sensibilizadoras de la piel.

En esta etapa del análisis de riesgos tiene lugar la cuantificación y evaluación de los niveles de riesgo a los que están sometidos los receptores. A tal efecto, se integran los resultados de las fases anteriores para calcular los valores de los índices de riesgo oportunos y se comparan éstos con los criterios de evaluación establecidos para el caso.

Aunque la formulación concreta de los índices de riesgo depende de varios factores (receptores humanos o ecológicos, tipos de efectos de los contaminantes, parámetros de evaluación y medida adoptados en el análisis de riesgos para los ecosistemas, etc.), todos ellos se derivan a partir de la exposición a la que se estima están sometidos los receptores (expresada como dosis o como concentraciones en el medio) y las referencias toxicológicas adecuadas, que reflejan los posibles efectos de la contaminación en dichos receptores.

Para valorar los niveles de riesgo que representan los índices calculados, deben establecerse previamente los criterios de aceptabilidad del riesgo, es decir, aquellos rangos dentro de los cuales el riesgo es admisible en unas determinadas circunstancias, así como los umbrales a partir de los cuales puede hablarse de una situación de riesgo inaceptable.

La evaluación de riesgos conducirá a uno o varios de los siguientes resultados para cada población expuesta y para cada efecto:

- Se necesita más información o más pruebas
- La información disponible es suficiente y las medidas que se aplican para reducir el riesgo son satisfactorias
- Se requieren medidas adicionales para reducir los riesgos; es necesario efectuar análisis posteriores

1.6.- RIESGO POR INGESTA ORAL.

Como comentamos en el apartado anterior el riesgo por ingesta constituye hoy día uno de los temas más importantes a abordar, ya que existen infinidad de emplazamientos contaminados que pueden exponer a la población a efectos graves irreversibles.

Aunque constituye (en principio) una vía menos peligrosa que la pulmonar, presenta una alta probabilidad de ocurrencia, debido a la posibilidad de difusión de los contaminantes en la alimentación humana y animal, así como a la ingestión accidental ligada a determinadas actividades (Kaifer et al., 2004). Otra forma de exposición a los contaminantes sería la ingestión intencionada, lo que se conoce como geofagia, que puede ocurrir como resultado de creencias religiosas, con propósitos medicinales ó como parte regular de la dieta (Reilly et al., 2000). Por todo ello se considera así la principal vía de exposición (Bright et al., 2006).

La ingestión deliberada de tierra es la forma más común del comportamiento pica en las personas que viven en la pobreza y en las sociedades orientadas en tribus. Se trata de una práctica muy extendida en algunas partes de América del Sur, Oriente Medio, África y Asia, donde el suelo está a veces disponible para su compra a efectos de ser ingerido (Abrahams, 2012).

La ingestión de polvo/suelo es una ruta de exposición a contaminantes ambientales muy importante, sobre todo en el caso de la población infantil (IHOBE, 1994; Pierzynski et al., 2000). El comportamiento mano-boca normal en niños de uno a seis años puede ser una fuente importante de exposición al suelo y que varios autores han tratado de cuantificar en los últimos años (Mercier et al., 2002; Oomen et al., 2003a; Ljung et al., 2006; Guney et al., 2010). Para muchos metales pesados y otros contaminantes que presentan una baja movilidad en el suelo, la ingestión de suelo contaminado es una de las principales rutas de exposición a tener en cuenta en la evaluación de riesgos para la salud (Oomen, 2003a).

Los posibles efectos sobre la salud debidos a la ingestión de suelos contaminados con elementos traza potencialmente peligrosos deben ser evaluados con la incorporación de la medida de la biodisponibilidad de los mismos en los cálculos de las dosis de exposición y no del contenido total en el suelo (Hamel et al., 1999; Martínez-Sánchez et al., 2013) para así poder establecer, en función de las características del suelo, los niveles máximos y poder llevar a cabo las operaciones de limpieza del emplazamiento.

El riesgo ambiental que conlleva para los seres humanos el consumo de suelo (intencionado o no intencionado), se puede evaluar midiendo la bioaccesibilidad. La biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPTs en el suelo, junto a la mineralogía y el tamaño de partícula son algunos de los factores básicos a tener en cuenta.

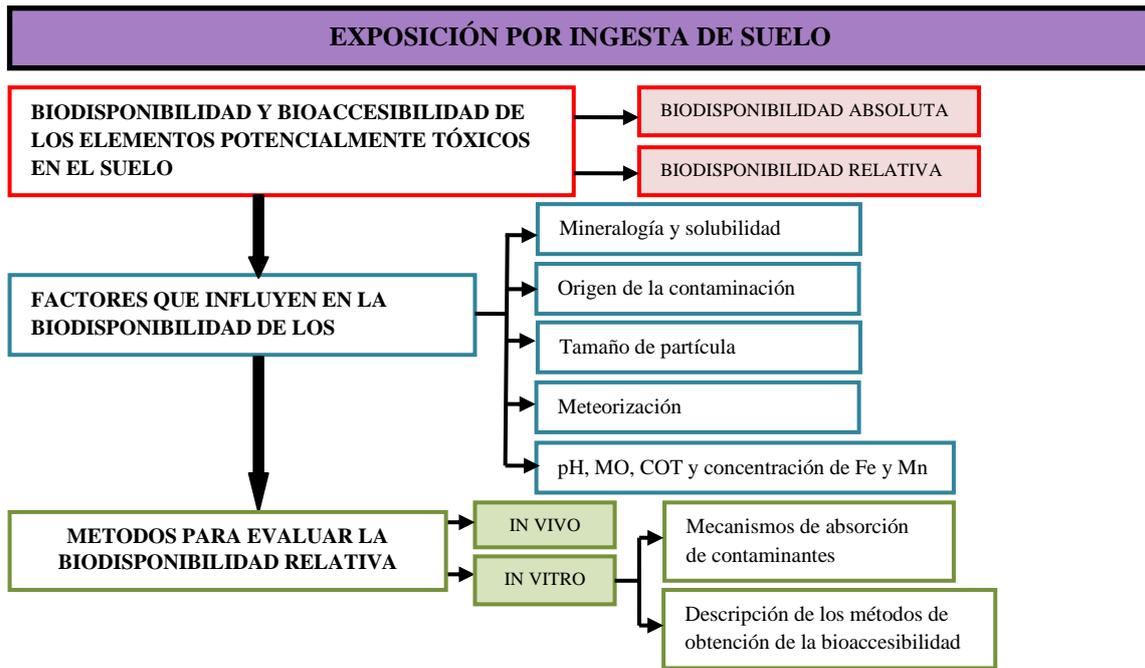


Figura 1. 13.- Esquema de la exposición por ingesta de suelo.

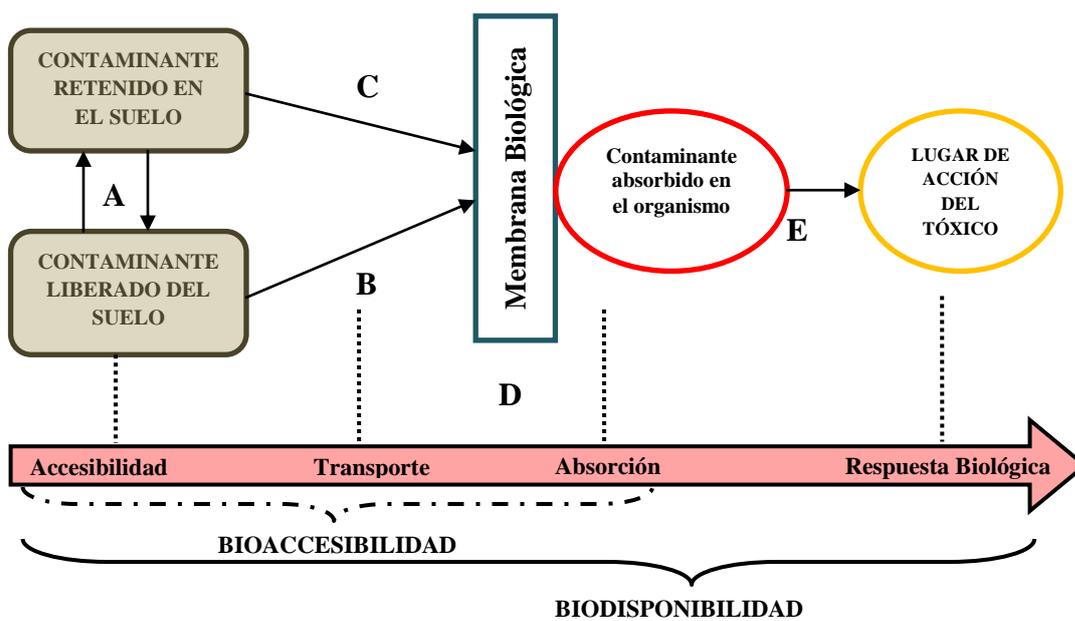
1.6.1.- Biodisponibilidad y bioaccesibilidad de los EPTs en el suelo.

El término biodisponibilidad es muy usado en la actualidad en distintas disciplinas. En el contexto que nos ocupa biodisponibilidad hace referencia a la extensión en que un contaminante está disponible para ejercer un efecto adverso sobre los seres humanos u otros organismos. En la evaluación de riesgos medioambientales que incluya suelos y sedimentos, esta definición incluye la extensión en que el metal se puede disociar del medio en que se encuentra y llegar a estar disponible para ser absorbido (Batelle y Exponent, 2000; Kelley et al., 2002).

Para Juhasz et al., (2003c), la biodisponibilidad depende de tres factores. En primer lugar, el organismo receptor debe estar expuesto a la matriz en la que se encuentra el contaminante. En segundo lugar, dentro de la matriz, debe haber una fracción del contaminante que no está irreversiblemente secuestrado o unido a la matriz, es decir, el contaminante deber ser potencialmente disponible. Finalmente, el organismo receptor que está expuesto a la matriz contaminada debe ser capaz de asimilar la fracción potencialmente disponible. Sin cumplir estos tres requisitos, el contaminante no está biodisponible. Es decir, para que un contaminante llegue a ser biodisponible, primero debe ser bioaccesible, ha de ser movilizado de la matriz en que se encuentra, en este caso el suelo, durante el proceso de digestión (Oomen et al., 2003a).

Peijnenburj y Jager, (2003) definen la fracción bioaccesible como la fracción del contenido de un elemento en la comida, agua o suelo ingeridos que se solubiliza durante el proceso digestivo. Esta fracción representa la máxima cantidad del contaminante disponible para ser absorbida en el intestino a través de las paredes intestinales y alcanzar la corriente sanguínea o el sistema linfático. Ruby et al., (1996) la definen como la fracción de metal que se disuelve en el estómago y que puede absorberse durante su paso por el intestino delgado.

Por lo tanto, dos procesos son fundamentales en la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo (Figura 1.14), en primer lugar, la solubilización del metal de la matriz sólida y, en segundo lugar, la absorción del metal a través de las membranas epiteliales del intestino delgado (Rodríguez et al., 1999; Ellikson et al., 2001). Por tanto es importante que los estudios dirigidos a evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados simulen las condiciones fisiológicas del estómago en las que se produce la absorción de los contaminantes.



- A: Procesos físicos, químicos y bioquímicos implicados en la retención y solubilización del contaminante en el suelo.
- B: Transporte de contaminantes solubles hacia las membranas biológicas donde pueden ser absorbidos.
- C: Transporte de contaminantes retenidos sobre partículas sólidas.
- D: Absorción del contaminante mediante procesos de difusión o transporte activo.
- E: Órgano o tejido donde se metaboliza el contaminante o se ejerce la acción tóxica.

Figura 1. 14.- Esquema de los procesos que intervienen en la biodisponibilidad de un contaminante en el suelo (Modificado de NRC, 2003).

En la evaluación de riesgos para la salud, varios autores diferencian entre biodisponibilidad absoluta y relativa. Para Battelle y Exponent (2000), al igual que para

Kelley et al., (2002) la biodisponibilidad absoluta es la fracción de un compuesto que es ingerida, inhalada o aplicada sobre la piel que es realmente absorbida o que alcanza el sistema circulatorio. Se puede definir como la relación entre la dosis absorbida y la dosis administrada. Ruby et al., (1996; 1999) la definen como la fracción de la dosis administrada que alcanza el sistema circulatorio desde el tracto gastrointestinal.

$$\text{Biodisponibilidad absoluta} = \frac{\text{Dosis absorbida}}{\text{Dosis administrada}} \times 100$$

La dosis absorbida se determina mediante ensayos in vivo midiendo la concentración del contaminante en sangre o en orina, heces o aire espirado en animales o voluntarios. Generalmente, el contaminante se aplica en forma soluble en estas dosis, sin embargo, la ingestión de un suelo supone la entrada de un contaminante al organismo que puede estar fuertemente adsorbido a las partículas del suelo o formando precipitados estables, no estando disponible para ser absorbido por parte del organismo (Peijnenburj y Jager, 2003; Navarro, 2004).

Biodisponibilidad relativa es una medida de la absorción entre dos o más formas de un mismo compuesto, diferentes vías (comida, suelo y/o agua) o diferentes dosis. Esta medida es importante en estudios medioambientales porque el efecto matriz puede disminuir la biodisponibilidad de un metal retenido en el suelo o sedimento con respecto a la forma del metal y el medio usados en un estudio toxicológico. En el ámbito de la evaluación de riesgos medioambientales la biodisponibilidad relativa es la relación entre la fracción absorbida en el medio de exposición en la evaluación de riesgos (por ejemplo el suelo) y la fracción absorbida del medio usado en el estudio toxicológico (material de referencia) (Battelle y Exponent, 2000; Juhasz, 2003a).

$$\text{Biodisponibilidad relativa} = \frac{\text{Dosis absorbida del suelo}}{\text{Fracción absorbida del medio usado en el estudio toxicológico}} \times 100$$

Normalmente esta fracción se calcula experimentalmente mediante ensayos in vivo con animales o in vitro en laboratorio. La biodisponibilidad relativa puede ser determinada comparando la fracción de metal absorbida en un órgano determinado cuando se administra en el suelo con la fracción de ese mismo compuesto absorbida en el mismo órgano cuando se administra en un estudio toxicológico.

En estudios toxicológicos, los cálculos de exposición a suelos contaminados con metales pesados asumen que el 100% del metal presente en el suelo es absorbido tras la ingestión accidental de un suelo contaminado (Ruby et al., 1999) y basándose en ello se establecen las concentraciones de contaminante que se deben alcanzar en las labores de recuperación. Numerosos estudios realizados con materiales procedentes de la actividad minera y suelos afectados por ella con concentraciones elevadas de plomo y arsénico (Ruby et al., 1996; Kelley et al., 2002; Mercier et al., 2002; Oomen et al., 2002), ponen de manifiesto que los contaminantes en el suelo presentan menor solubilidad que en los medios en que normalmente se realizan los estudios toxicológicos, como son el agua o la comida, y por tanto, el riesgo asociado a la presencia del contaminante en el suelo se sobreestima (IHOBE, 1998a; Oomen, 2003a). Por tanto, en la evaluación de la exposición a un metal, es necesario tener en cuenta la matriz en que este se encuentra.

1.6.2.- Factores que influyen en la biodisponibilidad de los EPTs en el suelo.

Como ya se ha comentado, en la toxicidad que pueden ejercer los elementos traza en el suelo sobre la salud y los ecosistemas intervienen numerosos factores y procesos que tienen lugar en el suelo (Ruby et al., 1996; Conder et al., 2001):

1.6.2.1.- Mineralogía y solubilidad.

La extensión en que las distintas fases minerales se encuentran en un suelo y su solubilidad en los distintos fluidos biológicos (gastrointestinales, sudor, alvéolos en los pulmones) determinan la biodisponibilidad relativa de las diferentes especies minerales (Batelle y Exponent, 2000; Kelley et al., 2002; Kientz et al., 2003; Meunier et al., 2010; Martínez-Sánchez et al., 2013; Kim et al., 2014). En general, la forma elemental y los sulfuros suelen ser menos solubles en los fluidos biológicos (Ruby et al., 1999) y por lo tanto, menos biodisponibles que los óxidos, hidróxidos o carbonatos del mismo metal, aunque existen excepciones como por ejemplo, la elevada biodisponibilidad (pulmonar y dérmica) del mercurio elemental, la baja solubilidad de los óxidos de níquel y del hidróxido de cromo.

1.6.2.2.- Origen de la contaminación.

El origen de la contaminación también influye en la biodisponibilidad del metal (Sauquillo et al., 2003), así cuando este procede de actividades antrópicas su biodisponibilidad es mucho mayor (Naidu et al., 2001). El estudio histórico del emplazamiento y de los distintos usos del mismo nos da idea del tipo de contaminantes presentes y del tiempo de residencia de los mismos en el suelo (IHOBE, 1998b). La fuente de contaminación puede indicar la forma en que los contaminantes han sido depositados en el suelo.

1.6.2.3.- Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula es un factor importante que se debe considerar a la hora de realizar un estudio sobre la biodisponibilidad de un contaminante en el suelo; cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor biodisponibilidad. La fracción de partícula utilizada en los métodos que evalúan la cantidad de metal que es liberado del suelo durante su paso por el estómago es objeto de muchos estudios, tomando la de 250 μ m como tamaño máximo, por considerar que las partículas menores a este tamaño son las que pueden quedar adheridas a la mano (Ruby et al., 1996; Richardson et al., 2006; Ljung et al., 2006; Guney et al., 2010; Meunier et al., 2011).

1.6.2.4.- Meteorización.

Las reacciones que tienen lugar en el suelo modifican la biodisponibilidad con el tiempo, así las formas con mayor biodisponibilidad son alteradas dando lugar a formas menos biodisponibles mientras que los sulfuros y formas elementales se vuelven más biodisponibles con el tiempo. El tiempo que estos contaminantes se encuentran en el suelo determinarán la extensión en que estas reacciones se producen y la biodisponibilidad actual de los mismos (Battelle y Exponent, 2000; Meunier et al., 2011).

1.6.2.5.- pH, Materia orgánica, Carbono Orgánico Total, Concentración de Fe y Mn.

En suelos ácidos (pH < 5) se forman productos que serán más estables en las condiciones ácidas del estómago y por tanto, menos biodisponibles (Juhász, 2003b); mientras que los productos que se forman en suelos alcalinos (pH > 8) suelen presentar

mayor biodisponibilidad. En condiciones acidas (pH<3), la adsorción dentro de la materia orgánica del arsénico puede reducir su movilidad en los residuos mineros, mientras que la movilidad puede incrementar en condiciones alcalinas (pH>7) (Wang y Mulligan, 2009). La variabilidad de As bioaccesible se puede reducir mediante el control de pH in vitro, ya que se ha demostrado que afecta en gran medida a la bioaccesibilidad del metal (Oomen et al., 2002; Yang et al., 2003; Waisberg et al., 2004; Tang et al., 2008).

Muchos metales, entre ellos cadmio, plomo, mercurio y níquel, suelen asociarse a los carbonatos en suelos alcalinos, siendo estos más biodisponibles en la ruta de exposición oral (Kientz et al., 2003). En suelos que contienen altas cantidades de carbono orgánico total (TOC >5-10%) los metales pueden estar complejados con la materia orgánica presentando una elevada biodisponibilidad, como es el caso del plomo, mercurio (Kelley et al., 2002) y arsénico (Meunier et al., 2011). Los suelos con altas concentraciones de hierro y manganeso (> 3-5 %) tienden a presentar baja biodisponibilidad, debido a los procesos de adsorción sobre las superficies de las partículas del suelo, sobre todo en el caso del arsénico.

Tabla 1. 6.- Resumen de los factores y procesos que intervienen en la biodisponibilidad de los elementos traza en el suelo (Modificado de Batelle y Exponent, 2000).

	Biodisponibilidad		
	BAJA	MEDIA	ALTA
MINERALOGÍA			
Sulfuros	X		
Elemental	X		
Sulfatos		X	
Carbonatos			X
Óxidos			X (excepto Ni)
ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN			
Natural	X		
Antrópica			X
TAMAÑO DE PARTÍCULA			
Pequeño			X
Grande	X		
METEORIZACIÓN			
Sulfuros	X →		
Elemental	X →		
Carbonatos		←	X
Óxidos		←	X
Ph			
Ácido	X		
Básico			X(Cd, Hg, Pb, Ni)
COMPONENTES DEL SUELO			
Carbono orgánico total (TOC) elevado			X(Cd, Hg)
Contenido en Fe y Mn elevado		X(As, Se)	

Las características del suelo determinan los productos de las reacciones que tienen lugar en él. Así, el pH, el contenido en carbono orgánico total, el contenido en carbonato cálcico y las concentraciones de hierro y manganeso entre otros, pueden ser indicativos de la biodisponibilidad de los metales en ese suelo.

1.6.3.- Métodos para evaluar la biodisponibilidad relativa de los EPT en el suelo.

Los estudios de biodisponibilidad han cobrado importancia en los últimos años como una herramienta en la evaluación de riesgos asociados a la presencia de metales pesados en el suelo y en la gestión de los mismos. Actualmente las técnicas empleadas han experimentado grandes avances que permiten una mayor precisión en los resultados obtenidos y un mejor conocimiento tanto de los procesos que tienen lugar bajo unas condiciones medioambientales y fisiológicas determinadas como de los factores que influyen en la movilización de los metales pesados en el suelo y su biodisponibilidad para poder entender qué formas y mediante qué mecanismos se producen efectos adversos sobre los organismos vivos. Una vez que el metal entra en el tracto gastrointestinal, las condiciones en las que se va a encontrar van a ser muy diferentes a las que se dan en el suelo (Pierzynski et al., 2000), por tanto, se hace necesario establecer los mecanismos que controlan su comportamiento en este medio.

La medida de este parámetro permite realizar ajustes en los cálculos de la exposición y caracterización del riesgo asociado a la presencia de metales pesados en el suelo (IHOBE, 1998a). Además, el tener en cuenta la biodisponibilidad de un contaminante en un determinado lugar bajo unas condiciones ambientales concretas es una herramienta útil para poder establecer los niveles máximos admisibles y poder llevar a cabo las operaciones de limpieza de dicho emplazamiento (Caussy et al., 2003).

1.6.3.1.- Ensayos *in vivo*.

Los ensayos *in vivo* se basan en la administración de una dosis de suelo contaminado a un animal (mono, cerdo, conejo, rata, etc.) y la medida posterior de la concentración del metal en sangre, orina o en algún órgano en función de cómo se comporte en el organismo, para poder establecer la biodisponibilidad del metal en humanos extrapolando los resultados (Juhasz, 2003a).

La selección del animal se realiza teniendo en cuenta el comportamiento del metal en el animal con respecto a su comportamiento en humanos, (Batelle y Exponent, 2000; Kelley et al., 2002), considerando, además de la edad del animal, el estado nutricional, tipo de alimentación, características anatómicas y fisiológicas (Juhasz, 2003a), y otros aspectos como los gastos económicos del estudio.

Varios autores llevan a cabo estudios *in vivo* para evaluar la biodisponibilidad de los contaminantes en el suelo, utilizando desde técnicas de extracción química hasta ensayos con microorganismos, invertebrados, anfibios, plantas y organismos superiores. (Vaufleury et al., 2002; Badham et al., 2006; Van Gestel, 2008; Magriso et al., 2009). La biodisponibilidad se estima mediante la respuesta a sustancias tóxicas para estos organismos o por inhibición de la actividad enzimática, los cambios en la población microbiana, índices de mortalidad, malformaciones o acumulación del contaminante en determinados órganos o en la corriente sanguínea (Juhasz et al., 2003a).

1.6.3.2.- Ensayos in Vitro.

Los métodos *in vivo* con animales de ensayo ofrecen muy buenos resultados para poder evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo, sin embargo el tiempo y los gastos que requieren hacen que no sea posible su aplicación como una metodología rutinaria. Por ello, se han desarrollado ensayos *in vitro* mediante extracciones químicas que simulan las condiciones gastrointestinales del estómago en humanos y con las que se determina la fracción bioaccesible. Cuando son aplicados apropiadamente, estos ensayos son un buen sustituto de la medida de la biodisponibilidad del metal en animales, además de ser rápidos y mucho más económicos que los ensayos *in vivo* (Juhasz, 2003a).

Los test de bioaccesibilidad “*in vitro*” van desde la extracción química más simple o pruebas de lixiviación a las pruebas que constan de varias etapas avanzadas de simulación en detalle de los procesos de digestión humana.

1.6.3.2.1.- Descripción de los mecanismos de absorción de contaminantes en humanos.

Distintas partes del cuerpo están involucradas en la biodisponibilidad humana de los contaminantes mediante ingestión de suelo. La tabla 1.7 recoge las funciones que

tiene cada compartimento junto con los reactivos, pH y tiempos de residencia que suceden durante el proceso de digestión.

Tabla 1. 7.- Funciones y condiciones en cada compartimento del proceso de bioaccesibilidad (ISO, 2007).

Compartimento	Función de la digestión primaria	Principales agregados y reactivos	pH	Tiempo de residencia	Función de la disolución de contaminantes
Boca	Molienda	Humedad Amilasa	6,5	Segundos a minutos	La molienda mejora la posterior disolución.
Garganta	Transporte	Nada	6,5	Segundos	Ninguno
Estomago	División de proteínas y grasas	Ac. Hidroclorhídrico Proteasas Lipasas	1-5	8 min a 3h	El ácido disuelve los óxidos, sulfuros de minerales lábiles y liberación de CO ₃ ²⁻ de metales
Pequeño intestino	División de oligosacáridos, proteínas, grasas y otros constituyentes Solubilización de las grasas	Bicarbonatos Bilis Proteasas Lipasas Oligosacáridos Fosfatos	4-7,5	2 a 10 h	Se disuelve la materia orgánica y se liberan contaminantes. Los metales catiónicos se solubilizan por complejación con los ácidos biliares. Algunos metales precipitan por el aumento de pH o por fosfatos.

La absorción requiere que los contaminantes se disuelvan (libres o unidos a un disolvente portador tal como la bilis), se transporta a la pared gastrointestinal y si va unido a un portador, es liberado en la superficie de la membrana gastrointestinal para la absorción. Los mecanismos de transporte pueden ser por complejación de metales catiónicos con los ácidos biliares. Los ácidos biliares, proteínas y otros agentes complejantes pueden mejorar la exposición de los metales catiónicos. Además, los lípidos y otros materiales orgánicos solubles en la dieta pueden aumentar el efecto portador de la bilis. Estos procesos de transporte, disolución y absorción pueden complicarse debido a la cinética del compuesto químico como resultado de la variación secuencial en el entorno gastrointestinal.

1.6.3.2.2.- Descripción de los métodos aplicables para la bioaccesibilidad.

En la actualidad han sido validados un número de pruebas y se han correlacionado con datos “in vivo” para algunos metales en unos pocos suelos. El Grupo de Investigación de la Bioaccesibilidad en Europa (BARGE), está recopilando y comparando métodos y pruebas con el fin de llegar a un método común aceptado.

Del mismo modo, la Organización Internacional de la Normalización está llevando a cabo los trámites para la normalización de un test en la investigación de la bioaccesibilidad de los espacios contaminados.

A continuación se describen de forma resumida algunos de los métodos de uso actuales (Tabla 1.8) para la obtención de la bioaccesibilidad in vitro.

Tabla 1. 8.- Comparación de los distintos métodos gastrointestinales (Modificado de Intawongse y Dean, 2006).

	Método DIN	Método PBET	Método SBET	Método modificado de SBRC	Método UBM	Método RIVN	Método TIM
Elemento estudiado	As, Cd, Pb	As, Pb, Cd	As, Pb	As, Pb	As, Cd, Pb	As, Cd, Pb	As, Cd, Pb
Muestra	2g de suelo seco	1g de suelo seco ó residuo minero	0.4g de suelo seco ó residuo minero	1g de suelo seco ó residuo minero	0.6g de suelo seco	0.6g de suelo seco	10g de suelo seco
Relación sólido-solución	2:100 (1:50)	1:100	0.4:40 (1:100)	1:100	0.6:60 (1:100)	0.6:22.5 (1:38)	10:300 (1:30)
Mezcla	Agitar, 200rpm	Pasar gas Ar, 1l/min a través del vaso de reacción	Pasar gas Ar, 1l/min a través del vaso de reacción	Pasar Ar, 1l/min a través del vaso de reacción. Agitación mecánica, 150rpm	Agitación y rotación	Rotación completa, 55rpm	Movimientos peristálticos
Temperatura Boca	37°C	37°C	37°C	37°C	37°C	37°C	37°C
Volumen de saliva	ND	ND	ND	ND	9ml	9ml	50ml
pH de la saliva					pH 6.5	pH 6.5	pH 5
Tiempo de incubación					10s	5min	5min
pH fase gástrica	pH 2	pH 1.3	pH 1.3-4	pH 1.5	pH 1.2	pH 1.07	pH 5 Inicialmente, disminuyendo a 3.5, 2.5 y 2 después de 30, 60 y 90 min respectivamente
Enzimas y otras sustancias	Pepsina, mucina y 50g/l de leche en polvo (o sin leche en polvo)	Acido clorhidrico, pepsina, citato, malato y ácido acético	1.25g de pepsina, 0.5g de citrato, 0.5g de malato, 420µl acido láctico, 500µl de acido acético en 1l de agua destilada	Glicina 0.4M ajustando pH con HCl concentrado	Jugos gástricos (pepsina, mucina, Albumina de suelo bobino)	Jugos gástricos (pepsina, mucina, Albumina de suelo bobino)	Lipasa , pepsina
Volumen de jugo gástrico	100ml	100ml	40ml	100ml	13.5ml	13.5ml	250ml

Tabla 1.8.- (Continuación) Comparación de los distintos métodos gastrointestinales (Modificado de Intawongse y Dean, 2006).

	Método DIN	Método PBET	Método SBET	Método modificado de SBRC	Método UBM	Método RIVN	Método TIM
Tiempo de incubación	2h	1h	1h	1h	1h	4h	Secreción gradual del contenido gástrico a 0.5ml/min
Intestino delgado	pH 7.5	7	pH 7	pH 7	pH 6.3	pH 7.8-8	pH 6.5 (duodeno)
pH intestinal	tripsina,	Bicarbonato	70mg de sal de bilis y	Ajustamos pH con	27ml jugo duodenal	27ml jugo	pH6.8 (yeyuno)
enzimas y otras sustancias	pancreatina, 4.5 l bilis en quimo	sódico, sal de bilis, pancreatina	20mg de pancreatina	NaOH, 175mg bilis bovina, y 50mg de pancreatina	(pancreatina, lipasa ,CaCl ₂ , Albumina de suero bobino y 9ml de jugo de bilis)	duodenal (pancreatina, lipasa y 9ml de jugo de bilis)	pH 7.2 (íleon) pancreatina, porcina
Volumen de jugo intestinal	100ml	100	40ml	100ml	36ml	36ml	3x70ml (3 secciones: duodeno, yeyuno e íleo.
Tiempo de incubación	6h	3h	1-3h	3h	4h	2h	Secreción gástrica del contenido duodenal a 1ml/min (360 min tiempo total de digestión)
Tratamiento de digestión por centrifugación	7000g en 10min	2100g en 25min	2100g en 25min	2100g en 10min	4500g en 15min	300g en 5min	Diálisis
Filtración	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Referencia	Oomen et al., 2002 Rotard et al., 1995	Ruby et al., 1996	Ruby et al., 1996	Kelley et al., 2002	Oomen et al., 2002	Oomen et al., 2002 Rotard et al., 1995	Oomen et al., 2002 Minekus et al. 1995

En la siguiente tabla 1.9 podemos observar un resumen de los ensayos basados en las condiciones fisiológicas, desarrollados en varios países.

Tabla 1. 9.- Test de bioaccesibilidad correlacionados con los datos de biodisponibilidad “in vivo” de los suelos contaminados (Modificado de ISO, 2007).

Método	Compartimentos incluidos	Adición de productos alimenticios	Principio	Contaminantes probados
PBET (Método de pruebas basado en extracciones fisiológicas)	Estomacal Intestinal opcional	Ninguno	Simplificado basado en la fisiología de humanos	Plomo Cadmio Arsénico
SBET (Prueba de extracción basada en la solubilidad, desarrollada por el Consorcio de Investigación de la Solubilidad/Biodisponibilidad)	Estomacal Intestinal opcional	Ninguno	Disolución tampón ácida para el peor de los casos	Plomo Arsénico
OSU-IVG (Método gastrointestinal in vitro. Universidad del Estado de Ohio)	Estomacal ó Intestinal después del estomacal	Opcional	Simplificado, basado en la fisiología de humanos	Plomo Arsénico Cadmio
RIVM (Instituto Nacional para la salud pública y el medio ambiente, Países Bajos)	Saliva Estomacal Intestinal	Opcional, partiendo del estomago alimentado para la prueba con contaminantes orgánicos	Correspondiente a la fisiología en humanos	Plomo Cadmio
UBN (Método unificado BARGE (Grupo de Investigación de la Bioaccesibilidad de Europa))	Saliva Estomacal Intestinal	Ninguno	Correspondiente a la fisiología en humanos	Arsénico Cadmio Plomo
DIN (Instituto Alemán de Normalización)	Estomacal Intestinal Saliva opcional	Opcional	Correspondiente a la fisiología en humanos	Plomo Cadmio Níquel Arsénico
SBRC (Consorcio de Investigación de la Solubilidad/Biodisponibilidad)	Estomacal Intestinal	Ninguno	Basado en la fisiología de humanos	Plomo Arsénico

Los métodos de extracción in vitro generalmente se basan en las condiciones gastrointestinales de los niños de entre uno a seis años en ayuno, simulando la peor situación posible, ya que en estas condiciones se alcanzan los valores más bajos de pH en el estómago y por tanto la cantidad de metal que se solubiliza en el estómago puede ser mayor (Oomen et al., 2003a). Los resultados se comparan con los obtenidos en animales (ensayos in vivo) y se extrapolan a los humanos para establecer así la evaluación a la exposición (Ruby et al., 1996).

Son varios los factores que son importantes tener en cuenta en este tipo de extracciones. El medio de extracción debe simular los fluidos del tracto gastrointestinal, la temperatura debe mantenerse en 37 °C con el fin de mantener las condiciones

fisiológicas, los tiempos de extracción deben ser los mismos que los tiempos de residencia en los distintos compartimentos del tracto gastrointestinal, se debe mantener una velocidad de mezcla constante, así como unas condiciones reductoras mediante el burbujeo de argón. Sin duda, uno de los factores más importantes en este tipo de extracciones es el pH, se debe mantener constante el pH (1.5 ± 0.5) debido a que la movilidad de muchos metales depende de este parámetro.

Básicamente, estas extracciones se basan en incubar suelos que contienen metales pesados en una disolución de pH aproximado 1.5 a 37 °C durante un periodo de tiempo que simula el tiempo de residencia en el estómago. Una vez pasado este tiempo se eleva el pH hasta alcanzar la neutralidad y así continua la extracción durante otro periodo que simula el tiempo de residencia en el intestino delgado. A la disolución se le añaden enzimas y ácidos orgánicos para simular los fluidos gástricos e intestinales. La fracción de metal que se disuelve durante la extracción estomacal e intestinal representa la fracción bioaccesible, es decir, la que es soluble y está disponible para ser absorbida. La fracción bioaccesible resultará generalmente mayor que la biodisponible, ya que no todo el metal que se solubiliza en el estómago es absorbido posteriormente a su paso por el intestino delgado. La solubilidad del metal en las condiciones del estómago se emplea como un indicador de la biodisponibilidad potencial (Rodríguez et al., 1999).

SUELO CONTAMINADO CON METALES PESADOS

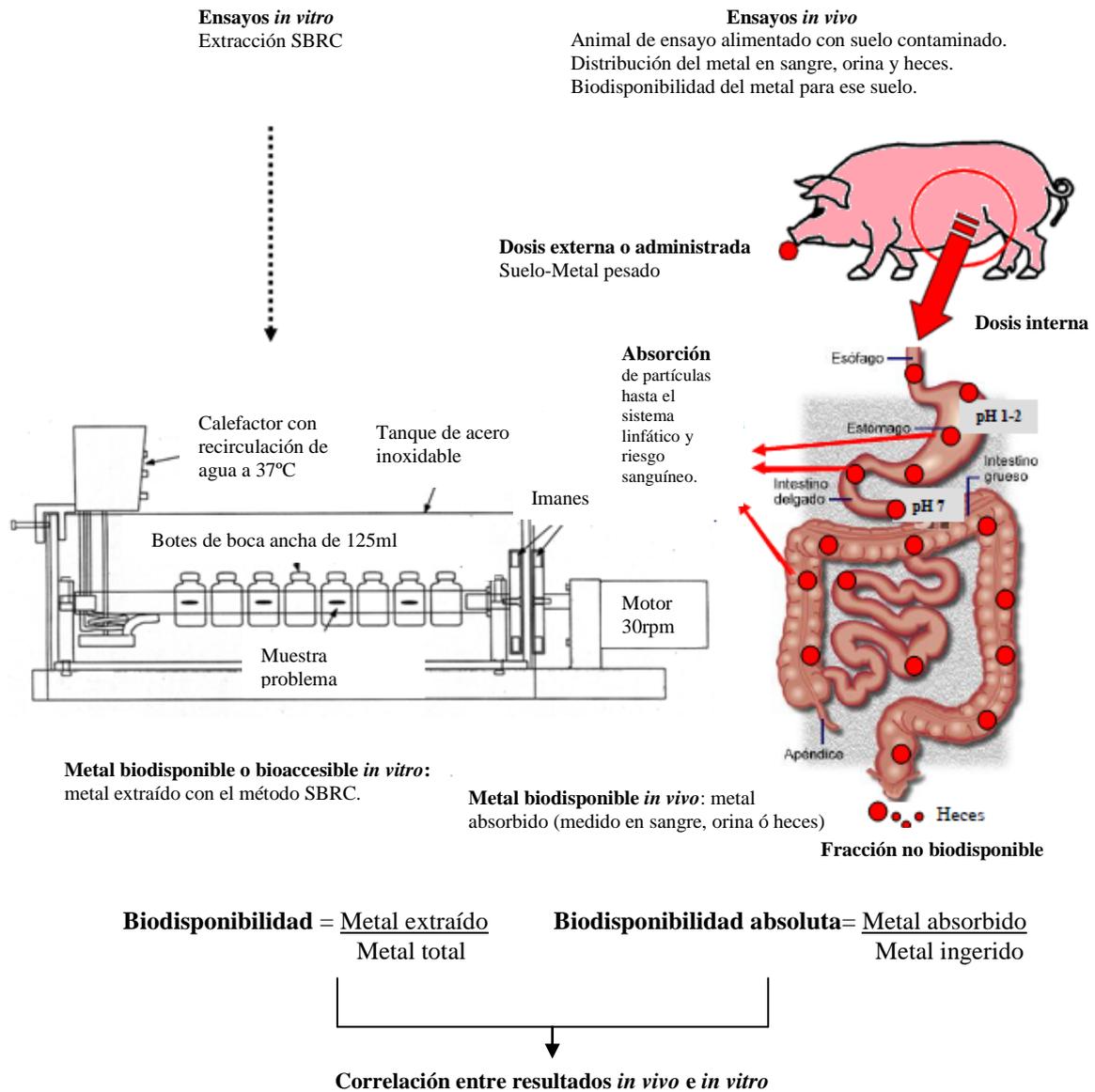


Figura 1. 15.- Esquema de los ensayos *in vitro* e *in vivo* desarrollados para evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo. (Modificado de NEPC, 2003).

Los métodos *in vitro* también han sido empleados por varios autores con el propósito de determinar la biodisponibilidad de los metales en el suelo tras el empleo de técnicas de inmovilización de metales en la recuperación de suelos contaminados (Basta et al., 2001).

El SBRC (Solubility/Bioavailability Research Consortium) Consorcio de Investigación de la Solubilidad/Biodisponibilidad ha validado un método para la extracción *in vitro* de plomo y arsénico (Kelley et al., 2002) consistente en la extracción del metal con una disolución de glicina 0.4 M en medio ácido (pH 1,5), que representa

la fracción bioaccesible. Se han obtenido buenas correlaciones al comparar los resultados de este ensayo con los obtenidos mediante ensayos in vivo, por tanto, la fracción obtenida mediante este procedimiento es una buena medida de la biodisponibilidad relativa de estos metales en el suelo. Además han desarrollado la extracción que simula las condiciones intestinales elevando el pH de la disolución resultante del procedimiento anterior con hidróxido sódico y la adición de sales biliares y pancreatina.

Son varios los usos para los que se han desarrollado los test de bioaccesibilidad que simulan los procesos del sistema gastrointestinal en humanos (la digestión). El sistema fue desarrollado originalmente para evaluar la biodisponibilidad del hierro de los alimentos en estudios de nutrición (Miller et al., 1987), además de estudios de absorción de fármacos en estudios farmacéuticos, absorción de metales en estudios nutricionales y liberación de contaminantes en juguetes entre otros.

Aunque no hay mucha literatura sobre los criterios de aceptabilidad de los métodos in vitro/in vivo para la validación de las pruebas de bioaccesibilidad en el suelo, hay una prueba de correlación equivalente a la in vitro/in vivo (IVIVC) utilizado por la industria farmacéutica. La prueba IVIVC es una herramienta diseñada para correlacionar las pruebas in vitro y la liberación del fármaco in vivo (Emami, 2006). La biodisponibilidad del fármaco administrado, medido por la fracción del fármaco absorbido en el cuerpo humano (equivale a los datos de ensayos en animales para la captación de metales desde el suelo) se correlaciona con la bioaccesibilidad in vitro medida por un ensayo de disolución (por ejemplo el test de bioaccesibilidad en suelo UBM) (Wragg et al., 2011).

1.7. RIESGO POR INHALACIÓN.

Las evaluaciones de riesgos a menudo no cuantifican el riesgo asociado con la inhalación de partículas de suelo. Esta vía generalmente, hace una contribución insignificante al riesgo acumulativo, ya que la ingestión de suelo suele ser la vía de exposición predominante (James et al., 2012; Granero y Domingo, 2002). A pesar de ello, varios autores llevan a cabo investigaciones bastante relevantes, especialmente con la concentración de metales tóxicos en dichas partículas. Por ejemplo, Lai et al., (2010) considera que la inhalación de partículas de suelo contribuyeron en un 17% a la exposición a metales pesados totales en el sur de Taiwan. Asimismo, la revisión de artículos de opinión han sugerido que es probable que el suelo resuspendido sea una gran preocupación para la salud humana (Sing y Sing, 2010; Skinner, 2007).

El polvo mineral es uno de los materiales más influyentes que afectan a la salud humana (Banerjee, 2003), debido a que es uno de los principales sumideros de los

contaminantes (incluyendo metales pesados). Puede originarse a partir de una gran cantidad de fuentes, tráfico, emisiones industriales, deposición atmosférica, actividades mineras, etc., (Aelion et al., 2009; Singh y Agrawal, 2008). Además, el polvo está compuesto de partículas finas que son fácilmente resuspendidas en la atmosfera y transportadas a grandes distancias por el viento, pudiendo entrar en el sistema respiratorio y afectar negativamente a la salud (Bae et al., 2006; Xue-Song et al., 2006).

Faiz et al., (2009) considera que la inhalación de partículas de polvo con alta concentración de sustancias toxicas, especialmente los metales potencialmente tóxicos, son una gran amenaza para la salud humana. Además la monitorización de estos materiales ha sido uno de los temas prioritarios en el programa de evaluación de riesgos para evaluar los riesgos de inhalación e ingestión de polvo en adultos y especialmente por niños (Government of Canada, 2001).

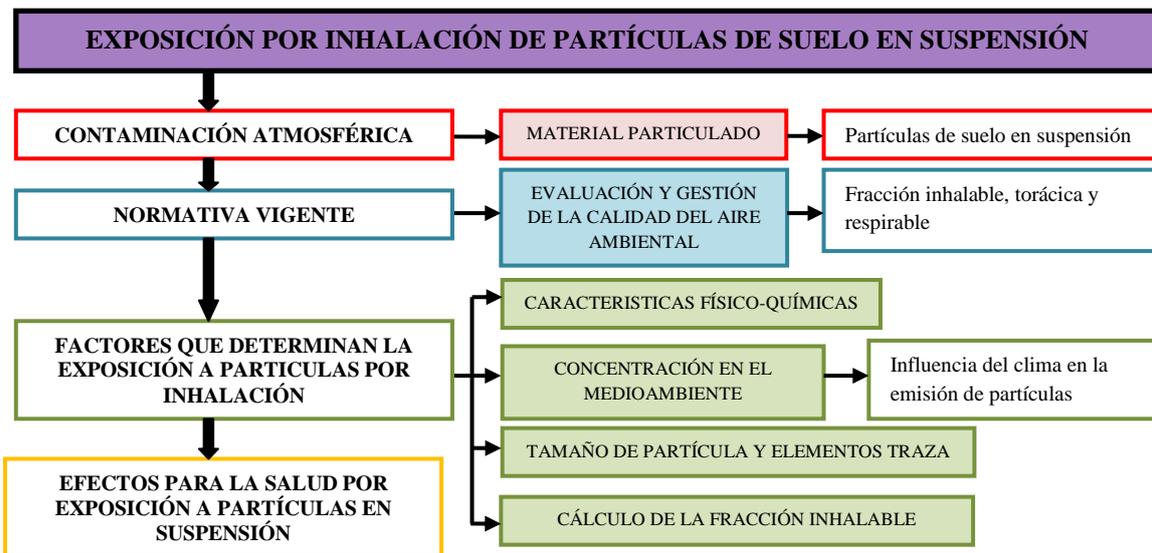


Figura 1. 16.- Esquema de la exposición por inhalación.

1.7.1.- Contaminación atmosférica y material particulado.

La contaminación atmosférica por material particulado se define como la alteración de la composición natural de la atmósfera como consecuencia de la entrada en suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (Meszáros, 1999). Del mismo modo, se entiende por partículas o material particulado atmosférico, cualquier sustancia a excepción del agua pura, presente en la atmósfera en estado sólido o líquido bajo condiciones normales y cuyo tamaño se considera está comprendido entre los 0.002µm y los 100µm de diámetro (Finlayson-Pitts y Pitts,

1986). Los términos aerosol y partícula se utilizan en general indistintamente, definiendo los aerosoles como suspensiones relativamente estables de partículas sólidas y líquidas en un gas (Salvador Martínez, 2004).

En función de los mecanismos de formación de las partículas, generalmente se identifican diferentes rangos de tamaños de partícula denominados “modas”: nucleación, Aitken, acumulación y moda gruesa (Figura 1.17) (EPA, 1996; Seinfeld y Pandis, 1998). Así, se denomina “partículas finas” en ciencias atmosféricas a aquellas partículas de diámetro $<1\mu\text{m}$ y “partículas gruesas” a las de diámetro $>1\mu\text{m}$ (Viana Rodríguez, 2004).

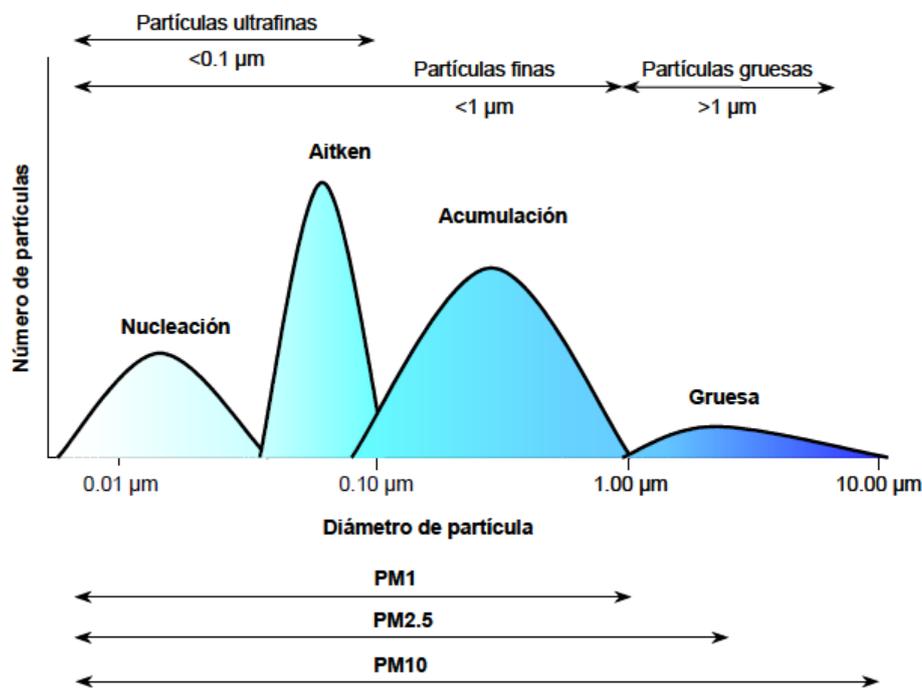


Figura 1. 17.- Distribución del número de partículas en función del diámetro (modificado de EPA, 1996).

Las partículas finas de los suelos pueden ser fácilmente resuspendidas por la erosión del viento o simplemente en la forma de caminar (Laidlaw et al., 2005; Laidlaw y Filippelli, 2008). Del mismo modo, los suelos que están contaminados podrían migrar a partículas en el aire del ambiente (Young et al., 2002; Carvacho et al., 2004), polvo de interiores (Layton y Beamer, 2009) y los sistemas de humedales (Swackhamer et al., 2004), lo que plantea un riesgo para la salud humana y los ecosistemas.

Hopke et al., (1980) encontraron que el polvo de la calle estaba compuesto por aproximadamente 76% de materiales del suelo, y Hunt et al., (1993) estimaron que el

suelo aporta entre el 57% y el 90% de polvo de la carretera, lo que demuestra la relación entre el suelo de la carretera y la composición del polvo de la calle (Mark y Filippelli, 2008).

La presencia de las partículas en la atmósfera, así como su posterior deposición, puede generar efectos tanto en el clima, en los ecosistemas como en los seres vivos (Schwartz, 1996; Dockery y Pope, 1996; Arimoto, 2001). Con objeto de minimizar el impacto ambiental y para la salud es necesario poner en funcionamiento estrategias de control y reducción de las emisiones de material particulado atmosférico.

1.7.2.- Normativa vigente.

Dada la importancia que posee la protección de la salud, observamos como la normativa con respecto a calidad del aire está siendo cada vez más restrictiva y que las leyes avanzan rápidamente.

En la actualidad la normativa vigente se centra en la Directiva 2008/50/CE que deroga a la anterior Directiva 1999/30/CE, la cual establece el marco para la evaluación y la gestión de la calidad del aire ambiente y el RD 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Tabla 1. 10.- Valores límite anuales y diarios, así como número de superación del valor límite diario, vigentes en España. VLD: Valor limite diario.

NORMATIVA	DIRECTIVA 1999/30/CE		REAL DECRETO 102/2011		
	2001	2010	2005-2010	Fase I 2010-2015	Fase II 2020
Parámetro de referencia	PST	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5}
Valor límite anual(µg/m ³)	150	20	40	25	20
Valor límite diario(µg/m ³)	300	50	50	-	-
Máximo N° de días con superación VLD	18	7	35	-	--

Según muestra la tabla 1.10, la nueva normativa es considerablemente más restrictiva que la que se encontraba vigente. En primer lugar, el cambio del parámetro de medida supone un mayor grado de control concretamente de las emisiones de tipo antropogénico, ya que las partículas en suspensión totales (PST) cuentan con una importante fracción natural que se reduce en PM₁₀. Asimismo, la disminución de los niveles límite anual y diario es drástica: de una media de 150 µgPST/m³ anuales y 300 µgPST/m³ diarios en 2001, a 20 µgPM10/m³ anuales en 2010, con un valor límite diario

de $50 \mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Pasando a $\text{PM}_{2.5}$ con un control de $25 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ anuales en 2015 y $20 \mu\text{gPM}_{2.5}/\text{m}^3$ anuales en 2020.

En cuanto a la composición química de las PM_{10} , la Directiva 2008/50/CE marca unos valores objetivos anuales fijos de As ($6 \text{ ng}/\text{m}^3$), Cd ($5 \text{ ng}/\text{m}^3$), Ni ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$) y un valor límite anual para Pb de ($500 \text{ ng}/\text{m}^3$) de concentración en el aire ambiental.

En la figura 1.18 se resumen las fracciones de tamaño de partículas según el convenio para la toma de muestras establecido en la norma UNE-EN 481:1995 en lo referente a la capacidad de penetración de las distintas fracciones del material particulado atmosférico en el organismo.

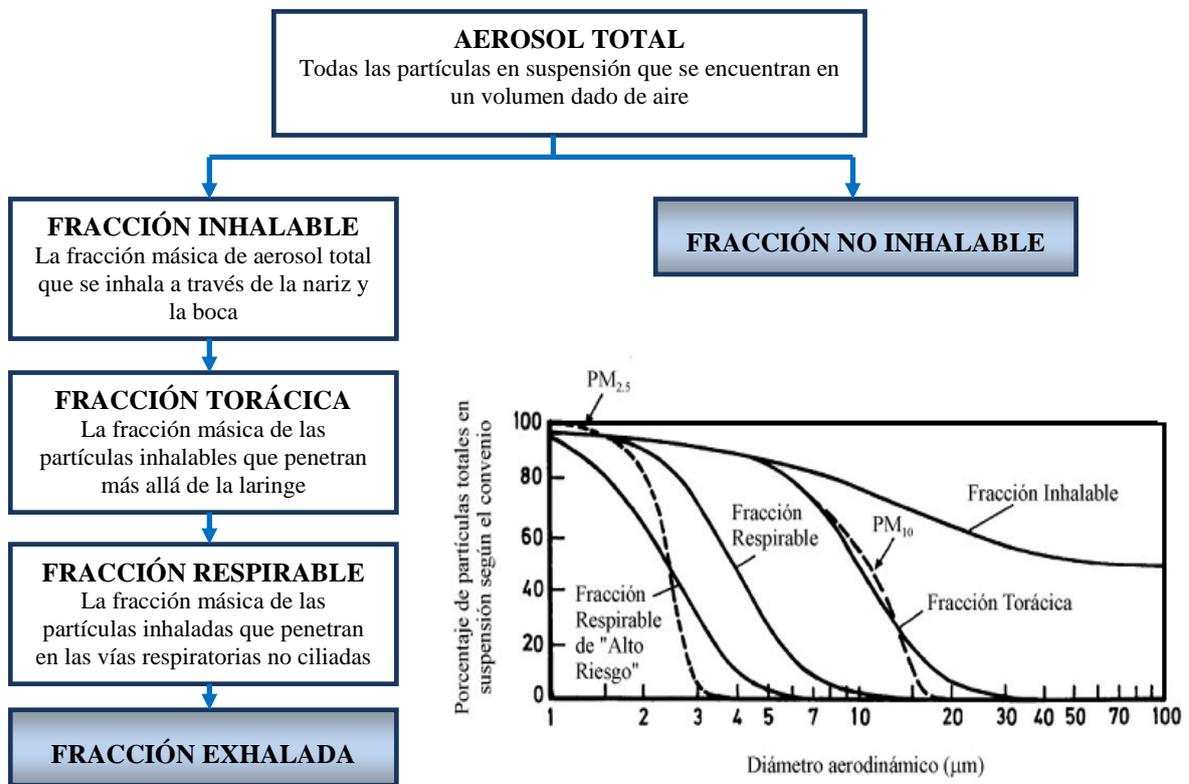


Figura 1. 18.- Convenio para la toma de muestras de las fracciones inhalable, torácica, respirable, PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ según la norma UNE-EN 481:1995.

1.7.3.- Factores que determinan la exposición a partículas por inhalación.

Los riesgos relacionados con la exposición a partículas del suelo (polvo) por inhalación son función de varios factores, entre ellos; las características físico-químicas de las partículas, la concentración de éstas en el medioambiente, el tamaño de partícula y la fracción de partículas que es inhalada.

1.7.3.1.- Características físico-químicas de las partículas.

Es fundamental distinguir entre polvo o fibras, ya que éstas últimas tienen descritas características de peligrosidad específicas en las que intervienen de manera determinante su forma, tamaño, composición química y persistencia en el aparato respiratorio. En la práctica, se considera que, es el número de fibras que pueden penetrar en el sistema respiratorio el que determina finalmente, la peligrosidad de la exposición. En el caso del polvo (materiales no fibrosos) son su solubilidad, tamaño y concentración ambiental los factores determinantes de la peligrosidad (Abrahams, 2002).

Normalmente se refiere a materia particulada o simplemente polvo, a los aerosoles sólidos insolubles en agua. Los aerosoles constituidos por material solubles se considera que puede penetrar en el organismo en cualquier punto del sistema respiratorio, sin necesidad de llegar a la zona alveolar, ya que por disolución en el líquido que recubre la mucosa respiratoria, pueden atravesarla y llegar fácilmente a los capilares sanguíneos. En cambio, los aerosoles sólidos insolubles sufren una discriminación por el tamaño de partícula, depositándose a lo largo del tracto respiratorio y llegando a las regiones alveolares solamente los más pequeños (INSHT, 2006).

Tabla 1. 11.- Características del material particulado (Seinfeld y Pandis, 2006)

CARACTERISTICAS DEL MATERIAL PARTICULADO SEGÚN LOS MODOS PRINCIPALES		
	Partículas Finas	Partículas Gruesas
Rutas de formación	Reacción química Nucleación Condensación Coagulación Procesos de Nubes-Niebla	Perturbación mecánica Suspensión de polvos
Composición	Sulfatos Nitratos Amonio Ion hidrógeno Carbono elemental Compuestos orgánicos Agua Metales (Pb, Cd, V, Ni; Cu, Zn, Mn, Fe, etc.)	Polvo resuspendido Cenizas de carbón y crudos Material de corteza (Si, Al, Ti, Fe) óxidos CaCO ₃ , NaCl Desgaste de llantas
Solubilidad	En general, solubles Higroscópicas	En general, insolubles No Higroscópicas
Tiempo de vida	Días o semanas	Minutos o días
Distancia recorrida	Cientos a miles de kilómetros	Menos de 10km

Otro aspecto importante es la presencia de cuarzo, calcita y dolomita, ya que la inhalación de partículas minerales de sílice y polvos carbonáceos, entre otros, representan un riesgo potencial para la salud ya que pueden desencadenar una respuesta patológica del sistema respiratorio. Sin embargo, mientras que calcita y dolomita (compuestos de CaCO₃) pueden ser total o parcialmente disueltos en los pulmones por fluidos lisosomales que poseen pH ácido (Fubini y Otero, 1999) no ocurre lo mismo con el cuarzo ni con la franklinita, que es sumamente estable e insoluble en la mayoría de medios ácidos, básicos y quelatantes (Pozo y Carretero, 2007).

Entre la gran variedad de partículas atmosféricas destacamos, por ser objeto de este estudio, las de minerales transportados por el aire ya que tienen elevadas concentraciones de muchos elementos traza como, plomo, cadmio, cinc y cobre, y por tanto, son consideradas de sumo interés para la salud.

1.7.3.2- Concentración de partículas en el medio ambiente. Influencia del clima en la emisión de partículas

La concentración de partículas en el medio ambiente depende principalmente de la fuente emisora. El material particulado atmosférico es un parámetro clave en el monitoreo de la calidad del aire, no sólo por sus potenciales impactos ambientales y de salud (Reis et al., 2002; WHO, 2003; Bates et al., 2005), sino también por su importante papel en el clima mundial y la química atmosférica (Arimoto, 2001).

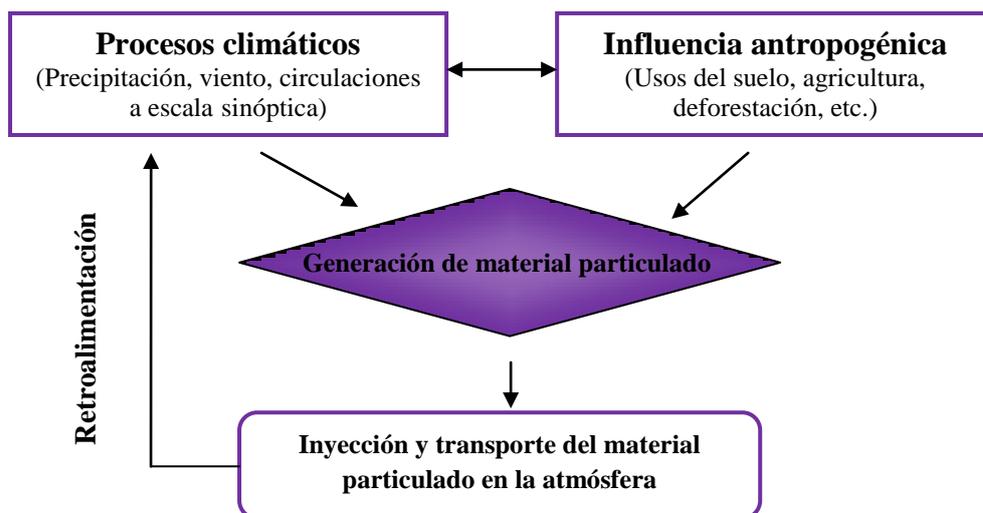


Figura 1. 19.- Interacción entre el material particulado atmosférico y el clima, considerando la influencia del factor antropogénico (según Arimoto, 2001).

La cantidad de polvo mineral en suspensión en la atmósfera no es simplemente una respuesta a los cambios en el clima, sino que el propio polvo puede ejercer influencias directas e indirectas sobre el clima a través de sus propiedades físico-químicas. Lo que sugiere que existan posibles retroalimentaciones entre las cargas de polvo en la atmósfera y el clima (Arimoto, 2001).

Es un hecho conocido que el transporte eólico puede tener lugar por distintos mecanismos que afectan a la mecánica de fluidos, influyendo velocidad, flujo y tamaño de partícula. En concreto, la emisión de partículas minerales se genera por medio de la acción de los vientos sobre la superficie terrestre, en forma de emisiones fugitivas, como ocurre en las regiones principalmente áridas y semiáridas tales como la cuenca del Mediterráneo (Rodríguez et al., 2001 y Escudero et al., 2007). A pesar de que la mayor parte de las emisiones de material mineral son de origen natural, es necesario considerar la existencia de un número limitado de fuentes de material particulado mineral de origen antropogénico como son las aglomeraciones urbanas, las plantas de producción, etc., (Santacatalina et al., 2010).

1.7.3.3- Tamaño de partícula y elementos traza.

Como comentábamos anteriormente, las partículas de suelos contaminados pueden movilizarse, contribuyendo así con partículas en suspensión en el aire (Brunekreef y Russell, 2009; Schmidt, 2010), tales como partículas totales suspendidas (TPS<100µm), PM10 (diámetro aerodinámico <10 µm) (Yakovleva et al., 1999; Mosseti et al., 2005) y PM2.5 (diámetro aerodinámico <2.5 µm). Los elementos traza potencialmente contaminantes en estas fracciones, presentan riesgos especiales para los seres humanos por inhalación.

Se ha observado que las concentraciones de elementos traza más altas se dan más en las partículas de tamaño más fino ((<2 y <10 µm), Ajmone-Marsan et al., 2008; Madrid et al., 2008; (<50µm), Ljung et al., 2006) que en las partículas gruesas. Esto puede deberse a la mayor área superficial por unidad de masa de las partículas más finas, lo que aumenta la capacidad de adsorción de estas fracciones. Además, las partículas de suelo más finas pueden acumular concentraciones más altas de elementos traza debido a mayor contenido de minerales secundarios (minerales de arcilla, Fe, Mn, óxidos e hidróxidos de Al, y carbonatos) y materia orgánica (Hardy y Cornu, 2006). Las

fracciones más grandes de arena y limo en suelos son principalmente cuarzo, un mineral primario (SiO_2), que es un absorbente muy débil de los metales traza.

Algunos autores han demostrado los efectos del tamaño de partícula en la distribución del metal (Luo et al., 2011). Sin embargo, los tamaños de partículas usados en cada estudio son muy variables. Acosta et al., (2011) consideran que las partículas $<10 \mu\text{m}$ son las más peligrosas para la salud humana debido a: (I) Tienen una gran área superficial que retiene gran cantidad de metal, (II) Se dispersan fácilmente, (III) Son más propensas a atravesar la mucosa gástrica y ser absorbida por los tejidos humanos que las fracciones gruesas y por último, (IV) Tiene la capacidad de entrar en el tracto respiratorio y por tanto se asocian con un aumento de la mortalidad.

En general la distribución de los metales traza en las diferentes fracciones de tamaño de partículas puede ser función de la composición mineralógica y de la cantidad de puntos de adsorción en cada fracción de partículas.

Las investigaciones sobre concentración y posibles fuentes de metales pesados en polvo de carreteras/suelo, han ido aumentando en las últimas décadas. Varios autores se han centrado en los metales pesados del polvo, en su diámetro y en la distribución del tamaño de partículas (Marsan et al., 2008; McKenzie et al., 2008; Duong et al., 2009; Wei y Yang, 2010). Dichos metales se concentran preferentemente en partículas más finas, con densidades más bajas y una mayor área de superficie por unidad de volumen (Kong et al., 2012).

También hay que destacar que la inhalación del polvo depende, además de las propiedades de las partículas, de la velocidad y dirección del aire próximo a la persona, de la cadencia respiratoria y de si la inhalación es a través de la nariz o la boca.

1.7.3.4- Cálculo de la fracción inhalable.

Kennedy y Hinds, (2002) se centraron en seleccionar un tamaño de partícula para el muestreo en el ambiente de trabajo y así, proporcionar una medida adecuada del riesgo para la salud asociado con la exposición a un contaminante en el aire, dado el conocimiento de las propiedades físicas y toxicológicas de las partículas. Para ello hicieron uso de un maniquí y un túnel de viento, y así estudiar cada una de las variables y parámetros del proceso (Figura 1.20). Las agencias responsables en los EE.UU. y los países de la Comunidad Económica Europea han comenzado a incorporar criterios de

muestreo de tamaño selectivo de partículas en la fijación de límites de exposición profesional basados en la salud.

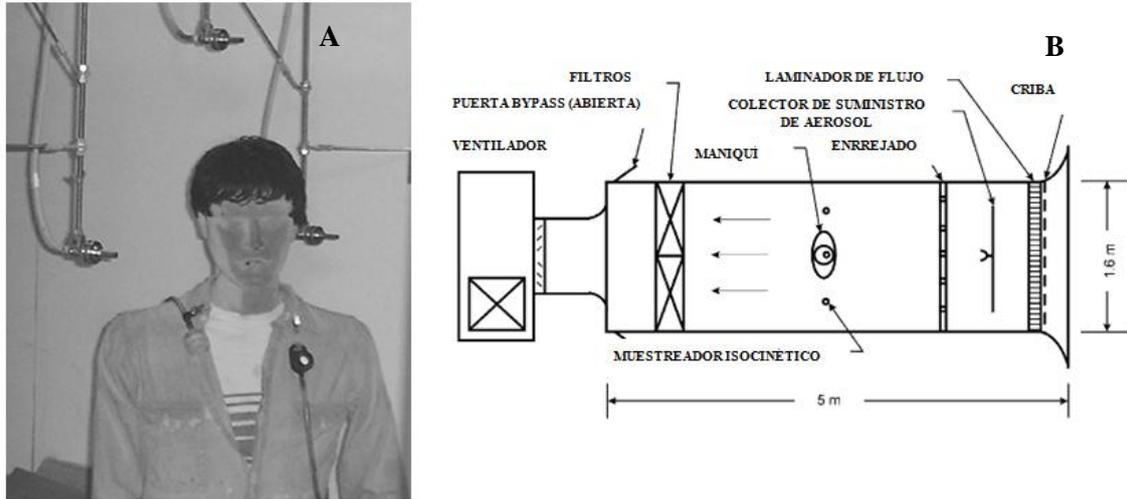


Figura 1. 20.- Maniquí (A) y túnel de viento (B) (Modificado de Kennedy y Hinds, 2002).

Con el fin de poder proporcionar un valor lo más próximo a la realidad, Kennedy y Hinds, (2002) se centran en la fracción inhalable (IF), que se define como la “fracción de partículas, en función del diámetro aerodinámico que se inhala a través de la nariz o la boca durante la respiración” (ACGIH, 1999b). Tras la recopilación por varios autores de gran cantidad de estudios, desarrollaron una ecuación de muestreo para la materia particulada con unos parámetros generalizados que más tarde Vicent et al., (1990) perfeccionaron:

$$IF = 0.5 (1 + \exp(-0.06da)) + 10^{-5}U^{-2.75}\exp(0.055da) \quad \text{Equ.(9)}$$

Donde (U) es la velocidad media del viento 4.69 m/s y (da) es el diámetro de tamaño de partícula. La ecuación fue limitada para partículas menores de 100 μm y para velocidad de viento en un rango de 1-9 m/s. Sin embargo, el tamaño de 100μm eran una limitación, pero Kennedy y Hinds, (2002) observaron que no existían evidencias de riesgo para la salud que obligaran a ampliar el rango.

1.7.4.- Efectos para la salud por exposición a material particulado.

El sistema respiratorio constituye la principal vía de entrada del material particulado en el organismo. La deposición de las partículas en diferentes partes del cuerpo humano depende del tamaño, forma y densidad de las partículas, así como de la

respiración del individuo (nasal u oral). Posteriormente, los efectos que puede inducir el material particulado en el organismo dependen de la granulometría, la morfología y la composición química de las partículas, el tiempo de exposición y la susceptibilidad de cada persona.

Todas las partículas de diámetro $<100\mu\text{m}$ (PST; partículas inhalables), pueden alcanzar la región extratorácica, las $<10\mu\text{m}$ (PM10, partículas torácicas) tienen un tamaño suficiente para penetrar en la región traqueobronquial pero sólo aquellas de diámetro $<2.5\mu\text{m}$ (PM2.5, partículas alveolares) pueden alcanzar la cavidad alveolar y, por tanto, provocar mayores afecciones (Figura 1.21).

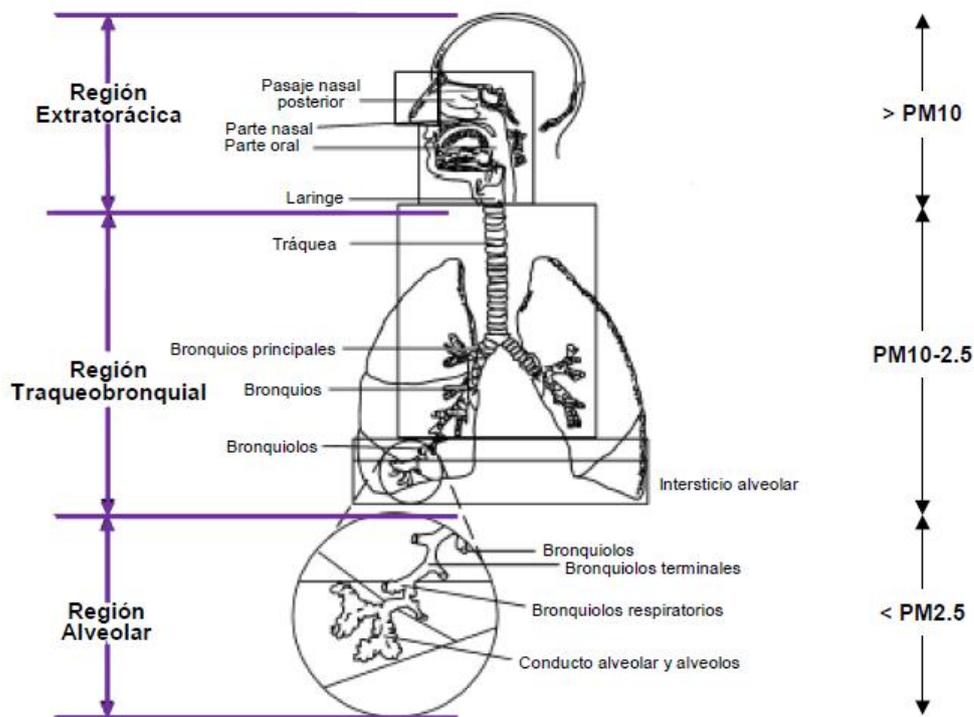


Figura 1. 21.- Representación de las diversas regiones del aparato respiratorio humano (según EPA, 2002).

Los principales mecanismos de defensa del tracto respiratorio frente a la materia particulada son el mecanismo mucociliar, que actúa en las regiones de las vías superiores y traqueobronquial (Lippmann et al., 1980), y el mecanismo de endocitosis y exocitosis (Summers, 1991) que supone la acción de los macrófagos en la región alveolar. En las vías superiores quedan depositadas las partículas de mayor tamaño que pueden ser eliminadas en unos minutos mediante el estornudo o por deglución. Las partículas que se depositen en la región traqueobronquial son desplazadas hasta la

larínge gracias al movimiento de los cilios y, posteriormente, serán deglutidas. Las partículas que se depositen en la región alveolar serán transportadas hacia los bronquiolos por los macrófagos o pasarán al sistema circulatorio o linfático. El tiempo de eliminación de las partículas de la región traqueobronquial es relativamente corto comparado con el correspondiente de la región alveolar (Fernández y Casan, 2012).

La presencia de metales en las partículas más finas pueden implicar un mayor riesgo para la salud humana, como son las enfermedades respiratorias y cardiovasculares e incluso de mortalidad (Madrid et al., 2008; Marsan et al., 2008).

Es de especial importancia para la salud el plomo (Pb), debido a que es captado por algunas células epiteliales de los bronquiolos y de los alvéolos provocando algunas alteraciones morfológicas en ellas. Otros efectos causados por el Pb son; anemia, alteraciones renales, y principalmente daños en el sistema nervioso, como encefalopatía, trastornos en el aprendizaje, hiperquinesia; todos observados especialmente en niños (ASTDR, 1997). La mayoría de los metales que componen el material particulado respirable (As, Cd, Ni, Cr, V, Mg) son de conocido potencial carcinogénico, en especial en las vías respiratorias.

A partir de numerosos estudios epidemiológicos llevados a cabo en las décadas de 1980 y 1990 se han obtenido suficientes datos para afirmar que existe una correlación significativa entre la exposición al material particulado atmosférico y diversos efectos adversos sobre la salud (Brunekreef et al., 1997; Künzli et al., 2000). En estos estudios los niveles de material particulado han sido caracterizados de diferentes formas, incluyendo la concentración en masa total (Partículas en Suspensión Totales, PST), la concentración de algunas de sus fracciones (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) o la composición química. Según sus resultados, a modo de ejemplo, en Austria, Suiza y Francia el 6% de las muertes anuales (aproximadamente 40.000 muertes/año) son atribuibles a la contaminación por partículas atmosféricas (Künzli et al., 2000). Los efectos de la exposición al material particulado atmosférico se observan tanto en episodios de contaminación crónicos como agudos (WHO, 2002).

Como resultado de estos estudios, la OMS en su informe de enero de 2003 recomienda el desarrollo de la directiva europea de Calidad del Aire en lo referente al PM_{2.5}. Asimismo, debido a la evidencia existente en la literatura que demuestra los efectos adversos de la fracción gruesa (PM 2.5-10, Künzli et al., 2000) sugiere garantizar la vigencia de la normativa respecto a PM₁₀ (WHO, 2003).

1.8.- RIESGO DÉRMICO.

Los riesgos asociados con la exposición cutánea a suelos contaminados están insuficientemente caracterizados, pero sin embargo, deben de ser estimados para poder definir las acciones correctivas necesarias.

La absorción dérmica de los contaminantes presentes en el suelo o en agua es una ruta potencial de exposición humana a contaminantes del medio ambiente. La absorción dérmica depende de múltiples factores, entre otros: área de la piel expuesta al contaminantes, lugar del cuerpo que fue expuesto, duración del contacto, concentración del contaminante en el punto de contacto con la piel, permeabilidad del compuesto, medio que sirvió de vehículo del contaminante y condiciones e integridad de la piel (EPA, 1992).

El proceso de evaluación del riesgo dérmico sigue el siguiente esquema (Figura 1.22):

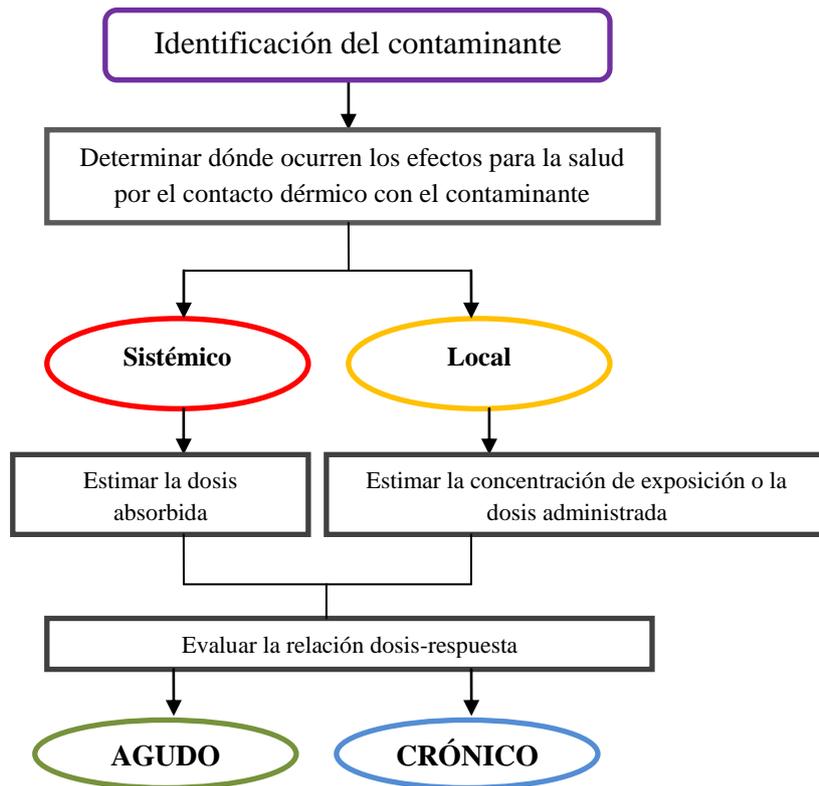


Figura 1. 22.- Proceso de evaluación del riesgo por contacto dérmico (Modificado de EPA, 1992).

El problema de la evaluación de riesgos es determinar si la absorción de los productos químicos en la piel o la penetración de éstos, es suficiente para causar toxicidad tanto en el punto de entrada como en el interior del cuerpo. Con el fin de evaluar los riesgos de exposición potencial, es esencial disponer de una buena información sobre el flujo de las sustancias químicas a través de la barrera de la piel, la cantidad de producto químico en la superficie y las velocidades de transferencia a la piel (EPA, 1992).

Los compuestos tóxicos que entran al organismo por vía dérmica deben atravesar una serie de capas o estratos que forman la piel hasta llegar a los capilares sanguíneos y poder ser absorbidos. El conocimiento de la naturaleza y disposición de dichas capas, es por tanto, indispensable para entender la ruta que sigue el xenobiótico hasta alcanzar el torrente sanguíneo (INSHT, 2005).

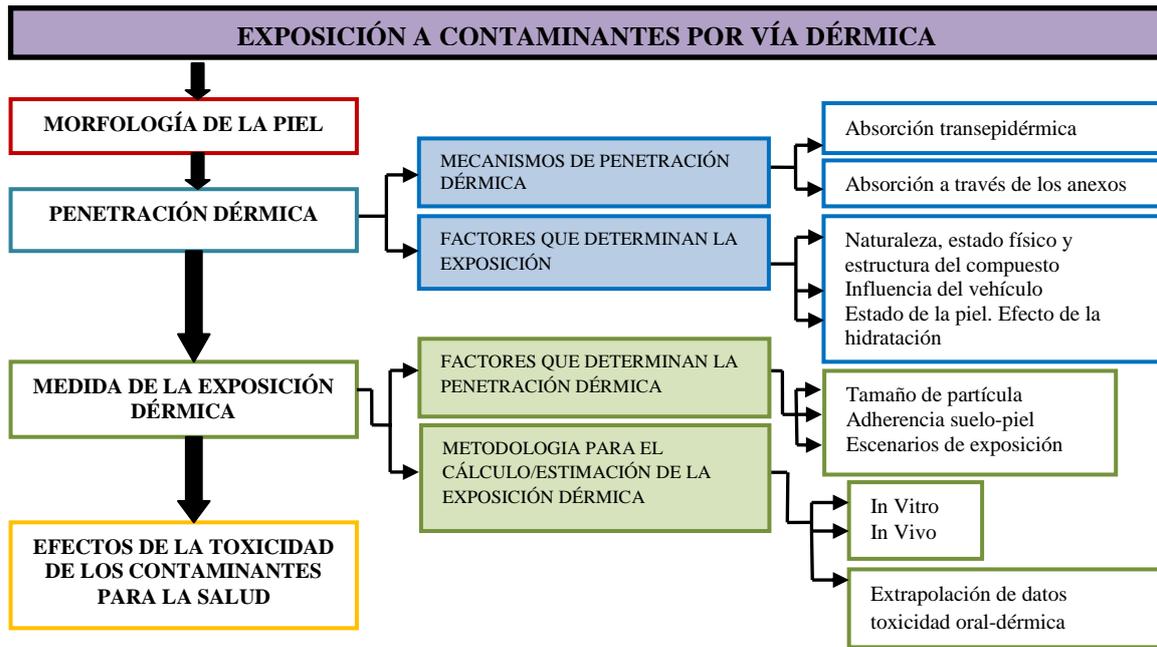


Figura 1. 23.- Esquema de la exposición con contacto dérmico.

1.8.1.- Morfología de la piel.

La piel tiene varias funciones como son la homeostasis, la termorregulación, la protección, la sensación y el metabolismo. Es un órgano con varias capas altamente organizadas y heterogéneas, que incluyen los anexos tales como las glándulas sudoríparas, las glándulas sebáceas y los folículos pilosos.

La capa más externa de la piel es la epidermis (de aproximadamente 100µm de grosor), que se separa de la dermis (de unos 500-3000µm de espesor) por la membrana basal (capa hidrofílica). La capa más externa de la epidermis, es el estrato córneo de aproximadamente 10-40µm de espesor, es una capa hidrófoba y se cree que esta capa es la que actúa como barrera de difusión limitante en la absorción de la mayoría de sustancias depositadas sobre la piel (Bolzinger et al., 2012).

Los queratinocitos son células primarias de la epidermis, son metabólicamente activos y capaces de dividirse. Migran desde los estratos más bajos (el estrato germinativo) a través de diferentes capas a la capa cornea que es la más externa y luego se desprende en forma de escamas (corneocitos). Como los queratinocitos migran desde las capas más profundas de la epidermis hasta la exterior, acumula queratina y gránulos de lípidos. Éstos son los que proporcionan la barrera primaria para impedir la pérdida de

líquido del cuerpo y la absorción de compuestos tóxicos en el cuerpo (Poet y McDougal, 2002).

La dermis se encuentra debajo de la epidermis y se compone principalmente de fibroblastos es una capa hidrofílica. Proporciona la elasticidad de la piel, contiene las células inmunes y tiene la red vascular que suministra a la epidermis con nutrientes que pueden llevar sustancias absorbidas en el cuerpo. La última capa y más profunda es la hipodermis, está constituida por tejido conjuntivo y tejido adiposo que actúa de aislante térmico.

1.8.2.- Penetración dérmica.

1.8.2.1.- Mecanismos de penetración dérmica.

El proceso de penetración dérmica a través del estrato córneo se produce en varias etapas; en primer lugar la penetración, el contaminante debe entrar en contacto con la superficie del estrato córneo para atravesarlo. En segundo lugar la permeación, debe difundirse a través de las diferentes capas que lo conforman y por último la resorción, pasará al resto de la epidermis y a la dermis hasta alcanzar el sistema vascular (OECD, 2004; SCCS, 2010).

El transporte del contaminante está controlado por su coeficiente de difusión en el interior de los lípidos del estrato córneo, la retención por adsorción a la queratina de los corneocitos y el coeficiente de partición entre los lípidos y el contaminante (Bolzinger et al., 2012).

La piel es susceptible de ser atravesado por los mecanismos de absorción transepidérmica y a través de los anexos (Figura 1.24).

- Absorción transepidérmica (Intracelular y Intercelular).

El mecanismo principal de penetración a través de las barreras dérmicas es la “difusión simple”, que se explica mediante la llamada Ley de Fick (EPA, 1992). Predomina la vía intercelular a través de los lípidos sobre la intracelular (Elias, 1983). Entre las sustancias absorbibles, las de carácter hidrófilo prefieren pasar a través del estrato córneo por la vía intracelular. Para ello es necesario que las moléculas de contaminante crucen los lípidos intercelulares para poder saltar de un corneocito a otro,

por lo tanto la penetración debe de ser un vía parcialmente intercelular y esta ruta puede ser la determinante de la velocidad (INSHT, 2005; Bolzinger et al., 2012).

- Absorción a través de los anexos.

Su importancia relativa es menor porque la superficie de intercambio es mucho menor, aunque la capacidad de penetración (coeficiente de difusión) sea más alta. Lo característico de esta vía es el mecanismo denominado “entrada de choque”, haciendo referencia a la cantidad y rapidez con que penetra el contaminante en una primera fase, antes de que se sature el mecanismo debido a la pequeña superficie de intercambio que representan los anexos. Las moléculas lipofílicas de tamaño grande y algunos electrolitos pueden penetrar por este mecanismo. Las investigaciones recientes sugieren que la absorción a través de esta vía es importante en casos específicos tales como la penetración de partículas (Barry, 2002).

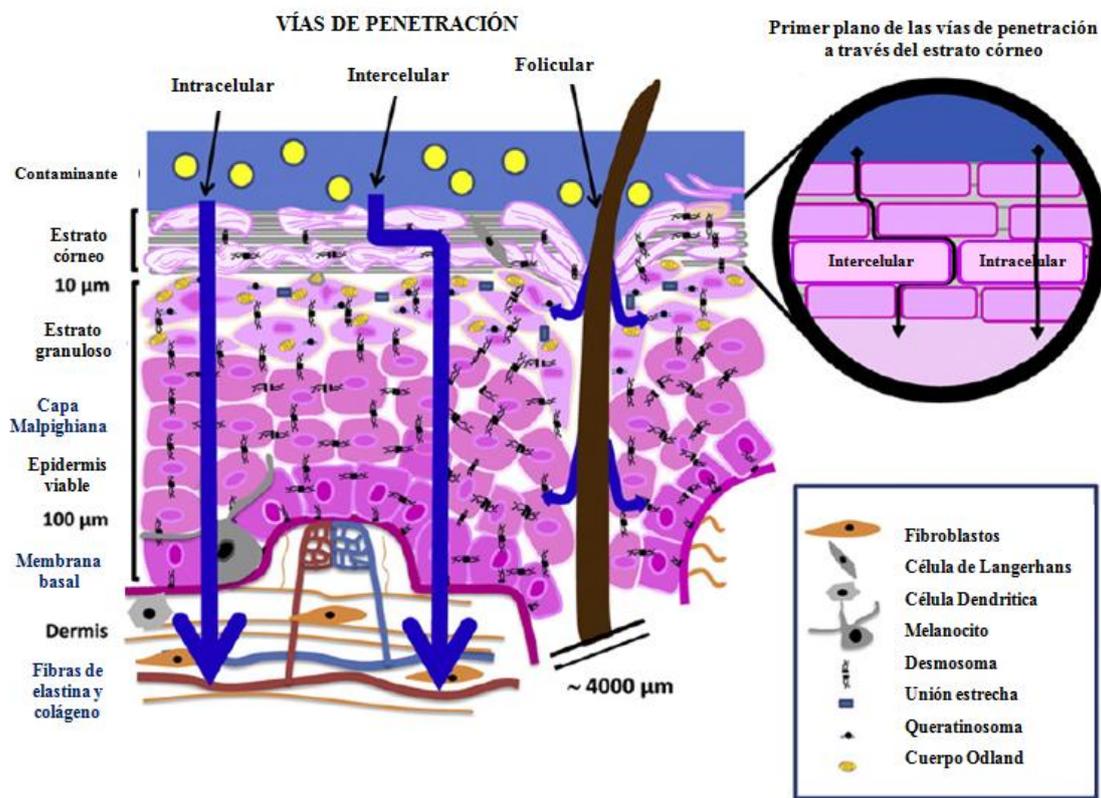


Figura 1. 24.- Boceto de las tres vías de penetración: intracelular, intercelular y folicular. La imagen superior derecha es un primer plano de la capa córnea que muestra las vías intracelulares e intercelulares (Bolzinger et al., 2012).

La ruta intercelular es sin duda la vía principal de penetración pero la penetración a través de los anexos de la piel puede ser muy importante en casos específicos (Illel et al., 1991; Meidan et al., 2005).

La absorción del compuesto químico a través de la piel ocurre principalmente vía difusión y es cinéticamente lenta. La captación de metal está controlada por la carga electronegativa neta de la membrana, que se rige por los poros polares (Foulkes y Bergman, 1993). Sin embargo, no toda la carga de metal acumulado se absorbe necesariamente en las células vivas y tejidos del cuerpo. Una proporción de los metales se puede unir a las estructuras extracelulares compuestas de colágeno, quitina, otros materiales fibrosos, etc., (Vijber et al., 2005).

Fleming y Richards, (1982) en un estudio con lombrices de tierra concluyeron que la capa grasa externa adsorbe cantidades significativas de Pb y Fe y sirve como una barrera a la entrada rápida de estos iones metálicos. En comparación con los organismos acuáticos, la capa grasa en la epidermis de los organismos terrestres por lo general es gruesa para proteger al animal de daño, y podría ser limitante de la velocidad en la cinética de la absorción de metales (McLaughlin, 2001). Sin embargo, la conclusión de Fleming y Richards (1982) necesita una cierta revisión, ya que se aplicó un tiempo de exposición corto (1h) y se utilizaron concentraciones extremadamente altas de metal.

1.8.2.2.- Factores que determinan la penetración dérmica.

Los factores que determinan la penetración son la naturaleza, estado físico y estructura del contaminante, la influencia del vehículo que transporta al contaminante, el efecto de la hidratación y el estado de la piel.

1.8.2.2.1.-Naturaleza, estado físico y estructura del compuesto.

Los compuestos hidrosolubles en general penetran a través de la piel de forma lenta y dificultosa, ya que la primera capa del estrato córneo es hidrófoba. Si se trata de moléculas grandes, con numerosos grupos polares capaces de interactuar con los propios restos polares del estrato córneo, disminuye sensiblemente la difusividad y la capacidad de penetración.

Los electrolitos aplicados en disolución acuosa no penetran, ya que la carga eléctrica de los mismos interacciona con los componentes del estrato córneo,

retardando, si no impidiendo, la penetración. Así, los iones de las sales solubles de los metales cobalto, cinc y plata no penetran prácticamente. Por lo tanto, las formas metálicas que presentan baja solubilidad en el suelo, presentan una absorción percutánea insignificante (Lowney et al., 2005).

1.8.2.2.2.- Influencia del vehículo.

El vehículo o compuesto utilizado para facilitar la aplicación del producto puede modificar la capacidad de penetración de las sustancias, con respecto a cómo lo harían si estuviesen en estado puro. La solubilidad y la concentración de la sustancia pura en el vehículo van a condicionar, por tanto, su permeabilidad.

El estrato córneo tiene regiones hidrofílicas y lipofílicas. Por tanto, las sustancias lipofílicas de pequeño tamaño molecular, tendrán más facilidades para penetrar. En estos casos la solubilidad característica del vehículo aporta el complemento necesario para aumentar la capacidad de penetración de la sustancia (Spalt et al., 2009).

1.8.2.2.3.- Estado de la piel. Efecto de la hidratación.

Cada zona de la piel presenta unas características propias debido al tamaño celular, grosor del estrato córneo, cantidad de lípidos, etc., que condicionan la capacidad de los contaminantes para penetrar la barrera cutánea.

Algunas sustancias irritantes o de efecto cáustico como los ácidos, los álcalis y los detergentes, e incluso algunos metales, pueden actuar sobre la parte más externa del estrato córneo, dañando la capa protectora de la piel y modificando su permeabilidad (INSHT, 2005). La integridad de la piel es, por tanto, un factor fundamental para el mantenimiento de su función de barrera. El exceso de estrato córneo causado por dolencias de tipo descamativo, como soriasis, dermatitis seborreica, etc., constituye un factor importante en el incremento de la permeabilidad de la piel

Las propiedades de la piel pueden variar con el grado de hidratación de la misma. Se requiere un mínimo de humedad para asegurar la función barrera del estrato córneo, pero más allá de esto, un grado alto de humedad podría aumentar hasta en 10 veces la permeabilidad de la piel. El efecto de la humedad de la mano en la distribución de tamaño y cantidad de partículas de suelo adheridas a las manos ha sido investigado (Yamamoto et al., 2006). Hay que tener en cuenta que la acción mano-boca típica en

niños, hace que aumente el contenido de humedad y probablemente será mayor que en los adultos. Además, el contenido de agua de la piel humana se sabe que disminuye con la edad (Potts et al., 1984)

El efecto de las condiciones ambientales sobre la penetración percutánea puede ser una variable importante para la evaluación de riesgos en humanos, ya que las condiciones externas pueden ser muy importantes en la exposición. La temperatura y la humedad, alteran la penetración percutánea (EPA, 1992), lo que puede llevar a un aumento de la biodisponibilidad.

1.8.3.- Exposición dérmica.

La exposición dérmica es un proceso dinámico de contacto entre un agente químico y la piel, en una determinada superficie de la misma, y a lo largo de un período concreto de tiempo. La Agencia de Protección Medioambiental (EPA, 1996) la define como "la cantidad de contaminante en contacto con la capa exterior de la piel que se encuentra disponible para ser absorbida por vía dérmica y/o para producir un efecto sobre la superficie de la piel".

La medida directa de la exposición dérmica está muy poco desarrollada y comúnmente se utiliza el control biológico para estimar su posible contribución. En un principio, únicamente en el campo de los plaguicidas se desarrollaron métodos de medida directa para evaluar la exposición dérmica (Wester et al., 1996).

El riesgo potencial para la salud de la exposición a metales pesados del suelo contaminado se basa en la cantidad de metal que puede ser extraído de la matriz del suelo por diferentes extracciones. Este enfoque puede sobreestimar el riesgo, ya que no tiene en cuenta las interacciones complejas metal-suelo que pueden provocar una reducción de la cantidad de metal que se desorbe del suelo y es absorbido posteriormente por el cuerpo (Abdel- Rahman et al., 2005). Por lo tanto, hay grandes incertidumbres en el grado en que un producto químico se absorbe por vía percutánea y en la medida en que la sustancia se separa de la matriz del suelo.

El coeficiente de permeabilidad (K_p) y los valores de porcentaje de absorción se obtienen a partir de estudios in vivo e in vitro que usan una amplia gama de técnicas experimentales.

Los estudios *in vivo* dan la medida “fisiológica” de la absorción. Incluye la cuantificación del compuesto inicial, cuantificación de la radiactividad, niveles de metabolitos excretados, metabolitos en sangre, plasma o tejidos.

A menudo se utilizan animales de laboratorio para estimar la penetración percutánea, la extrapolación entre los estudios en animales y la absorción dérmica humana, es particularmente difícil debido a las diferencias en la morfología dérmica. Estudios *in vivo* se han llevado a cabo para compuestos químicos orgánicos (Mayes et al., 2002; Poet et al., 2000, 2002; Bunge et al., 2005), pero en el caso de los metales pesados, el número es más reducido. El arsénico es uno de los pocos elementos estudiados debido a su alta toxicidad (Wester et al., 1993; Lowney et al., 2005, 2007; Spalt et al., 2009).

Los estudios *in vitro* obtienen las constantes de permeabilidad de la piel, se pueden observar los metabolitos de la piel sin la interferencia de efectos sistémicos y pueden obtener incluso los valores para los productos químicos más tóxicos. Tienen que simular con precisión las condiciones *in vivo*, y para ello deben de considerar muchas variables (preparación de la membrana, fluido receptor, temperatura, etc.). Incluyen las células de difusión.

Entre los distintos estudios *in vitro* destacamos los referidos a compuestos inorgánicos. Hay que tener en cuenta que la mayoría de estos estudios se realiza con soluciones acuosas o en fase líquida. Abdel-Rahman et al., (1999, 2005) y Hughes et al., (1995) para arsénico, Abdel-Rahman et al., (2005) para níquel, Wester et al., (1992) para cadmio.

Otro de los estudios que estima la exposición dérmica al material de origen minero, es llevados a cabo por Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, (2008), en el cual se han desarrollado una serie de algoritmos en función de la peligrosidad del material que constituye la fuente contaminante.

Desafortunadamente casi no hay datos disponibles sobre la dosis potencial y la dosis aplicada por vía dérmica. (EPA, 1992). A menudo se requieren extrapolaciones vía a vía de estudios en animales por vía oral o inhalación para evaluar la toxicidad sistémica de las exposiciones de la piel. El objetivo es tratar de relacionar matemáticamente dosis internas de la ruta en la que se realizó el estudio de toxicidad con la vía de interés (Poet y McDougal, 2002).

1.8.3.1.- Factores que determinan la exposición dérmica.

Los factores determinantes de la exposición dérmica están relacionados con características físico-químicas de los contaminantes: como son el tamaño de partícula, la adherencia del suelo/polvo a la piel, el tiempo de contacto con el contaminante y los distintos escenarios de exposición.

1.8.3.1.1.- Efecto del tamaño de partícula

Para llevar a cabo la evaluación de riesgos de la exposición humana a suelo y polvo, ha de tenerse en cuenta que la fracción del polvo analizada debe ser representativa de la fracción que con mayor probabilidad se adhiera a las manos o la piel de los humanos y que se ingiere o absorbe por vía cutánea. La mayoría de estudios concluyen que las partículas más finas se adhieren mejor a las manos o la piel, que las partículas más gruesas, sin embargo la fracción de tamaño de partícula óptima es aún objeto de controversia entre la comunidad científica.

Las partículas más finas de suelo tienden a adherirse de manera más eficiente a las manos (Yamamoto et al., 2006). Se cree que estas partículas deben tener un grado de finura de <100 micras, especialmente <50 micras (Yamamoto et al., 2006; Siciliano et al., 2009). Además, las partículas de arcilla muy finas (<2 micras) se podría incorporar a la superficie de la piel (a través de la absorción dérmica), debido a que son de la misma escala de rugosidad que la superficie de la piel y se vuelven resistentes a la limpieza (Sheppard y Evenden, 1994).

Por lo tanto, las fracciones de partículas de suelo con un diámetro de menos de 100µm debe ser de mayor importancia para la salud humana en las áreas urbanas, incluyendo las fracciones de <100 µm, <50 µm, <10 µm y < 2 µm. (Luo et al., 2011)

Que Hee et al., (1985) informaron en un estudio con un rango de fracciones entre 0 y 833µm, que las partículas de menos de 246 µm se adhirieron mejor a la manos de los niños que las partículas mayores, y eran por tanto las que mayor probabilidad de ser ingeridas presentaban. Por otra parte, Duggan et al., (1985) encuentra que las partículas de menos de 10µm de diámetro son las que se encuentran en las manos de los niños en un porcentaje del 90-98% (el máximo varió entre 80-100µm). Zhi-Guo et al., (2012) concluye que las partículas mayores de 250µm deben ser eliminadas en la evaluación de riesgos por exposición dérmica, ya que no se adhieren.

1.8.3.1.2.- Adherencia suelo-piel.

Entre los factores de exposición utilizados para predecir el riesgo a través de la vía dérmica está la adherencia del suelo a la piel. Las estimaciones de la adherencia del suelo también se utilizan a veces en las evaluaciones de riesgos de transmisión de la mano a la boca y la ingestión (Kissel et al., 1998a).

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) publicó en 1992 (US EPA, 1992) una recomendación de rango de adherencia del suelo de 0.2 a 1.0 mg/cm² de piel, basado en estudios de laboratorio (Driver et al., 1989) y estudios de campo (Roels et al., 1980). En verdad, estos estudios no eran lo suficientemente óptimos ya que utilizaban cargas de piel y representaban solo seis medidas. Por consiguiente, la adhesión del suelo a la piel fue una de las prioridades para la investigación adicional de un grupo de trabajo patrocinado por EPA (Eastern Research Group, 1994).

EPA recoge en su documento EPA de los EE.UU., (2004) que el factor de adherencia (AF) describe la cantidad de material sólido que se adhiere a la piel por unidad de superficie. Los estudios sobre la adherencia del suelo/polvo han demostrado que (1) las propiedades del suelo/polvo influyen en la adherencia, (2) la adherencia varía considerablemente entre las distintas partes del cuerpo y (3) la adherencia varía con la actividad que se realice. (Sheppard y Even, 1992; Kissel et al, 1996a, 1996b; Holmes et al., 1996)

Los primeros esfuerzos por caracterizar las cargas del suelo en las manos fueron resumidos por Kissel et al., 1996a. Anteriormente Roels et al., (1980) investigaron la adherencia cutánea del plomo en el medio ambiente mediante la comparación de los niveles de plomo en sangre de niños que juegan cerca de una zona de fundición y entornos urbanos de Bélgica.

Choate et al., (2006) investigaron la adherencia a la piel de dos tipos de suelo, uno franco arcilloso y otro limo arcilloso. Observaron que, en contacto con partículas secas, la fracción de tamaño menor de 63µm se adhería a las manos de adultos. También estudiaron los efectos del contenido de humedad del suelo y observaron un aumento de las cargas del medio después del contacto con el suelo con alto contenido en humedad. Resultados similares obtuvieron varios autores (Kissel et al., 1996b; Yamamoto et al., 2006).

1.8.3.1.3.- Tiempo de contacto. Escenarios de exposición.

Tanto el tiempo de contacto como el escenario de exposición son factores que influyen altamente en el riesgo dérmico. Touraille et al., (2005) han demostrado que se absorbe más cantidad de contaminante en la piel pasadas 24h de contacto suelo-piel que a las 8h. También, Wester et al., (1996) vieron una absorción constante durante las 8h primeras y luego un aumento considerable a las 24h.

Los escenarios de exposición (residencial, recreacional, industrial, agrícola, etc.) son determinantes a la hora de evaluar la exposición (Acosta et al., 2014). Antiguas zonas mineras abandonadas con alta cantidad de desechos están hoy día disponibles para el contacto con el ser humano. Ljung et al., (2006) investigaron la exposición infantil a los elementos del suelo de parques infantiles en Suecia. Las zonas eran de diferentes usos del suelo incluyendo carreteras, antiguas y actuales zonas industriales, tierras naturales y centro de la ciudad. Las concentraciones de los contaminantes en cada escenario variaban considerablemente y con ellas la dosis de exposición.

1.8.3.2.- Extrapolación de los datos de toxicidad oral para la exposición dérmica.

Como se ha comentado anteriormente, no existen datos disponibles de toxicidad sistémica derivados expresamente para la ruta dérmica, por lo que la EPA ha optado por realizar una extrapolación desde los datos toxicológicos de la ruta oral.

La metodología para la evaluación del riesgo dérmico da lugar a una estimación de la dosis absorbida. Sin embargo, los índices de toxicidad aportados por IRIS (Integrated Risk Information System, 2000) es decir, RfD, SF, etc., se basan generalmente en dosis administradas. Por lo tanto, para caracterizar el riesgo por vía cutánea, es necesario realizar un ajuste del factor de toxicidad oral para así poder representar una dosis absorbida en lugar de dosis administrada (EPA, 2004).

Hay que tener en cuenta que esta aproximación tiene su aplicación en situaciones de dosis bajas y exposición a largo plazo (crónica) y no considera los efectos que puedan generarse en el portal de entrada. En la extrapolación, es necesario tener en cuenta que las dosis de referencia y factores de pendiente de la ruta oral se han calculado para una cantidad administrada, mientras que la exposición a través de la ruta de exposición dérmica se calcula como dosis absorbida (Instrucción Técnica, 2011). Además, el ajuste del valor de la toxicidad de oral a dérmico no tiene en cuenta que

puede darse una desactivación o una potenciación de la toxicidad del compuesto por la generación de coproductos metabólicos a través del tracto intestinal, que no ocurren a través de la piel, o viceversa, que sí ocurren al atravesar las paredes dérmicas y no en el intestino. Hay que tener en cuenta que la permeabilidad de la piel es de un orden de magnitud menor que la membrana del epitelio intestinal (Hadgraft et al., 1989).

1.8.4.- Efectos de la toxicidad química de los contaminantes para la salud humana.

Las propiedades químicas del contaminante (solubilidad en agua o en grasas) y el estado de la piel son los factores que más influyen en el grado de penetración de un agente químico en la sangre a través de la piel.

Los efectos derivados de la exposición dérmica a contaminantes químicos pueden ser locales, provocando trastornos en la piel, tales como irritaciones, dermatitis, sensibilización o cáncer, o sistémicos, causando alteraciones o daños en órganos o sistemas específicos (hígado, riñón, etc.) una vez absorbidos y distribuidos por el organismo. La absorción de sustancias a través de la piel puede contribuir significativamente a la dosis global absorbida.

En nuestro caso, existe una variabilidad de efectos importante dada la diferencia en cuanto a la reactividad de los materiales. Parte de dichos materiales presentan un pH ácido debido a la existencia de ácido sulfúrico, y por tanto pueden resultar corrosivos, destruyendo los tejidos sobre los que actúa el tóxico e irritantes, mediante irritación de la piel o las mucosas al contacto con el tóxico.

Independientemente existe la posibilidad de que parte de los metales solubles (As, Pb, Cd, Cu y Zn) puedan ser absorbidos por vía dérmica.



CAPÍTULO II

Objetivos, Justificación y Plan de Trabajo

2.- JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

Existen numerosas zonas de minería polimetálica que han quedado abandonadas, muy frecuentemente ocupan grandes extensiones, y en la actualidad con el crecimiento urbanístico, quedan dentro de las zonas de uso residencia, o muy próximas. Ello lleva consigo la posible afección a las personas, con el consiguiente riesgo.

Para la recuperación de estos suelos, se plantean proyectos de recuperación con gran variedad de tecnologías, en función de las características de cada emplazamiento. La viabilidad de dichos proyectos pasa por cumplir con el objetivo de eficiencia, tanto económica, como social y medio ambiental. Para ello la tecnología que se use debe ser

diseñada *ad hoc* para cada proyecto, siendo absolutamente necesarios los ensayos en campo.

El proyecto que se ha seleccionado para llevar a cabo la investigación objeto de esta Tesis Doctoral, ha sido el “Proyecto Piloto para la Recuperación ambiental de los suelos de la Bahía de Portmán”, que ha puesto en práctica dichos principios de ecoeficiencia.

Además de una exhaustiva investigación en cuanto a la caracterización y análisis de riesgos de los materiales que se encuentran depositados en la bahía, se ha completado con estudios de laboratorio y campo para el diseño de la tecnología de descontaminación *in situ* con materiales carbonatados. Se ha planteado la construcción de Tecnosoles en parcelas experimentales de campo. Por otra parte para la optimización de la tecnología se han realizado unas experiencias en nave cerrada, mediante la preparación de diferentes unidades de Tecnosoles en contenedores, con el fin de controlar los procesos que dan lugar a la transferencia de contaminantes al medio o a las personas.

Dentro de estas experiencias, se construyeron Tecnosoles con distintos porcentajes de carbonato cálcico, mediante su adición y mezcla, a diferentes materiales contaminados seleccionados en la bahía, manteniendo la superficie de los suelos al aire, sin ninguna cubierta encima.

La aplicación de esta tecnología lleva consigo varias incertidumbres asociadas, que requieren una investigación detallada. En función de lo anteriormente expuesto, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es:

Evaluar la relación entre el tipo de tratamiento *in situ* y la minimización de riesgos para la salud de las personas, en Tecnosoles construidos en suelos de zonas de minería polimetálica abandonadas, si esos suelos se dedicaran a un uso residencial.

Todo ello se llevará a cabo mediante la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- 1.- Identificación de peligros asociados a los materiales representativos de la Bahía, en relación con las características físico-químicas y mineralógicas.

- 2.- Modelo conceptual de la contaminación.

Capítulo 2.- Justificación, objetivos y plan de trabajo.

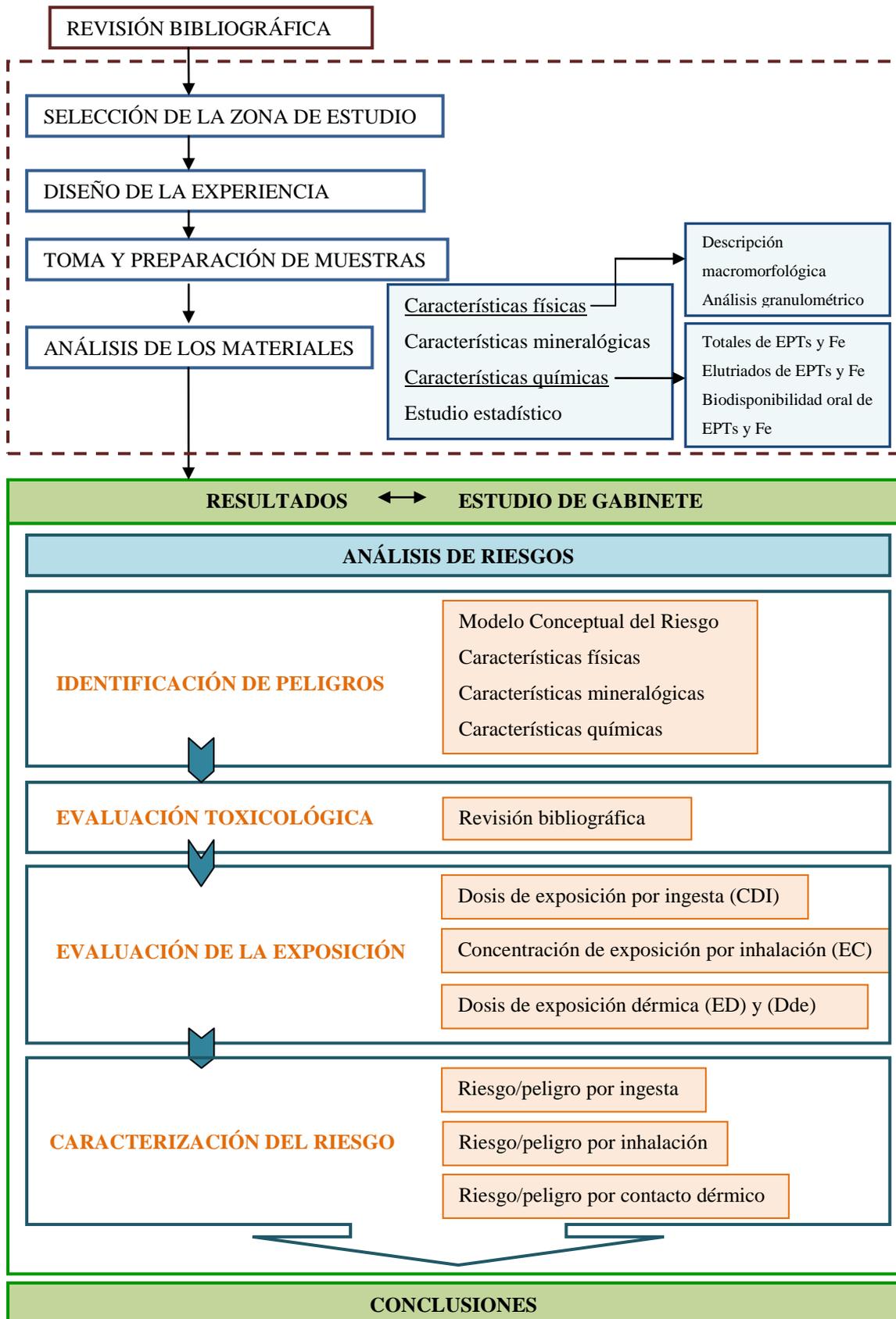
3.- Evaluación de riesgos para la salud por vía de ingesta (y su relación con las tecnologías de tratamiento).

4.- Evaluación de riesgos por vía inhalación (y su relación con las tecnologías de tratamiento).

5.- Evaluación de riesgos por vía dérmica (y su relación con las tecnologías de tratamiento).

6.- Riesgo /Peligro global y su relación con las tecnologías de tratamiento.

PLAN DE TRABAJO





CAPÍTULO III

Materiales y metodología

3.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.

3.1.- ZONA DE ESTUDIO.

3.1.1.- Historia de la minería en la Sierra Minera de Cartagena (La Unión).

La dispersión espacial de minerales de Pb y Zn en la Sierra Minera de Cartagena-La Unión es muy antigua y está relacionada con la evolución de la minería en el sureste español durante más de 2500 años. La historia de cada emplazamiento es compleja, con varios ciclos de explotación a través de casi tres mil años, por lo que las escombreras que quedan son un registro de todas las actividades que han afectado a cada uno de ellos.

Se pueden distinguir dos etapas de la actividad; en primer lugar, una etapa de desarrollo y agotamiento del proceso entre los años 1842 y 1950, que a su vez supuso

un importante impacto demográfico en la zona y el desarrollo de infraestructuras como redes viarias, ferrocarril y el acondicionamiento de los fondeaderos de Cartagena, Escombreras y Portmán (Navarro Hervás, 2004) (Figura 3.1). Entre los años 50 y 90 se produce una nueva etapa de recuperación con el desarrollo de nuevas bases tecnológicas, tras la cual, cesa la actividad. De la Sierra Minera de La Unión se obtenían hasta 1991 minerales de plomo, plata, cinc y otros contenidos en las piritas, que suponían una aportación a la producción nacional del 40% de plomo, el 60% de plata, el 12% de cinc y 130.000 t/año de piritas (Dirección General del Medio Natural, Región de Murcia, 1998).



Figura 3. 1.- Panorámica general de la zona de estudio en el año 1840 (Egea, 1999).

De la importancia de los yacimientos minerales del distrito minero de Cartagena-La Unión existen estimaciones orientativas (Manteca y Ovejero, 1992) de la magnitud original de los yacimientos contenidos, en base a criterios geológicos, apoyados en la gran cantidad de información minera, en los datos estadísticos de producciones, etc. (Tabla 3.1). Según tales estimaciones, la cuantía original de estos depósitos minerales en sus diversos tipos, estratiformes o mantos, filones, disseminaciones y stockworks, monteras o gossan, superaría los 240 millones de toneladas de mineral bruto, con un contenido en elementos del orden de 64 millones de toneladas de Fe, 3.2 M.t. de Pb, 3.8 M.t. de Zn, y 4.000 toneladas de Ag, cifras que los destacan netamente de otros distritos mineros (Martínez y Pérez, 2008a).

Siendo evidente su importancia como acumulación de elementos traza, en cambio a nivel de leyes o contenido metálico relativo se le puede considerar como un

distrito pobre, casi marginal, con las excepciones muy localizadas de ciertos enclaves o filones, como el caso del Cabezo Rajao. Ello explica en buena medida el carácter cíclico y discontinuo de la actividad minera en la zona. Las mayores minas de la Sierra de Cartagena, en cuanto a su tonelaje de mineral, pueden observarse en la Tabla 3.2 (según los datos de Peñarroya-España) (Martínez y Pérez, 2008a).

Tabla 3. 1.- Acumulación de elementos en el distrito minero de La Unión: ensayo de cuantificación, según Manteca y Ovejero (1992).

Yacimientos de la Sierra de Cartagena	Tonelaje mineral (Kt)	Elemento contenido (Kt)			
		Fe	Pb	Zn	Ag
Mineral explotado en época reciente (1940-1990)	90.000	26.176	1.244	1.673	1.54
Mineral residual existente (gossan incluido)	80.000	26.080	1.202	1.328	1.48
Mineral original probable (gossan incluido)	240.000	64.574	3.204	3.811	4.09

Tabla 3. 2.- Tonelaje mineral de las Sierras de Cartagena.

Principales minas de la Sierra de Cartagena	Tonelaje mineral extraído entre 1957 y 1990
San Valentín	18.000.000
Emilia	11.300.000
Tomasa	9.000.000
Los Blancos III	7.000.000 (+otros 11.000.000 por extraer)
Los Blancos I y II	5.600.000
Gloria	3.700.000
Brunita	3.000.000
San José-Gloria Este	1.300.000

3.1.2.- Materiales y reactividad en la Sierra Minera de Cartagena (La Unión).

Los materiales procedentes de las actividades mineras, depositados en balsas de estériles y escombreras junto a residuos de fundición, que se encuentran en la Sierra Minera y Portmán, son de naturaleza muy variada y granulometría heterogénea. Se trata de una mezcla de materiales en la que se distingue restos del tratamiento mecánico y metalúrgico de las menas beneficiadas, constituidos por roca encajante no alterada, roca encajante alterada, mineralización primaria (sulfuros metálicos), mineralización secundaria (alteración hidrotermal) y productos de alteración supergénica de los sulfuros.

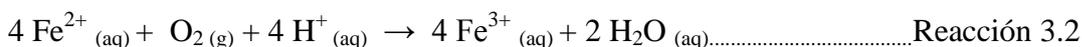
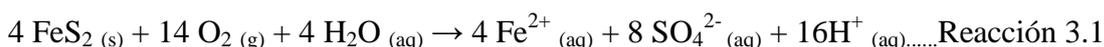
Estos materiales mineros se encuentran en contacto con suelos climax de la zona (Litosoles, Xerosoles cálcicos, mayoritariamente) desarrollados sobre rocas

volcánicas, dolomías, calizas, micaesquistos, etc, que ya contienen unos niveles geogénicos de ETPs. Generalmente se encuentran situados en zonas topográficamente elevadas, en cabeceras de ramblas (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2013).

Los materiales de la sierra sometidos a procesos de meteorización primaria *in situ* (alteración supergénica), dan como resultado diferentes productos según las reacciones de hidratación, hidrólisis, oxidación y disolución, estando la cinética de todas ellas condicionada por el pH, potencial redox y temperatura. Los mecanismos de alteración están favorecidos por diversos procesos de desagregación física como termoclastia, haloclastia, fuerzas biomecánicas, etc. Como consecuencia de todos ellos se producen con el tiempo modificaciones en las propiedades físico-químicas y mecánicas, composición mineralógica y petrológica (Pérez Sirvent et al, 1999; Garcia Rizo et al, 1999; Navarro et al, 2012).

La oxidación de los sulfuros como piritita, debida a la inestabilidad de estas fases cuando se encuentran en un medio oxidante y ácido, es la principal responsable del aumento de la acidez y la formación de una serie de productos en los depósitos procedentes de la actividad minera. Además, constituye una fuente de contaminación por metales pesados que puede afectar tanto a las aguas superficiales como a las subterráneas.

Las reacciones más importantes para la movilización de los metales son las que implican la oxidación de piritita, blenda y galena (Reacciones 3.1 y 3.2).



El CO₂ actúa en el proceso de oxidación produciendo la carbonatación del metal y suministrando iones sulfato que catalizarán futuras reacciones de oxidación, además de aumentar la acidez del medio (Reacciones 3.3 y 3.4).



En la zona mineralizada, las etapas finales del proceso de alteración supergénica conducen a un gran número de sulfatos con diferente grado de hidratación, que aparecen como eflorescencias salinas y que pueden retener metales liberados durante el proceso de oxidación (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2013).

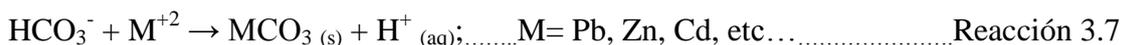
Las aguas ácidas que se generan en estas zonas mineras pueden reaccionar con los carbonatos precipitados durante el proceso de oxidación, produciéndose una neutralización del pH, que supone un primer control en la atenuación de la contaminación por metales mediante procesos de precipitación, coprecipitación y adsorción.



El agua de escorrentía que proviene de materiales circundantes carbonatados no mineralizados presenta un alto contenido en iones bicarbonato, HCO_3^- . Cuando ésta reacciona con las aguas ácidas se produce una coprecipitación de carbonatos básicos de Fe, los cuales retienen cantidades variables de metal pesado.



El metal soluble puede reaccionar con HCO_3^- :



El transporte de los productos de la erosión por el agua se puede dar de distintas formas (Pérez Sirvent et al., 1999):

- Como carga disuelta, procedente de sedimentos que contienen minerales solubles.
- En forma particulada, a partir de material suspendido.
- Como carga de fondo, arrastrados en el fondo de la corriente.

Se puede diferenciar un transporte de flujo rápido que arrastra y lleva a la rambla formas solubles y particuladas similares a las existentes en el lugar de origen y otro transporte de flujo lento que, en material de escombrera, dará lugar a la formación de depósitos en los que se puedan dar nuevos procesos de alteración. Las reacciones químicas que influyen en el transporte de metales de flujo lento son disolución, complejación y adsorción, pudiendo tener lugar, además, procesos de oxidación.

3.1.3.- Bahía de Portmán.

La bahía de Portmán se encuentra al sureste de la Comunidad Autónoma de Murcia, entre Cabo de Palos y Cartagena, en el término municipal de La Unión. El término municipal tiene una superficie de 24,6 Km² y actualmente cuenta con una población de 19263 habitantes (INE Nomenclátor, 2013) que incluye La Unión, Roche y Portmán.

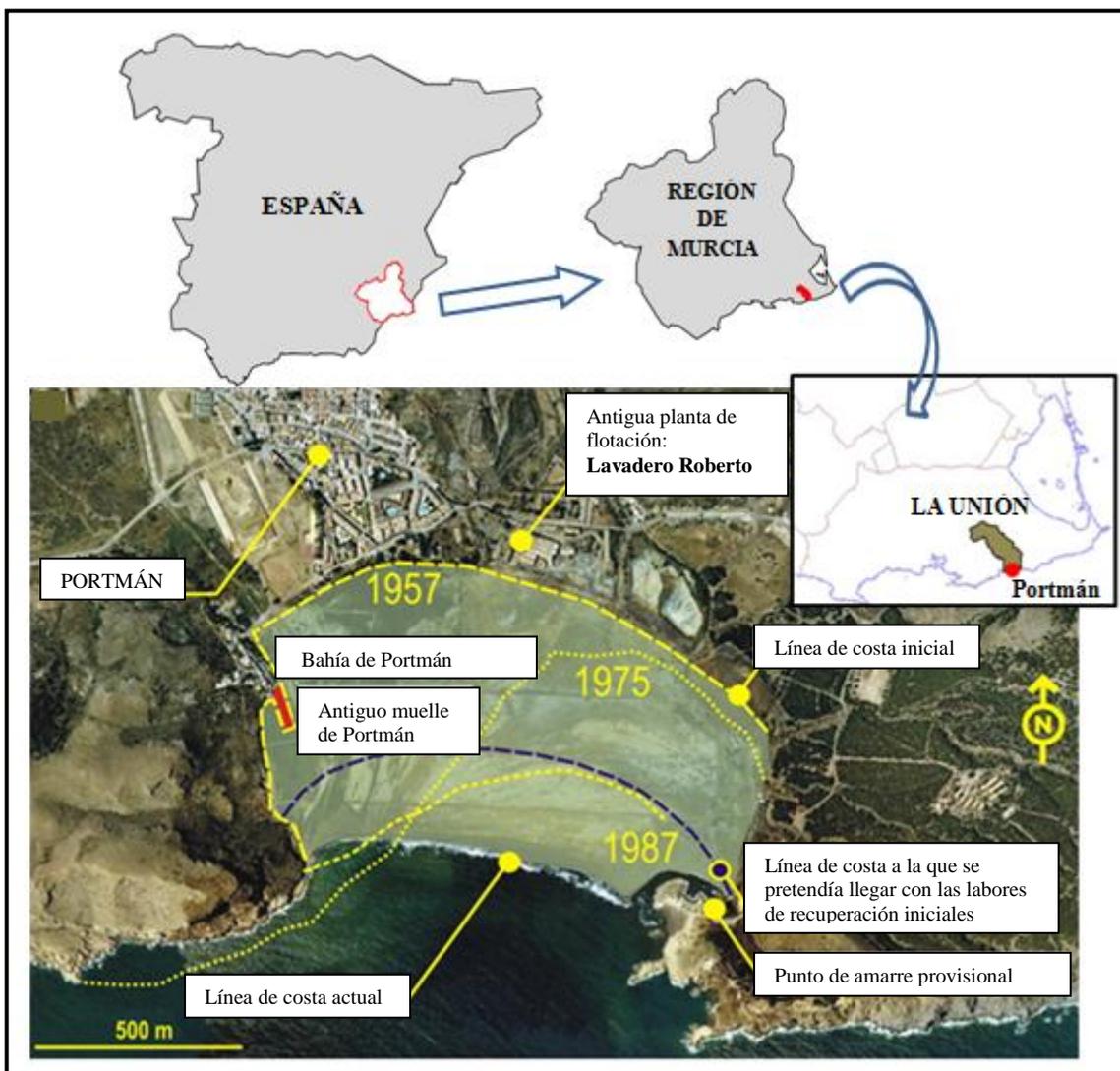


Figura 3. 2.- Vista aérea de la Bahía de Portmán. (Modificado de Oyarzun et al., 2013).

Portmán fue desde antiguo *Portus Magnus*, "puerto grande", y de ahí deriva su nombre. Esta zona tuvo cierto esplendor comercial y como refugio tiempo atrás. Iberos, fenicios, cartagineses y romanos fueron los pioneros de las explotaciones mineras de la sierra y utilizaron la bahía para el transporte por todo el Mediterráneo (Figura 3.2), pero es a partir del año 1957 cuando comienza la minería con explotaciones a cielo abierto y con ella la fase del gran vertido, cuando la sociedad Peñarroya España pone en

funcionamiento el lavadero Roberto, uno de los lavaderos de flotación de los sulfuros: galena, esfalerita y pirita, más grandes del mundo, que trataba 1000 Tm/día (Martínez Sánchez et al., 2008).



Figura 3. 3.- Imagen de la bahía de Portmán a finales del siglo XIX. (Fuente: Región de Murcia Digital).

En el transcurso del tiempo tuvo numerosas modificaciones, constituyendo una de las más importantes la de emplear el agua del mar en todo el proceso de tratamiento del mineral, para lo que se instaló una estación de bombeo en la misma playa. En 1966 se amplía la capacidad del lavadero, y por tanto, en el plano negativo los vertidos al mar, que no cesarían hasta 1990, habiéndose producido para entonces, uno de los mayores desastres ecológicos de la costa mediterránea.

Los elementos principales con los que contaba el Lavadero Roberto en su primera etapa eran, la tolva de descarga de los vagones de mineral, la trituración secundaria (ya que venía triturado de la cantera a menos de 200 mm) mediante un sistema de molinos, cribas, cintas hasta un tamaño menor de 17 mm. De ahí pasaba al edificio del lavadero mediante dos cintas transportadoras de 200 m de longitud que descargaban en una gran tolva (Figura 3.4). A continuación mediante una batería de molinos de barras y después molinos de bolas, en contacto con el agua de mar, se llevaba a cabo la molienda hasta un tamaño de diámetro menor de 180 μ m (Banos y Baños, 2013).

Llegados a este punto, el material pasaba a flotación donde la pulpa del mineral seguía tres tratamientos (preconcentración, remolienda y diferenciación). Para ello hacían uso de cianuros, xantatos, sulfatos de cobre y otros reactivos que son los que hoy hacen que la bahía sea una gran balsa de materiales reactivos, ya que parte de ellos están a la intemperie y varias reacciones están sucediendo (Oyarzun et al., 2013).



Figura 3. 4.- Foto del lavadero Roberto en 1950 (Baños Páez, 2012).

Una vez que los minerales recuperables se habían separado, dos tuberías de 2200 m bajaban los estériles, junto con los restos de sustancias utilizadas en el proceso de flotación diferencial (600 kg/día de cianuro sódico; ácido sulfúrico, xantatos, sulfato de cobre, etc.) eran vertidos al mar a través de dos tuberías de más de 2 km de longitud, que recorrían todo el perfil de la bahía original atravesando el Monte de Punta Galera (Figura 3.5). El vertido fue autorizado por la Administración con fecha de 18 de febrero de 1959. La concesión estaba condicionada a que no afectara las características fundamentales y naturales de la bahía, e incluía la obligación de dragarla para recuperar los calados naturales que se viesan afectados (Baños Páez, 2012). En más de treinta años se han vertido al mar 60 millones de toneladas de estériles de minería lo que ha provocado la colmatación y el aterramiento de 75 hectáreas de la bahía de Portmán; además de sepultar buena parte de la plataforma marina frente a las costas de Portmán.



Figura 3. 5.- Tubería de descarga de residuos del lavadero. Imagen procedente de (La Verdad, 2013).

Los vertidos modificaron profundamente la dinámica litoral, debido al finísimo material en suspensión, que interfería con la dinámica normal del plancton y de los peces (Cesar et al., 2009; Martínez Gómez et al., 2012).

Materiales de la Bahía

Los materiales que constituyen hoy día los suelos de la bahía de Portmán están formados por: contaminación primaria por ser una zona de vertido directo de estériles de lavadero de flotación mineral y drenajes de ramblas con pH ácidos y alta carga metálica soluble, contaminación secundaria (aportes de sedimentos mineros por la acción de la dinámica litoral) y contaminación terciaria (escorrentías y aguas de otras ramblas y ramblizos que desembocan en la bahía y aportan materiales de atenuación natural) (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2013).

Concretamente los materiales más representativos son aquellos que tienen su origen en la actividad del Lavadero Roberto. El esquema (figura 3.6) muestra las transformaciones de los materiales procedentes de las canteras que pueden identificarse en la actualidad.

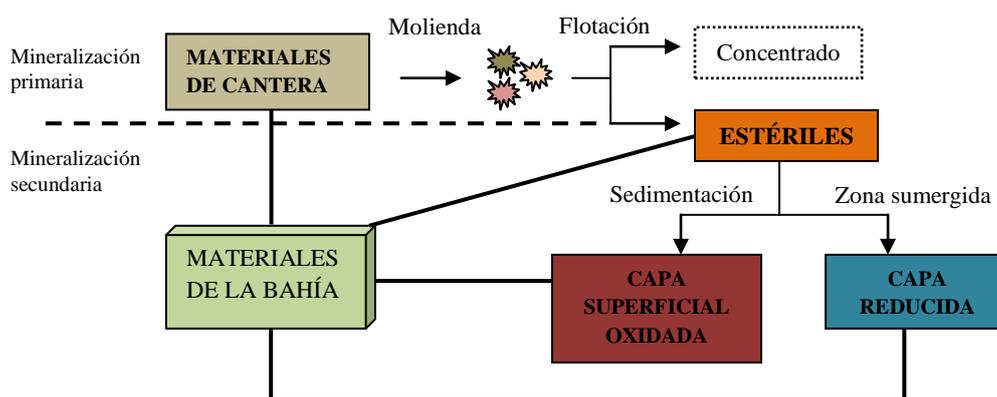


Figura 3. 6.- Materiales y procesos en la Bahía de Portmán (Modificado de Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2013)

Se considera que tras el cese de los vertidos en 1990 se ha podido alcanzar un cierto equilibrio, los sedimentos están sometidos a la dinámica marina, especialmente los más próximos a la línea de mar, y a los efectos de las lluvias, escorrentías y otros vertidos. Esto implica una gran variedad de materiales en los que la granulometría define el origen del sedimento; la textura fina corresponde a estériles sin lavar y la textura gruesa a estéril lavado depositado por la acción del agua del mar, lo que ha llevado consigo una granoselección, dando como resultado un enriquecimiento en partículas gruesas (Martínez Sánchez et al., 2008).

3.2.- DISEÑO DE LA EXPERIENCIA Y TOMA DE MUESTRAS.

El material empleado para la realización de esta Tesis Doctoral proviene del:
“Proyecto piloto de recuperación de los suelos contaminados de la Bahía de Portmán”

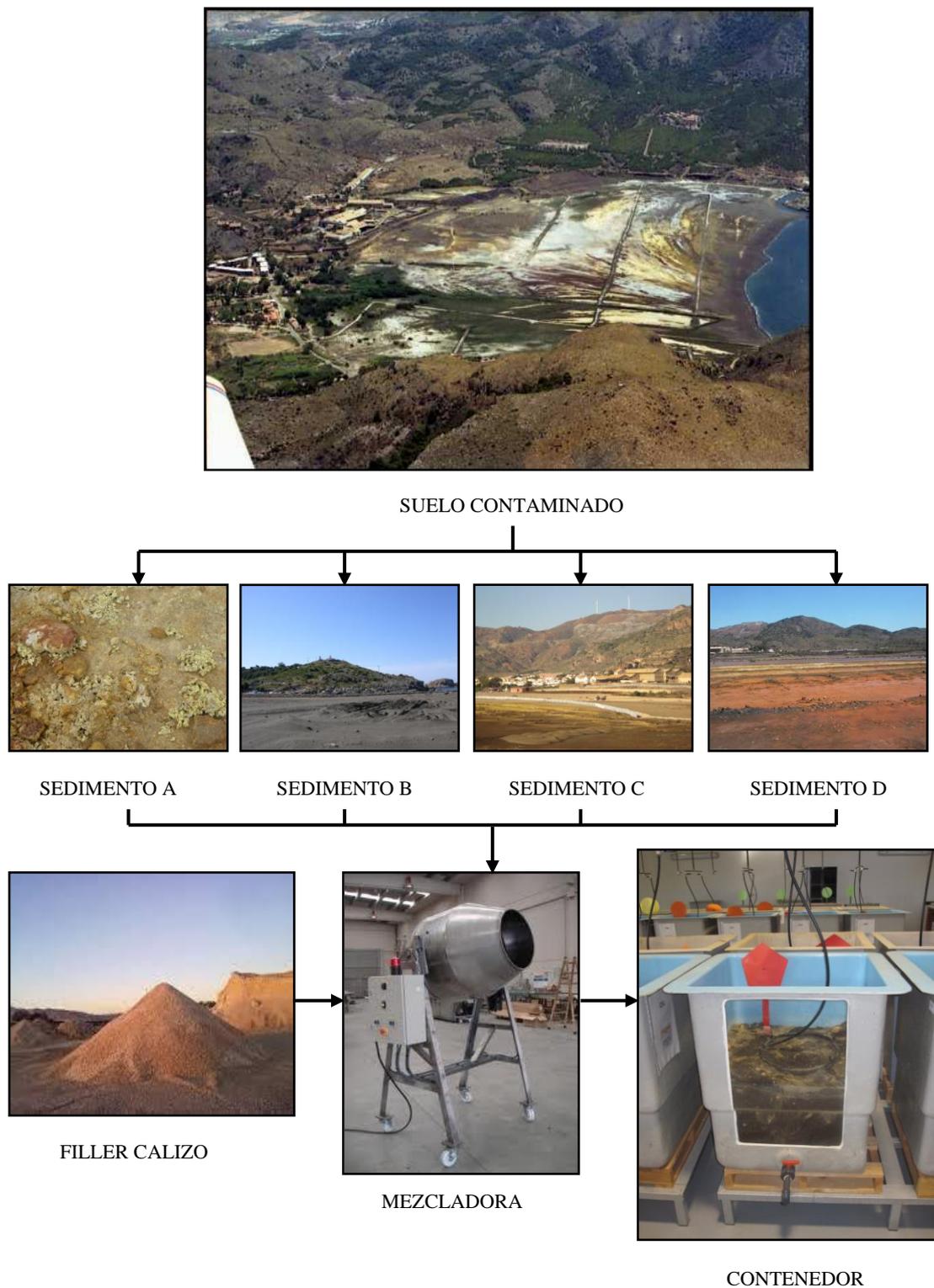


Figura 3. 7.- Diseño experimental.

En función del estudio “Caracterización y análisis de riesgos de los materiales de la Bahía de Portmán” (Martínez y Pérez, 2008b), se seleccionaron cuatro de los materiales más representativos de la bahía, (Figura 3.7) sedimentos A, B, C y D.

Se excavó una cantidad suficiente para preparar toda la experiencia, que representó más de 80 contenedores de experimentación en el proyecto global, de los cuales 16 constituyen el material de esta Tesis Doctoral.

Dichos materiales estuvieron solo una semana a la intemperie, ya que la mezcla con carbonato cálcico para preparar los Tecnosoles se hizo lo más rápidamente posible para evitar su alteración, y que la simulación del tratamiento in situ fuese lo más parecido posible.

En cuanto al carbonato cálcico, se seleccionaron canteras de áridos que tuvieran filler calizo, material con tamaño de partícula menor de 63 micras y con un contenido en carbonato cálcico mayor del 80%.

El llenado de los contenedores se llevo a cabo como se muestra en las figuras 3.7 y 3.8, en primer lugar los cuatro contenedores iniciales se llenaron con el sedimento original y a continuación para las diferentes mezclas (Suelo contaminado + Filler calizo), se utilizó una mezcladora, con la intención de conseguir una mezcla lo más heterogénea posible.



Figura 3. 8.- Seguimiento de las labores de llenado de los contenedores.

Los suelos empleados corresponden a 4 tipos de sedimentos mineros diferentes (A, B, C y D), los cuales se han ido mezclando con distintas proporciones de filler calizo (carbonato cálcico) (Tabla 3.3), de este modo van a contribuir a neutralizar la acidez e inmovilizar los metales pesados.

Tabla 3. 3.- Mezclas realizadas en los distintos contenedores.

Contenedor	Sedimento	Muestra (%) (40cm)	Filler calizo (%)
C15	A	100	-
C16	B	100	-
C17	C	100	-
C18	D	100	-
C31	A	90	10
C32	B	90	10
C33	C	90	10
C34	D	90	10
C47	A	80	20
C48	B	80	20
C49	C	80	20
C50	D	80	20
C63	A	70	30
C64	B	70	30
C65	C	70	30
C66	D	70	30

Para esta experimentación, los suelos se tuvieron madurando aproximadamente unos 2 años, con 4 periodos de humectación por goteo y 4 de sequía.



Figura 3. 9.- Nave con los contenedores de experimentación.

TOMA DE MUESTRAS

La toma de muestras objeto de este estudio constituye el primer muestro o punto de partida, que servirá de referencia a posteriores investigaciones que puedan realizarse. En estas muestras se observan procesos de alteración superficial muy ligeros, a juzgar por las eflorcencias salinas que se han forman en superficie a posteriori (Figura 3.10).

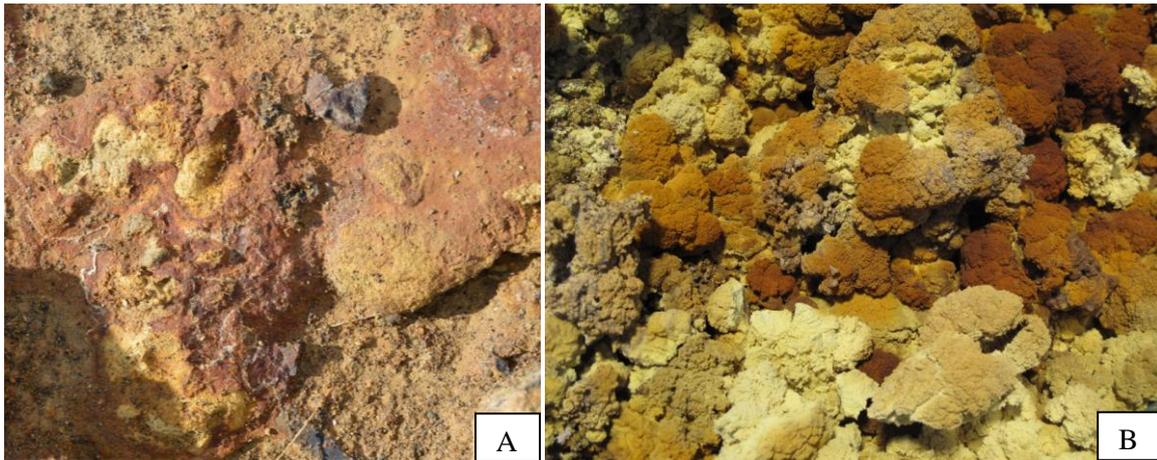


Figura 3. 10.- Imagen de uno de los suelos en el momento de toma de muestras (A) y en la actualidad (B).

De cada contenedor se recogieron 5 replicas de muestra de la capa superficial de 0-5cm siguiendo una cuadrícula, utilizando una pala de acero inoxidable, a continuación se mezclaron completamente en un homogenizador para obtener una muestra de material compuesto y luego se metieron en bolsas de polietileno para su posterior tratamiento. Este procedimiento se hizo por triplicado. En la figura 3.11 se observa un perfil de contenedor y dos imágenes de la parte superficial con el sistema de riego por goteo.

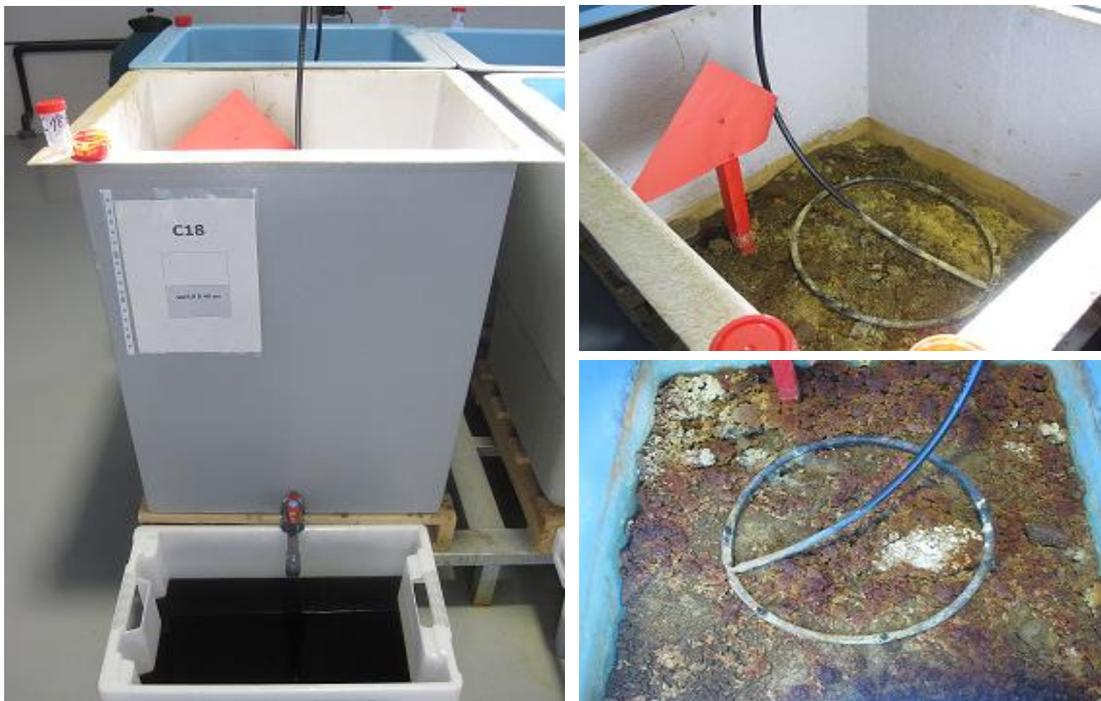


Figura 3. 11.- Imagen de contenedor y parte superficial de dos suelos de estudio.

3.3.-METODOLOGÍA DE LABORATORIO.

3.3.1.- Descripción de las muestras.

Se siguió la metodología propuesta por FAO en la Guía para la descripción de perfiles de suelos (1977) para la descripción de las características más representativas de las muestras en lo que respecta a la localización y descripción del material: color en húmedo y en seco (Soil Color Charts Munsell, 1992), textura, estructura, consistencia en húmedo y en seco, poros, contenido de fragmentos de rocas y minerales, etc.

3.3.2.- Determinaciones analíticas generales.

Las muestras fueron secadas al aire y posteriormente se separó la fracción tierra fina (< 2 mm) de las gravas, que fueron cuantificadas. A la fracción tierra fina se le realizaron las siguientes determinaciones analíticas:

- pH. Medido en H₂O en la suspensión 1:1 (suelo: agua)
- Conductividad eléctrica. Medida en el extracto 1:1 (suelo: agua) y expresada en dS. m⁻¹
- Carbonato cálcico equivalente. Se determinó mediante el método volumétrico del calcímetro de Bernard, que previamente fue calibrado frente a CO₃Na₂ R.A., partiendo del peso adecuado de tierra fina, según su contenido en carbonatos. Los resultados se expresaron en porcentaje (%).

En la figura 3.12 se muestra uno de los medidores portátiles de pH y conductividad eléctrica (A) y el tamiz de separación inicial a 2mm (B).



Figura 3. 12.- A) Medidor de pH y conductividad eléctrica y B) Tamiz de 2mm de luz de malla.

3.3.3.- Determinación de la composición mineralógica de las muestras de suelo por Difracción de Rayos X (DRX).

Se realizó un estudio de la composición mineralógica de las muestras sin tratar (fracción menor de 2 mm, fracción menor de 250 micras y fracción menor de 50 micras).

Para el estudio de la composición mineralógica de las muestras de suelo se utilizó un espectrómetro Philips Difractómetro de RX Philips PW3040 con rendija de ventana 1°, contador proporcional y filtro de níquel. (Figura 3.13), Las condiciones instrumentales (Tabla 3.4) se han adaptado a los objetivos a alcanzar variando la sensibilidad del registro dependiendo de cada muestra. La interpretación de los diagramas se realizó mediante el software X Powder 2004.04.04 PRO (Martín, D., 2004) vinculado a la base de datos cristalográfica PDF2 (ICCD), comparando los picos del diagrama con los del mineral de interés en la base de datos del programa. Ocasionalmente también se han usado los datos recogidos en las fichas informatizadas del J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 1980).

Para el estudio de la mineralogía, la fracción molida en molino de bolas, se depositó en un portamuestras de aluminio, de características específicas para el Difractómetro de RX Philips. La muestra se compactó con un pistón macizo para que quedara homogénea y firme, siendo posteriormente introducida en el portamuestras del que dispone el Difractómetro.



Porta muestras de aluminio

Figura 3. 13.- Difractómetro de Rayos X.

Tabla 3. 4.- Condiciones instrumentales en el barrido por DRX.

Parámetros	
Radiación $K\alpha$ Cu (nm)	1.54
Tensión (KV)	45.0
Corriente (mA)	40.0
Rango Angular ($^{\circ}$ 2θ)	3.02-69.98
Cte. tiempo (s)	1

3.3.3.1.- Análisis mineralógico cualitativo.

La interpretación de los diagramas se realizó mediante el programa Philips X'Pert Grafics and Identify, perteneciente al software del equipo RX Philips PW3040, comparando los picos del diagrama con los del mineral de interés en la base de datos del programa. Ocasionalmente también se han usado los datos recogidos en las fichas informatizadas del J.C.P.D.S (Joint Committee on Powder Diffraction Standard, 1980).

3.3.4. Determinaciones granulométricas.

Este ensayo se realizó utilizando el analizador de tamaños de partículas LS 13320.

El LS 13 320 de Beckman Coulter, mide la distribución del tamaño de partículas que están suspendidas en un líquido o en forma de polvo seco utilizando los principios de dispersión de la luz. El LS 13 320 consiste en un banco óptico y cinco módulos de muestreo: el Módulo de Líquido Universal (ULM), el Módulo de Líquido Acuoso (ALM), el Sistema Tornado de Polvo Seco (DPS), el Módulo Micro Líquido (MLM). El LS 13 320 incorpora la tecnología de PIDS, patentada por Beckman Coulter, para suministrar un alcance dinámico que abarque desde 0.04 hasta 2000 μ m.

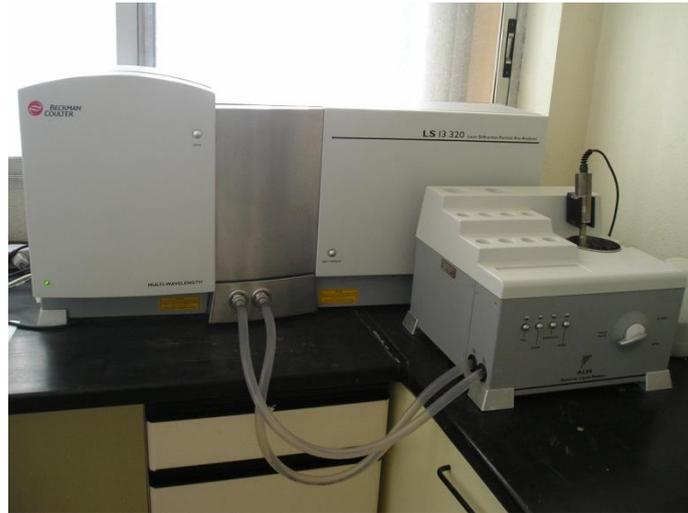


Figura 3. 14.- Analizador de tamaño de partículas LS 13320 Beckman Coulter (para trabajar en líquido)

Antes de que se lleve a cabo cualquier muestreo, el material original debe ser homogeneizado.

Para efectuar la dispersión de la muestra necesitamos un diluyente. Este diluyente no debe reaccionar química ni físicamente con la muestra y su color debe ser diferente al del láser ya que si no el instrumento no puede ver la muestra. El diluyente utilizado es calgón, el calgón es una solución de polifosfato sódico alcalino (100g de polifosfato sódico + 15g de carbonato sódico anhidro en 2 litros de agua).

La dispersión de la muestra líquida nos permite ver la distribución correcta de la partícula.

Para el ensayo de la granulometría líquida se deben poner en contacto 5g de la muestra a analizar, 5 ml de calgón y 50 ml de agua ultrapura. Se deja agitar durante 24 horas a unas 15 rpm para dispersar los posibles agregados.

Se realizaron dos muestreos en cada caso y se obtuvo la media de estos.

Se determinaron los porcentajes de:

- arcilla ($\phi < 2$ micras),
- limo fino (2-20 micras ϕ),
- limo grueso (20-50 micras ϕ) y

- las fracciones de arena de 50-100, 100-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 micras.

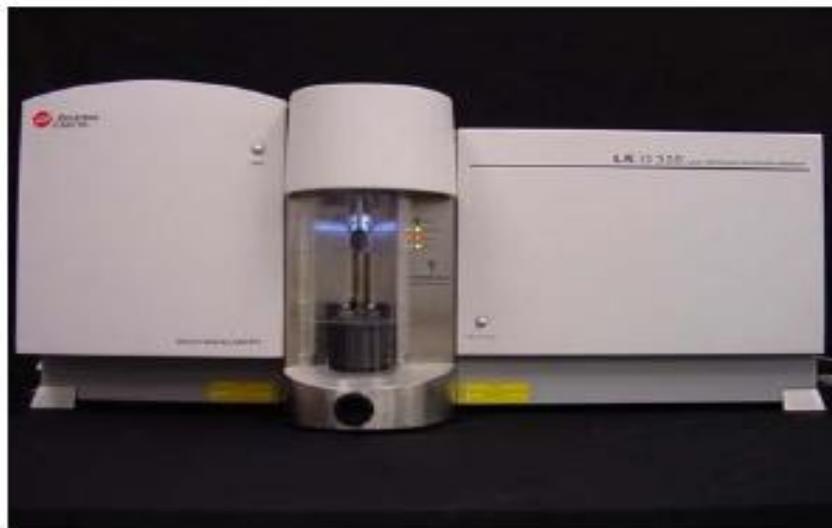


Figura 3. 15.- Analizador de tamaño de partículas LS 13320 Beckman Coulter (para trabajar en seco)

En este trabajo realizamos ambas medidas tanto en seco (Figura 3.15) como en húmedo (Figura 3.14) ya que utilizando la metodología en húmedo la densidad de las partículas era bastante alta lo que provocaba una decantación rápida de las mismas y no obteníamos unos resultados fiables.

3.3.5.- Determinación de EPTs y Fe.

El estudio analítico de los elementos traza comprendió los contenidos totales y los solubles para poder determinar la movilidad de los elementos traza en las muestras seleccionadas. Además se realizó una extracción que simula las condiciones fisiológicas del estómago e intestino delgado para evaluar la fracción de elemento que es soluble por ingestión directa de suelo.

3.3.5.1.- Determinación analítica del contenido de EPTs y Fe en los materiales.

Se determinaron los contenidos totales en la fracción tierra fina (< 2mm) y en la fracción menor de 250 micras.

3.2.5.1.1.- Tratamiento en microondas

Para la determinación del contenido de arsénico, plomo, cadmio, cobre, zinc y hierro totales se realizó una digestión previa de las muestras por triplicado en microondas Milestone ETHOS PLUS. Se pesaron 100 mg de muestra molida en molino de bolas, se introdujeron en tubos de teflón y se adicionaron 5 ml de ácido fluorhídrico concentrado, 200 µl de ácido nítrico concentrado y 5 ml de H₂O milliQ. Los tubos de teflón se introdujeron en el microondas y se sometieron a una digestión durante 19 minutos (Tabla 3.5). El proceso se realiza sin intervención de temperatura, tras comprobar que la digestión se realiza correctamente, y así evitar la explosión de los tubos de teflón que se produce cuando el proceso alcanza altas temperaturas. Tras la digestión, las muestras se llevaron a 50 ml.

Finalmente, las muestras se pasaron por un filtro de <45 µm y se guardaron en frigorífico para su análisis.

Tabla 3. 5.- Etapas del proceso de digestión.

ETAPA	TIEMPO (min)	(W)
1	1	150
2	1	0
3	1	150
4	1	0
5	2	150
6	1	0
7	5	350
8	5	400
9	1	0
10	1	450
11	20	0

El uso de sistemas de digestión cerrados es empleado para evitar pérdidas en la determinación de elementos volátiles como As, Hg y Se. Además, el hecho de utilizar recipientes cerrados permite que se alcancen mayores temperaturas mediante incrementos de presión, lo que es especialmente adecuado para muestras con matrices complejas (Sastre et al., 2002). Estas técnicas con microondas se emplean frecuentemente y se han convertido en el procedimiento preferencial para la descomposición de muestras con gran diversidad de matrices como alimentos, rocas, vegetales, cenizas, suelos, sedimentos, etc.

En la determinación del contenido total de elementos traza se siguieron los procedimientos QA/QC (Quevauviller, 2002), empleando distintos materiales de referencia: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquin Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325.

3.3.5.2.- Determinación analítica del contenido en EPTs y Fe solubles en agua.

Para la determinación del contenido en elementos traza solubles en agua se llevo a cabo un análisis de los elutriados de cada una de las muestras. Para su preparación seguimos la normativa EN 12457-1, (2002).

Se pesó 100 g de muestra en una botella de plástico de 250 ml y se adicionaron 200 ml de agua ultrapura. (Solución 1:2) A continuación se puso a agitar durante 24 horas en un agitador rotatorio, pasado ese tiempo las muestras se filtraron mediante un papel de nitrocelulosa y se recogió el sobrenadante.

Finalmente, las muestras se pasaron por un filtro de $<45 \mu\text{m}$ y se guardaron en frigorífico para su análisis.

3.3.5.3.- Extraíbles en el tracto gastrointestinal.

Representativo de la biodisponibilidad relativa de los metales pesados tras la ingestión directa de suelo. Con el fin de establecer la cantidad de metal que puede llegar a ser soluble y posteriormente absorbida en el tracto gastrointestinal se ha modificado el protocolo desarrollado por el SBRC (Solubility/Bioavailability Research Consortium) para evaluar la cantidad de plomo biodisponible tras la ingestión de suelo (Kelley et al., 2002). La extracción se realizó a partir de la fracción menor de $250 \mu\text{m}$, ya que es este tamaño de partícula máximo que puede quedar adherido a las manos.

Se pesó 1 g de muestra en una botella de plástico de 250 ml y se adicionaron 100 ml de disolución de glicina 0.4 M, pH 1.5 ± 0.5 ajustado con HCl concentrado. Se comprobó que el pH de la suspensión era 1.5 ± 0.5 y se ajustó con unas gotas de HCl concentrado cuando fue necesario. Las suspensiones se introdujeron en un baño de agua (Figura 3.16) a 37°C y se les hizo burbujear argón con el objetivo de mantener unas condiciones anaerobias y una agitación constante durante el proceso de digestión,

simulando así el proceso digestivo que tiene lugar en el estómago. Transcurrida una hora se detuvo la reacción, se comprobó que el pH se mantenía en 1.5 ± 0.5 y se extrajeron 20 ml de la suspensión con una jeringuilla, se filtraron a través de un filtro de nylon de $0.45 \mu\text{m}$ y la muestra filtrada se almacenó en un recipiente de plástico a 4°C hasta que fue analizada.

A continuación, se elevó el pH de la suspensión existente en la botella a 7.0 ± 0.5 con NaOH (50% v/v) y se añadieron 175 mg de bilis y 50 mg de pancreatina y se volvió a burbujear argón, continuando la extracción durante cuatro horas más, simulando el paso a través del intestino delgado. La suspensión resultante de esta etapa se filtró y acidificó con HNO_3 y se almacenó en un recipiente de plástico a 4°C hasta que fue analizada. La cantidad de metal soluble en cada una de estas etapas se expresó como metal bioaccesible, en mg kg^{-1} o como porcentaje respecto al contenido de metal total en la fracción menor de $250 \mu\text{m}$.



Figura 3. 16.- Baño termostático con agitación.

Una vez medida la concentración de metales en las dos etapas, obtenemos los valores biodisponibles absolutos (Bda), se distinguirán la etapa ácida (A) y la etapa neutra (N). A partir de estos valores, calcularemos la biodisponibilidad relativa a la tierra fina mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2:

$$Brtf A \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{Bda A \times (\%) \text{partículas} < 250 \mu\text{m en la tierra fina}}{100} \dots\dots\dots \text{Ecu. 3.1}$$

$$Brtf N \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{Bda N \times (\%) \text{partículas} < 250 \mu\text{m en la tierra fina}}{100} \dots\dots\dots \text{Ecu. 3.2}$$

3.3.5.4.- Instrumentación utilizada para la determinación de As.

Para la determinación de arsénico se ha utilizado la fluorescencia atómica con generación de hidruros (GH-AFS). Las medidas se han realizado con un equipo no dispersivo PSA Millennium Excalibur (PS Analytical, Orping, Reino Unido) (Figura 3.17). En la Tabla 3.6 quedan recogidas las condiciones experimentales y los parámetros instrumentales para la determinación de As.

Tabla 3. 6.- Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para la determinación de As mediante GH-AFS.

Parámetro y/o condición	
Longitud de onda (nm)	197.3
Intensidad de corriente (primaria) (mA)	27.5
Intensidad de corriente (Boost) (mA)	35
Volumen de inyección (ml)	2
Tiempo de espera (s)	15
Tiempo de medida (s)	30
Tiempo de memoria (s)	30
Modo de medida	Altura de pico
Flujo Ar (ml. min ⁻¹)	300
Calibración (µg. l ⁻¹)	50-300

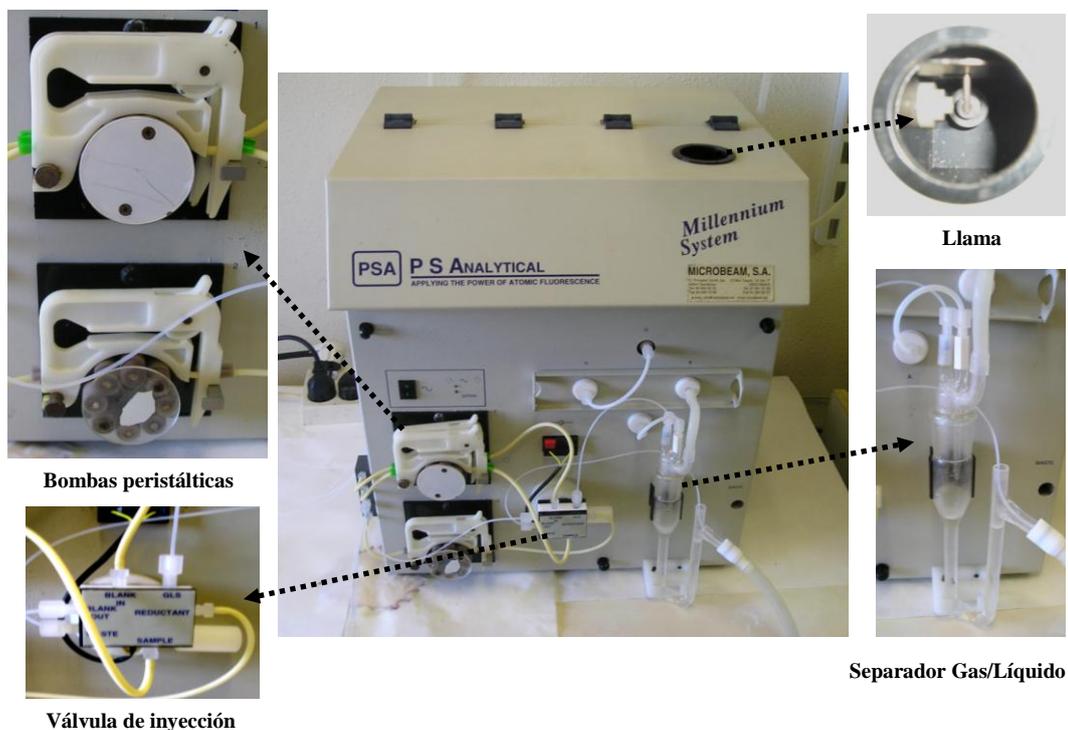


Figura 3. 17.- PSA Millennium Excalibur, montaje instrumental comercial.

Determinación de Arsénico.

La determinación de As, especialmente en los estudios de contaminación, ha recibido una atención creciente. Hoy día está claramente establecido que la toxicidad y el comportamiento del As dependen de su forma química y que el As inorgánico es más tóxico que el As orgánico. Por tanto, es necesario desarrollar métodos sensibles para la determinación de As inorgánico en diferentes matrices (Barra et al., 2000).

Para la determinación de As Total y poder incluir todas las especies de As presentes en las muestras, se utilizaron los siguientes reactivos:

0.7% m/v Borohidruro Sódico (NaBH_4) - 0.4% m/v hidróxido sódico (NaOH).

Blanco: para 1000 ml de disolución: 420 ml HCl concentrado + 20 ml reductor.
Diluido en agua.

Reductor: 50% m/v Ioduro potásico (KI) - 10% m/v ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).
Este reactivo se utiliza para reducir el As (V) a As (III).

Con la adición de una mezcla de HCl, KI y ácido ascórbico idealmente a $\text{pH} < 1$ (para estar seguros de la protonación total y de la eficacia de la generación de hidruros) se consigue reducir el As (V) y se mide el As total como As (III).

3.3.5.5.- Instrumentación utilizada para la determinación de Fe, Zn, Cu, Cd y Pb.

Para la determinación del resto de elementos se trabajó con un CONTRA AA700 espectrómetro de absorción atómica alta resolución- fuente continua para la tecnología de llama y en tubo de grafito (Figuras 3.17, 3.18 y 3.19). Se basa en la absorción de una radiación primaria a través de los átomos en estado base. Dispone de una lámpara de xenón de arco corto como emisor continuo. La corrección de fondo automática y simultánea con integración de píxel de corrección permite corregir inmediatamente la desviación de la lámpara y todos los efectos de banda ancha en los espectros.

En la Tablas 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10, quedan recogidas las condiciones experimentales y los parámetros instrumentales cuando medimos en espectrometría de absorción atómica en llama y en horno de grafito respectivamente.

Tabla 3. 7.- Parámetros instrumentales para la espectrometría de absorción atómica en llama.

Elemento	Longitud de onda (nm)	C ₂ H ₂ /aire [L/h]	Altura del quemador (mm)
Zn	213.85	50	6
Fe	248.32	60	6
Pb	217.00	50	6

Tabla 3. 8.- Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito en el análisis de cobre.

Elemento	Etapas		T(°C)	Rampa (°C/s)	Mantenimiento (s)	Tiempo (s)	Gas		Longitud de onda (nm)
							Lavado	Adic	
Cu	1	Secar	110	1	30	110.0	Max	Stop	324.75
	2	Secar	300	15	30	42.7	Max	Stop	
	3	Pirólisis	700	50	20	28.0	Max	Stop	
	4	Gas cerrado	700	0	5	5.0	Stop	Stop	
	5	Atomizar	2100	1500	5	5.9	Stop	Stop	
	6	Calcinar	2600	500	5	4.0	Max	Stop	

Tabla 3. 9.- Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito en el análisis de cadmio.

Elemento	Etapas		T(°C)	Rampa (°C/s)	Mantenimiento (s)	Tiempo (s)	Gas		Longitud de onda (nm)
							Lavado	Adic	
Cd	1	Secar	120	5	10	28.0	Max	Stop	228.80
	2	Secar	220	50	20	22.0	Max	Stop	
	3	Pirólisis	600	300	35	36.3	Max	Stop	
	4	Gas cerrado	600	0	5	5.0	Stop	Stop	
	5	Atomizar	1500	1400	3	3.6	Stop	Stop	
	6	Calcinar	2450	500	4	5.9	Stop	Stop	

Tabla 3. 10.- Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito en el análisis de cadmio.

Elemento	Etapas		T(°C)	Rampa (°C/s)	Mantenimiento (s)	Tiempo (s)	Gas		Longitud de onda (nm)
							Lavado	Adic	
Pb	1	Secar	120	5	10	28.0	Max	Stop	217.00
	2	Secar	300	50	20	23.6	Max	Stop	
	3	Pirólisis	500	300	30	30.7	Max	Stop	
	4	Gas cerrado	500	0	5	5.0	Stop	Stop	
	5	Atomizar	2000	1500	3	4.0	Stop	Stop	
	6	Calcinar	2450	500	8	4.9	Max	Stop	

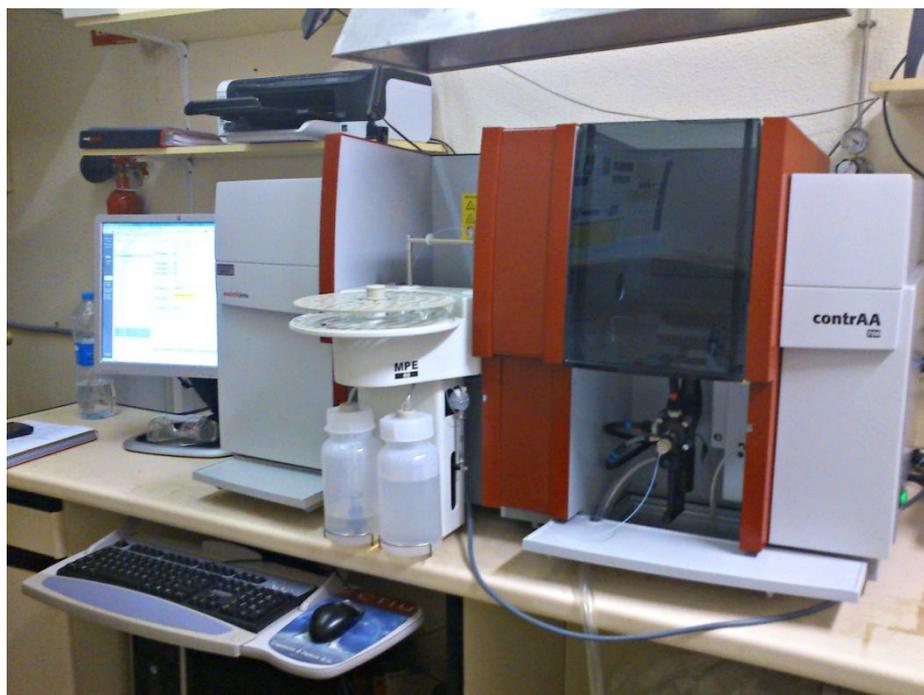
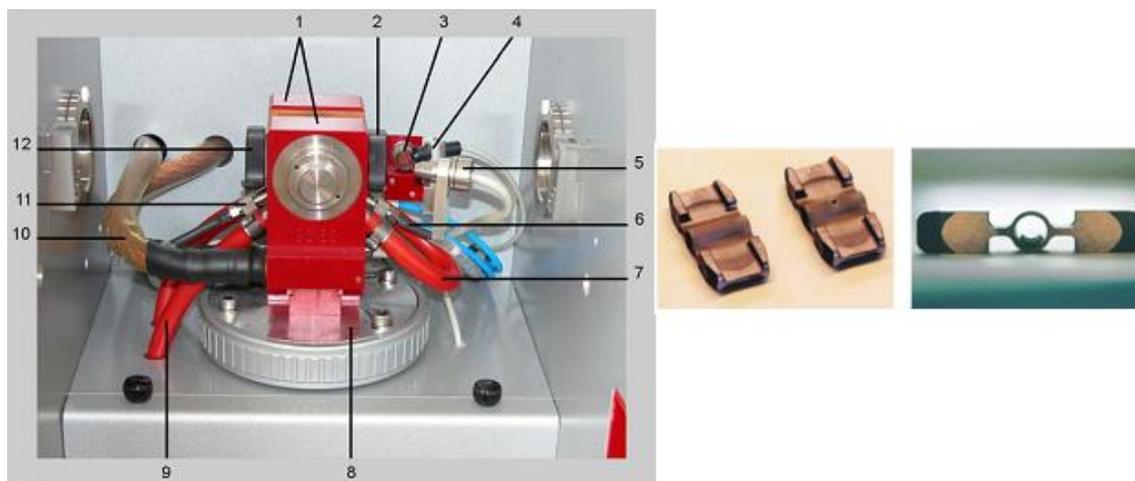


Figura 3. 18.- Contra AA700: Espectrómetro de absorción atómica en llama y gráfico.



- | | | | |
|---|--|----|--|
| 1 | Mordazas del horno con electrodos | 7 | Conexiones de agua de refrigeración, mangueras rojas |
| 2 | Ventana del horno | 8 | Regulación de altura |
| 3 | Fusible en el horno de tubo de grafito | 9 | Conexiones de agua de refrigeración, mangueras rojas |
| 4 | Iluminación para la cámara del horno | 10 | Cable de corriente fuerte |
| 5 | Sensor de radiación | 11 | Conexión de gas, manguera negra |
| 6 | Conexiones de gas, mangueras negras | 12 | Ventana del horno |

Figura 3. 19.- Atomizador de tubo de grafito en el compartimento de muestras.



- | | | | |
|---|--|----|------------------------------------|
| 1 | Quemador | 6 | Bandeja de muestras |
| 2 | Dispositivo de sujeción en la regulación de altura | 7 | Cubeta de retención |
| 3 | Sistema de pulverizador de la cámara de mezclas | 8 | Manguera de desagüe del sifón |
| 4 | Cable de conexión del sensor del sifón | 9 | Manguera de aspiración de muestras |
| 5 | Recipiente de muestras | 10 | Conexiones de gas |

Figura 3. 20.- Tecnología de llama, introducción de muestras manual.

Calculo del límite de detección y límite de cuantificación

El Límite de Cuantificación se determinó para cada medida conforme se detalla a continuación:

$$\text{Límite de Detección (ld)} = \frac{\text{Error típico (S}_{xy}) \times 3}{\text{g de suelo}} \dots\dots\dots \text{Ecu. 3.3}$$

$$\text{Límite de Cuantificación (lc)} = \frac{\text{Límite de detección (ld)} \times \text{Volumen Disolución Extractante}}{\text{g de suelo}} \dots\dots \text{Ecu. 3.4}$$

3.4.-METODOLOGÍA DE GABINETE

3.4.1.- Metodología para el análisis de riesgos.

La evaluación de riesgos ambientales es una metodología utilizada en el estudio del riesgo que supone la exposición a una sustancia tóxica introducida en el medio, y cuya concentración puede ser dañina para las personas o los ecosistemas.

El análisis de riesgos ambientales cuando el agente expuesto a la contaminación es el hombre consta de cuatro etapas, las cuales se resumen a continuación (EPA, 1989):

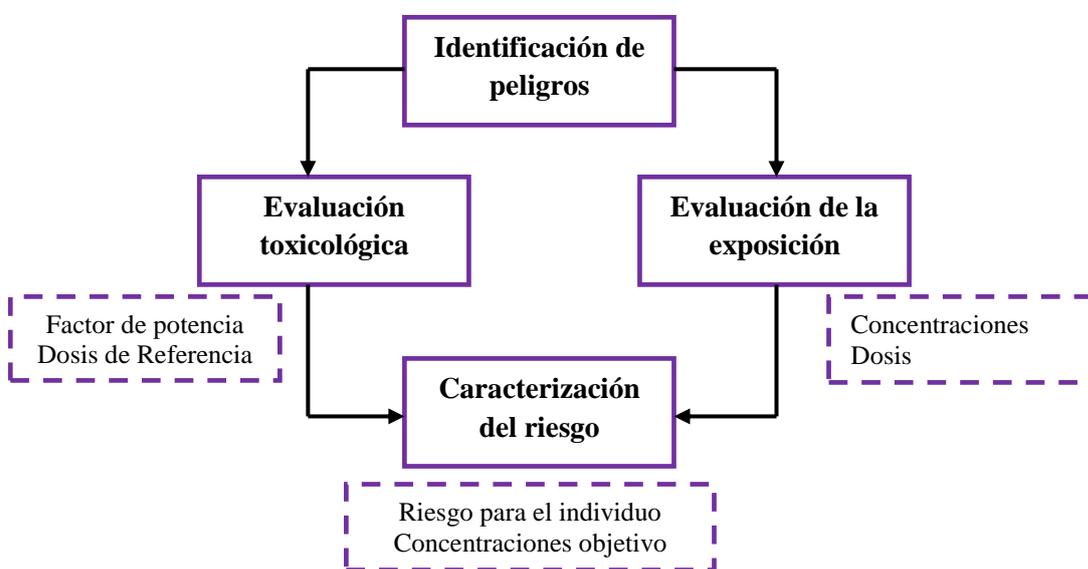


Figura 3. 21.- Etapas del análisis de riesgos.

3.4.1.1.-Identificación de peligros.

Esta primera fase consiste en la formulación del problema, determinando los contaminantes que se encuentran en la zona y sus propiedades, así como las características del terreno y las actividades humanas que se llevan o se pueden llevar a cabo en el mismo.

En primer lugar se realiza un listado de los contaminantes de potencial interés que serán cuestión de estudio en etapas posteriores. Este listado deberá incluir:

- Compuestos que superen niveles establecidos a partir de criterios de riesgo.

- Sustancias potencialmente cancerígenas para humanos.
- Sustancias para las cuales no se ha establecido un umbral en cuanto a sus efectos en la salud de humanos.
- Compuestos bioacumulables, persistentes y tóxicos.
- Productos de degradación de otros compuestos que pueden transformarse en tóxicos.
- Contaminantes que superen sus valores de fondo naturales.

A continuación se desarrolla un modelo conceptual de emplazamiento, que consiste en una representación esquemática de los siguientes elementos:

- Área fuente de la contaminación.
- Mecanismos de liberación de los contaminantes.
- Medios de transporte de los contaminantes.
- Potenciales rutas de exposición.
- Potenciales receptores de la contaminación.

Si una vía de exposición carece de alguno de estos elementos se considera incompleta y se descarta su posibilidad de riesgo.

3.4.1.2.- Evaluación toxicológica.

Esta etapa consiste en la evaluación de la relación dosis-respuesta existente entre la sustancia tóxica y un organismo expuesto a la misma. Esta relación representa la correspondencia entre la cantidad de tóxico y la magnitud del efecto y se realizan ensayos de toxicidad para las tres vías de exposición posibles: oral, cutánea o por inhalación.

La valoración cuantitativa de los ensayos de toxicidad que sirven para determinar la relación dosis-respuesta es diferente si el compuesto tóxico es cancerígeno de si no lo es:

- **Contaminantes no cancerígenos:** en estos casos se considera que existe un valor umbral de exposición por debajo del cual no existe probabilidad de riesgo para la salud humana. Este nivel de exposición límite se estima para un día y para cada ruta de exposición y se suele expresar promediado para una vida para obtener la dosis crónica. A este valor se le denomina "dosis de referencia" (RfD).
- **Contaminante cancerígeno:** se asume que cualquier nivel de exposición lleva consigo una probabilidad de desarrollar un cáncer. La valoración se realiza a través del "factor de potencia de cáncer" o factor de pendiente (SF), que indica el incremento en la probabilidad de desarrollar un cáncer, a lo largo de una vida, por exposición crónica a una dosis unitaria del contaminante. La probabilidad de sufrir cáncer se hallará, por tanto, multiplicando la dosis diaria de exposición crónica por el factor de potencia.

Los valores toxicológicos RfD y SF para la ingesta oral y la inhalación de los ETP se presentan en la tabla 3.11. (Fuente: IRIS, http://www.epa.gov/reg3hscd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/docs/ressoil_sl_table_run_NOV2013.pdf).

Tabla 3. 11.- Tabla resumen de la información toxicológica de los elementos potencialmente tóxicos.

Elemento Químico	Datos de toxicidad cancerígena			Datos de toxicidad no cancerígena	
	SF Oral (mg/kg.día)	(IUR) Inhalación ($\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$	Clasificación	RfD Oral (mg/kg.día)	RfC Inhalación (mg/m^3)
Arsénico	1.5 ^a	4.3E-03 ^a	A	3.0E-04 ^a	1.5E-05 ^b
Cadmio	ND	1.8E-03 ^a	B1	1.0E-03 ^a	1.0E-05 ^b
Cobre	ND	ND	D	4.0E-02 ^a	ND
Cinc	ND	ND	D	3.0E-01 ^a	ND
Plomo	8.5E-03 ^c	1.2E-05 ^c	B2	3.5E-03 ^d	ND

ND: no disponible, ^aIRIS The Integrated Risk Information System (IRIS) ^bATSDR The Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), ^cCALEPA The California Environmental Protection Agency, ^dWHO, World Health Organization. Clasificación de toxicidad cancerígena: **A:** Cancerígeno para humanos, **B1:** Suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales y limitada en humanos, **B2:** Suficiente evidencia de carcinogenicidad en animales y evidencia inadecuada en humanos y **D:** No clasificable como cancerígeno para el hombre

Ante la falta de consenso de EPA para establecer los valores RfD o SF para el plomo inorgánico, esta evalúa la exposición de plomo usando la estimación de concentración de plomo en sangre, siguiendo el modelo Integrated Exposure-Uptake Biokinetic Model (IEUBK), (USEPA 2003, USEPA 2009).

Estimación de los valores RfD y SF dermales.

Para obtener el valor de las dosis de referencia dérmicas (RfD dermal) o el factor de pendiente (SF dermal), es necesario relacionar las definiciones anteriores y de este modo conseguir un valor toxicológico para comparar con la dosis estimada, para ello aplicamos las siguientes ecuaciones:

$$RfD_{oral} \times GIABS = RfD_{absorbida} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.3}$$

$$\frac{\text{Factor de pendiente Oral (SF}_{oral})}{GIABS} = SF_{absorbida} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.4}$$

Donde: RfD oral: Dosis de referencia oral (mg/kg.día), RfD absorbida: Dosis de referencia dermal (mg/kg.día), SF oral: factor de pendiente oral (mg/kg.día); SF absorbida: factor de pendiente dermal (mg/kg.día) y GIABS: factor de absorción gastrointestinal (adimensional).

De las ecuaciones anteriores, se deduce que cuanto menor es el factor GIABS, mayor es la contribución de la ruta de exposición dérmica al riesgo global.

Cuando no se conocen los datos GIABS se utiliza la opción más conservadora que sería aplicar un 100%, aunque sabemos que la cantidad absorbida por vía dérmica siempre será menor que la obtenida por vía oral. Existen algunos estudios toxicológicos (Tabla 3.12) realizados para diferentes sustancias, en el caso de las inorgánicas que son las que nos interesan tenemos:

Tabla 3. 12.- Valores toxicológicos obtenidos para GIABS. (Modificado de EPA, 2004)

Elemento	GIABS			
	Referencia	Especie	Régimen de dosis	% GIABS
Arsénico	Bettley, 1975	Humanos	Acuosa	95
Cadmio	IRIS, 2000	Humanos	Dieta	2.5
Zinc	ATSDR, 1994	Humanos	Dieta	Muy variable

3.4.1.3.-Evaluación de la exposición.

En esta etapa se van a determinar las dosis diarias de exposición para cada contaminante o conjunto de contaminantes a las que van a estar sometidos los organismos receptores. Esta dosis diaria representa la magnitud de la exposición y se expresa en unidades de masa de contaminante expuesta por unidad de masa corporal y día. Para su cálculo es necesario determinar la concentración de cada compuesto tóxico en cada uno de los medio (agua, suelo, aire, etc.) y se realizará para cada una de las vías de exposición (oral, cutánea, por inhalación) (USEPA, 1986a).

3.4.1.3.1.- Exposición por Ingesta Oral.

Tabla 3. 13.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la exposición por ingesta.

VALORES ESTÁNDAR DE VARIABLES PARA EL CÁLCULO/ESTIMACIÓN DE LA EXPOSICIÓN POR INGESTA		
Variable		Valor por defecto
CDI Ing: Dosis de exposición por ingesta de suelo (mg/kg.día)		Variable
Cs: Concentración en el suelo (mg/kg)		Variable
IR: Tasa de ingestión de suelo (mg/día)	Adulto	100
	Infantil	200
EF: Frecuencia de exposición (residencial) (días/año)		350
CF: Factor de conversión		1.10-6 (adimensional)
FI: Factor de ingesta		1 (adimensional)
ED: Duración de exposición (residencial) (años)		30 (6 niño + 24 adulto)
BW: Peso corporal (kg)	Adulto	70
	Infantil	15
AT: Tiempo promedio (días)	Cancerígeno	25550
AT: Tiempo promedio (días)	No cancerígeno (sistémico)	365.ED
FB: Factor de biodisponibilidad		Variable
$CDI_{Ing} \left(\frac{mg}{kg \cdot día} \right) = \frac{Cs \times IR \times FB \times EF \times ED \times CF \times FI}{BW \times AT}$		

Para el estudio de la ingesta oral, se han calculado los valores de las dosis de exposición por ingesta diaria (CDI_{Ing}) (Tabla 3.13), usando cuatro tipos de

concentraciones diferentes, como son: $CDI_{Ing} (<2mm)$ cuando C_s = concentración total del EPT en la fracción menor de 2 mm, $CDI_{Ing} (<250 \mu m)$ cuando C_s = concentración total del EPT en la fracción menor de 250 μm , $CDI_{Ing} (Bda)$ cuando C_s = concentración biodisponible absoluta del EPT en la fracción de 250 μm y $CDI_{Ing} (Brtf)$ cuando C_s = concentración biodisponible relativa a la tierra fina del EPT.

3.4.1.3.2.- Exposición por Inhalación.

Tabla 3. 14.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la exposición por inhalación de partículas de suelo.

VALORES ESTÁNDAR DE VARIABLES PARA EL CÁLCULO/ESTIMACIÓN DE LA EXPOSICIÓN POR INHALACIÓN DE PARTICULAS DE SUELO		
Variable		Valor por defecto
EC_{Inh} : Concentración de exposición por inhalación (mg/m ³)		Variable
Cs : Concentración en el suelo (mg/kg)		Variable
IF : Fracción inhalable (adimensional)		Variable
PEF : Factor de emisión de partículas (m ³ /kg)		1.4E+09
EF : Frecuencia de exposición (residencial) (días/año)		350
ED : Duración de exposición (residencial) (años)		30 (6 niño + 24 adulto)
ET : Tiempo de exposición (residencial) (h/día)		24
BW : Peso corporal (kg)	Adulto	70
	Infantil	15
AT : Tiempo promedio (días)	Cancerígeno	25550
AT : Tiempo promedio (días)	No cancerígeno (sistémico)	365.ED
$EC_{Inh} \left(\frac{mg}{m^3} \right) = \frac{Cs \times IF \times ET \times EF \times ED}{PEF \times AT}$		

Factor de emisión de partículas y Fracción inhalable.

Tabla 3. 15.- Ecuación y parámetros para el cálculo del factor de emisión de partículas.

DERIVACIÓN DEL FACTOR DE EMISIÓN DE PARTICULAS		
Variable		Valor por defecto
PEF : Factor de emisión de partículas (m ³ /kg)		Variable
Q/C : Inversa de la concentración media en el centro de un área cuadrada(g/m ² -s por kg/m ³)		90.80
V : Fracción de superficie vegetal (adimensional)		0.5 (50%)
Um : Media anual de velocidad del viento (m/s)		4.69
Ut : Umbral equivalente para una velocidad del viento a 7m (m/s)		11.32
F(x) : Función dependiente de la relación Um/Ut (adimensional)		0.194
$PEF \left(\frac{m^3}{kg} \right) = \frac{Q}{C} \times \frac{3600 \text{ s/h}}{0.036 \times (1 - V) \times (U_m/U_t)^3 \times F(x)}$		

El Factor de Emisión de Partículas (PEF) se refiere a la inhalación de partículas contaminantes que son adsorbidas mediante las partículas respirables (PM₁₀) y es la relación entre la concentración de un contaminante en el suelo con la concentración de partículas respirables en el aire, debido a emisiones de polvo del suelo (USEPA, 2001). Este parámetro depende de diferentes variables entre las que se encuentra la velocidad del viento, la cobertura vegetal del área de estudio, la concentración de partículas en el área de estudio, etc., (Man et al., 2013).

Tabla 3. 16.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la fracción inhalable.

FRACCIÓN INHALABLE	
Variable	Valor por defecto
IF : Fracción inhalable (adimensional)	Variable
da : Diametro de partícula (µm)	Variable
U : Velocidad del viento (m/s)	4.69
IF =0.5 (1 + exp(-0.06da)) + 10⁻⁵U^{-2.75}exp(0.055da)	

A partir de la ecuación dada en la tabla 3.12, podemos calcular la fracción inhalable que corresponde a la fracción de partículas que están biodisponible para ser inhaladas con un diámetro máximo de 100µm.

3.4.1.3.3.- Exposición por contacto dérmico.

La exposición por contacto dérmico se ha estimado por dos vías diferentes en función de dónde se producen los efectos:

Via 1- Estimación de la exposición por contacto dérmico según sus efectos en el interior del cuerpo (DAD_{Derm}).

Via 2.- Estimación de la exposición por contacto dérmico según sus efectos en el punto de contacto con el contaminante (Dde)

Para la Via 1, se ha utilizado la ecuación dada por la USEPA, (1992). En la tabla 3.13, están recogidas todas las variables necesarias para la estimación así como la ecuación propiamente dicha.

Tabla 3. 17.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la exposición por contacto dérmico.

VALORES ESTÁNDAR DE VARIABLES PARA EL CÁLCULO/ESTIMACIÓN DE LA EXPOSICIÓN POR CONTACTO DÉRMICO		
Variable		Valor por defecto
DAD_{Derm} : Dosis de absorción dérmica (mg/kg.día)		Variable
Cs : Concentración en suelo (mg/kg)		Variable
SA : Área superficial de piel disponible para el contacto (cm ²)	Adulto	5700
	Infantil	2800
ABS : Factor de absorción dérmica (adimensional)		Variable
AF_{suelo} : Factor de absorción de suelo a la piel (mg/cm ² .día)	Adulto	0.07
	Infantil	0.2
CF : Factor de conversión		1.10-6 (adimensional)
ED : Duración de exposición (residencial) (años)		30 (6 niño + 24 adulto)
EF : Frecuencia de exposición (residencial) (días/año)		350
BW : Peso corporal (kg)	Adulto	70
	Infantil	15
AT : Tiempo promedio (días)	Cancerígeno	25550
AT : Tiempo promedio (días)	No cancerígeno (sistémico)	365.ED
$DAD_{Derm} \left(\frac{mg}{kg \cdot día} \right) = \frac{Cs \times SA \times AF_{Suelo} \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT}$		

Para la Via 2, se hace uso de la metodología aplicada en el Proyecto Piloto para la recuperación de los suelos contaminados de la Bahía de Portmán, (Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2008). Se realiza una estimación del riesgo teniendo en cuenta diversos parámetros en función de la peligrosidad de la fuente.

Los parámetros utilizados para la estimación están diseñados en función de la principal barrera frente a la penetración dérmica, el estrato corneo. Siendo la velocidad de penetración la etapa limitante en la absorción cutánea, el proceso se produce en varias etapas:

1. Las moléculas del agente químico deben absorberse en la superficie del estrato córneo para atravesarlo. Las partículas de tamaño <250µm son del tamaño máximo que puede quedarse adherido a la piel (Tabla 3.18).

Tabla 3. 18.- Factor de influencia para las partículas de diámetro menor 250µm.

% partículas <250 µm	Factor influencia P250	Dosis de exposición
<23	1	Muy Baja
23-40	2	Baja
40-61	3	Media
61-82	4	Alta
82-100	5	Muy alta

2. Deben difundir a través de las diferentes capas de células que lo conforman. La difusión de metales será función de los metales solubles en agua (E) (Tabla 3.19-3.23):

Tabla 3. 19.- Factor de influencia del arsénico soluble.

Arsénico (ppm)	Factor influencia FEAs	Dosis de exposición
0-10	1	Muy Baja
10-50	2	Baja
50-300	3	Media
300-900	4	Alta
>900	5	Muy Alta

Tabla 3. 20.- Factor de influencia del plomo soluble.

Plomo (ppm)	Factor influencia FEPb	Dosis de exposición
<0.01	1	Muy Baja
0.01-0.20	2	Baja
>0.20	3	Media

Tabla 3. 21.- Factor de influencia cadmio soluble.

Cadmio (ppb)	Factor influencia FECd	Dosis de exposición
<100	1	Muy Baja
100-200	2	Baja
200-500	3	Media
>500	4	Alta

Tabla 3. 22.- Factor de influencia del cobre soluble.

Cobre (ppb)	Factor influencia FECu	Dosis de exposición
<100	1	Muy Baja
100-200	2	Baja
200-1000	3	Media
1000-3000	4	Alta
>3000	5	Muy Alta

Tabla 3. 23.- Factor de influencia del cinc soluble.

Zinc (ppm)	Factor influencia FEZn	Dosis de exposición
<20	1	Muy Baja
20-100	2	Baja
100-200	3	Media
>200	4	Alta

3. El pH correspondiente a los suelos (pH), es otro de los parámetros más importantes, ya que algunos de los suelos objeto de estudio poseen un pH muy ácido, pudiendo ser irritantes y corrosivos.

Tabla 3. 24.- Factor de influencia del pH.

pH	Factor influencia FpH	Dosis de exposición
<3	4	Alta
3-6	3	Media
6-7	2	Baja
>7	1	Muy Baja

4. Composición mineralógica (M): Se propone en función del contenido en sulfatos solubles, dichas sales suministrarán los ETPs susceptibles de atravesar el estrato corneo.

Tabla 3. 25.- Factor de influencia de la mineralogía.

Composición Mineralógica	Factor influencia FM	Dosis de exposición
0-1	1	Muy baja
1-3	2	Baja
3-5	3	Media
5-23	4	Alta
>23	5	Muy Alta

5. Adherencia del suelo (FA). Si las partículas son más o menos adherentes, el peligro de la fuente será mayor o menor.

Tabla 3. 26.- Factor de influencia de la adherencia.

Factor influencia FA	Dosis de exposición
1	No Adhesivo
2	Ligeramente Adhesivo
3	Moderadamente Adhesivo
4	Adhesivo
5	Muy Adhesivo

Por último, se estima la dosis de exposición/ riesgo de exposición aplicando la siguiente ecuación:

$$Dde = (FP250 \times FE \times FpH \times FM \times FAdh)^{1/5}$$

Tabla 3. 27.- Puntuaciones para la dosis estimada.

Dde	Dosis estimada
1	Muy baja
1-2	Baja
2-3	Media
3-4	Alta
4-5	Muy Alta

3.4.1.4.- Caracterización del riesgo/peligro.

En esta última fase se van a integrar los resultados de las dos etapas anteriores, es decir, la información toxicológica de los contaminantes presentes y la valoración estimada de la dosis de exposición para cada una de las vías, con el objetivo de determinar de manera cuantitativa el riesgo que supone la situación evaluada (USEPA, 1996).

Esta combinación de resultados es independiente de la sustancia considerada y de la vía de exposición, y es distinta en los dos tipos de tóxicos estudiados:

3.4.1.4.1.- Caracterización del peligro para los contaminantes no cancerígenos:

Para el cálculo de la caracterización del peligro por contaminantes no cancerígenos se utiliza el índice de peligro (HI) (Ecu. 3.1), que relaciona la dosis de exposición con la dosis de referencia para la ruta de exposición y el período de exposición correspondiente:

$$HI = \frac{CDI}{RfD} \quad \text{Ecu. 3.1.}$$

En donde: **HI**: índice de peligro, **CDI**: dosis diaria de exposición (mg/kg.día) y **RfD**: dosis de referencia (mg/kg.día). En función del índice de peligro diremos.

- HI > 1, se considera que existe un riesgo para la salud inaceptable y habrá que tomar medidas paliativas.
- HI < 1, el riesgo es aceptable.

3.4.1.4.2.- Caracterización del riesgo para los contaminantes cancerígenos:

Para el cálculo de la caracterización del riesgo por contaminantes cancerígenos se utiliza la ecuación del Riesgo (Ecu. 3.2). El riesgo se caracteriza como la probabilidad incremental de desarrollar un cáncer a lo largo de una vida, que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Riesgo} = \text{CDI} \times \text{SF} \quad \text{Ecu. 3.2}$$

En donde: **Riesgo**: probabilidad de desarrollar un cáncer a lo largo de una vida. CDI: dosis diaria de exposición crónica (mg/kg.día) y SF: factor de potencia cancerígena o factor de pendiente (mg/kg.día). En función del Riesgo diremos:

- Riesgo $> 10^{-5}$, se considera que existe un riesgo para la salud inaceptable y habrá que tomar medidas paliativas.
- Riesgo $< 10^{-5}$, el riesgo es aceptable.

Finalmente, si en la etapa de caracterización del riesgo se establece, a la vista de los valores de "HI" y de "Riesgo", que éste es inadmisibles para alguno de los contaminantes estudiados, pueden deducirse, mediante un cálculo inverso a partir de las dos expresiones, las concentraciones objetivo (concentración máxima admisible (CMA)), hasta las que se debe reducir mediante un proceso de descontaminación la presencia de las sustancias tóxicas en el terreno para lograr niveles asumibles.

3.4.1.4.3.- Estimación del riesgo/peligro por contacto dérmico local.

Conocidos los valores estimados de dosis de exposición por contacto dérmico diremos que el riesgo/peligro es:

$$Dde = (FP250 \times FE \times FpH \times FM \times FAdh)^{1/5}$$

- Dde > 2 , se considera un riesgo/peligro alto.
- Dde < 2 , el riesgo/peligro es bajo.

3.4.1.5.- Concentración máxima admisible (CMA).

Para obtener el valor CMA, despejamos de las ecuaciones anteriores el valor de la concentración (Cs).

Contaminantes Cancerígenos

$$CDI = \frac{\text{Riesgo}}{SF}$$

$$Cs \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{CDI_{Ing} \times BW \times AT}{IR \times FB \times EF \times ED \times CF \times FI}$$

Contaminantes No Cancerígenos

$$CDI = HI \times RfD$$

$$Cs \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) = \frac{CDI_{Ing} \times BW \times AT}{IR \times FB \times EF \times ED \times CF \times FI}$$

3.4.2.- Análisis estadístico.

3.4.2.1.- Análisis descriptivo.

Para el análisis estadístico de los resultados se ha empleado el programa informático IBM SPSS Statistics 20.

Se han obtenido los valores máximos, mínimos, medias, medianas, desviaciones típicas y percentiles.

Los diagramas de cajas son una representación gráfica de los descriptores no paramétricos. Los lados inferior y superior coinciden con los cuartiles inferior y superior, mientras que la línea central de la caja corresponde a la mediana. Los denominados “bigotes” corresponden a los valores extremos de la serie de datos que pueden considerarse todavía normales, y que son los que se alejan del cuartil más próximo en 1,5 veces el recorrido intercuartílico, como máximo (Navarro Hervás, 2004).

3.4.2.2.- *Análisis multivariante.*

Para realizar este tipo de análisis estadístico se ha utilizado también el programa IBM SPSS Statistics 20.

Dentro de las técnicas de análisis multivariante, el análisis factorial puede proporcionar una comprensión clara de cuáles de las variables pueden actuar juntas y cuántas de ellas realmente se puede esperar que tengan un impacto en el análisis. Esta técnica es muy usada en estudios de tipo científico y tecnológico, por ejemplo en análisis de suelos y aguas, considerando variables como contaminantes o nutrientes, para identificar factores o tendencias que inciden sobre estas variables (Ramis y García, 2001).

El punto de partida del análisis multivariante empleado en este estudio son matrices triangulares formadas por medidas de coeficientes de correlación de Pearson, que se obtienen dividiendo la covarianza por el producto de las desviaciones típicas, de esta forma las relaciones resultan más sencillas de interpretar ya que solo pueden tomar valores entre +1 y -1 (Sánchez et al., 1989). Posteriormente se realizó un análisis de componentes principales, este análisis factorial nos permite una aproximación estadística para analizar interrelaciones entre un gran número de variables y explicar estas variables en términos de sus dimensiones subyacentes comunes (factores), formando un conjunto más pequeño de variables. De esta forma se puede condensar la información contenida en un gran número de variables con una pérdida mínima de información (Hair et al., 1999).

El análisis de componentes principales considera la varianza total y estima los factores que contienen proporciones bajas de la varianza única y, en algunos casos, la varianza de error. Este análisis es apropiado cuando, como es nuestro caso, el interés primordial se centra en la predicción o en evaluar el mínimo número de factores necesarios para justificar la porción máxima de la varianza representada en la serie de variables original. A continuación, se realizó una rotación de factores para redistribuir la varianza de los primeros factores a los últimos, para lograr un patrón de factores más simple y teóricamente más significativo. Se empleó un criterio de rotación ortogonal Varimax que se centra en simplificar las columnas de la matriz de factores, mediante el cual se obtiene una separación más clara de factores que con la opción Quartimax (Hair et al., 1999). Esta opción nos permite una interpretación más fácil de las correlaciones

variables-factor, que estarán más claramente asociados cuanto más se aproximen a +1 (asociación positiva variable-factor) o a -1 (asociación negativa variable-factor).

La interpretación del análisis estadístico comprende la obtención de las puntuaciones factoriales para cada uno de los sujetos en los factores que han resultado significativos. A la hora de seleccionar los criterios para la extracción del número de factores y para asegurar la significación, tanto práctica como estadística, de las cargas factoriales, se han considerado las características particulares de cada caso de estudio, como el número de muestras y el número de variables consideradas (Hair et al., 1999).



CAPÍTULO IV
Resultados y Discusión

4.- RESULTADOS y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos se van a presentar siguiendo el esquema del análisis de riesgos: Identificación de peligros (conocimiento de cada uno de los contaminantes presentes, focos, vías de exposición, receptores, etc.), evaluación toxicológica (bibliográfica sobre la toxicidad de cada contaminante), evaluación de la exposición (cálculo/estimación de las dosis de exposición y concentración de exposición) y caracterización del riesgo (cálculo/estimación del riesgo/peligro).

Para cada bloque se han realizado los estudios estadísticos pertinentes, como son correlación de Pearson y análisis de componentes principales.

4.1.- IDENTIFICACIÓN DE PELIGROS.

Como ya explicamos en el capítulo de metodología, partimos de 16 contenedores de experimentación, los cuales nos representan 16 tipos de suelos diferentes. Vamos a considerar que cada suelo se encuentra formando parte de un escenario de **uso residencial**. Los elementos potencialmente peligrosos o sustancias inorgánicas que se estudian son:

Tabla 4. 1.- Listado de elementos de potencial interés.

Metal/Elemento traza	Clasificación
Arsénico	Cancerígeno
Cadmio	Cancerígeno /No cancerígeno
Cobre	No cancerígeno
Cinc	No cancerígeno
Plomo	Posible cancerígeno
Hierro	No cancerígeno

El modelo conceptual para el análisis de riesgos para la salud de las personas que sigue este trabajo se encuentra representado en las figuras 4.1.

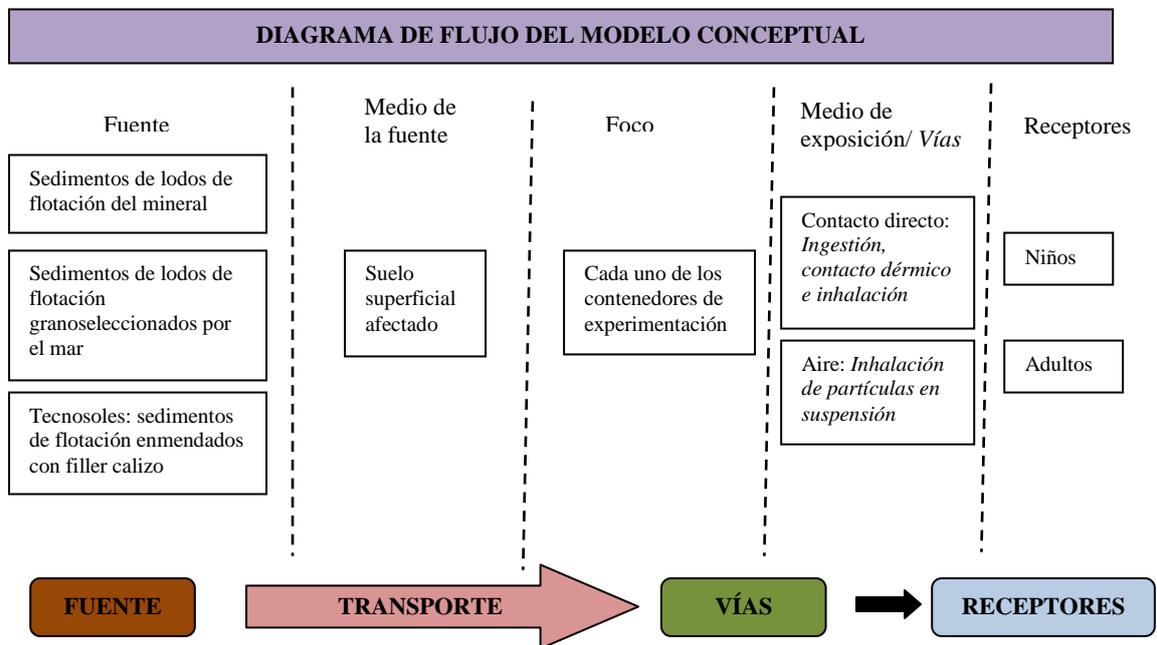


Figura 4. 1.- Modelo conceptual.

4.1.1.- Caracterización general de los materiales.

4.1.1.1.- Características generales de los suelos/ Tecnoles y fracción granulométrica.



Figura 4. 2.- Imagen de las muestras de estudio tamizadas a 2mm.

Como se observa en la figura 4.2 y en la tabla 4.2, predominan dos tipos de colores los negros/grises de las arenas de playa y los tonos amarillos de los sedimentos vertidos directamente a la Bahía.

Tabla 4. 2.- Morfología de las muestras.

MUESTRAS	Color en seco	Color en húmedo	Adherencia	Plasticidad	Friabilidad	Dureza
C15	2.5Y 6/6 Amarillo oliva	2.5Y 7/6 Amarillo oliva	Adherente	Plástico	Firme	Blando
C31	2.5Y 8/4 Amarillo claro	2.5Y 6/6 Amarillo oliva	Adherente	Plástico	Firme	Lig. Duro
C47	2.5Y 8/8 Amarillo	2.5Y 8/2 Amarillo claro	Adherente	Plástico	Firme	Lig. Duro
C63	2.5Y 7/6 Amarillo	2.5Y 5/6 Marrón oliva claro	Adherente	Plástico	Firme	Lig. Duro
C16	2.5Y 2.5/1 Negro	2.5YR 2.5/1 Negro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Suelto
C32	2.5Y 4/1 Gris oscuro	2.5Y 2.5/1 Negro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Suelto
C48	2.5Y 4/1 Gris oscuro	2.5Y 2.5/1 Negro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Suelto
C64	2.5Y 4/1 Gris oscuro	2.5Y 2.5/1 Negro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Suelto
C17	2.5Y 6.5/8 Amarillo oliva	2.5Y 5/6 Marrón oliva claro	Adherente	Plástico	Firme	Duro
C33	2.5Y7/6 Amarillo	10YR 6/6 Amarillo marrón	Adherente	Plástico	Firme	Lig. Duro
C49	2.5Y 7/6 Amarillo	2.5Y 6/6 Amarillo oliva	Adherente	Plástico	Firme	Lig. Duro
C65	2.5Y 7/6 Amarillo	2.5Y 6/6 Amarillo oliva	Adherente	Plástico	Firme	Lig. Duro
C18	2.5Y 6.5/8 Amarillo oliva	2.5Y 5/6 Marrón oliva claro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Duro
C34	2.5Y 7/6 Amarillo	2.5Y 6/6 Amarillo oliva	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Lig. Duro
C50	2.5 Y 7/6 Amarillo	2.5Y 6/4 Amarillo marrón claro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Lig. Duro
C66	2.5Y 6/6 Amarillo oliva	2.5Y 5/6 Marrón oliva claro	Lig. Adherente	No plástico	Suelto	Lig. Duro

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 3.- Fracción granulométrica.

Muestra		<2 μ m	2-20 μ m	20-50 μ m	50-100 μ m	100-250 μ m	250-500 μ m	500-1000 μ m	1000-2000 μ m
Filler		40.1	27.4	28.3	4.19	0.0	0.0	0.0	0.0
C15	Suelo A	20.9	27.2	38.6	13.3	0.0	0.0	0.0	0.0
C31	A+10%	17.2	21.1	13.4	4.2	37.3	6.8	0	0
C47	A+20%	20.5	36.5	35.0	7.8	0.2	0.0	0.0	0.0
C63	A+30%	16.4	19.9	15.8	7.2	35.5	5.2	0.0	0.0
C16	Suelo B	0.1	0.2	0.2	0.1	4.6	50.6	43.7	0.5
C32	B+10%	0.1	0.4	2.0	1.4	11.4	63.8	19.0	1.8
C48	B+20%	0.8	2.0	4.3	2.4	11.4	44.4	32.1	2.7
C64	B+30%	0.8	2.0	4.3	2.6	11.5	45.3	31.9	1.6
C17	Suelo C	12.5	33.7	26.2	6.6	20.8	0.2	0.0	0.0
C33	C+10%	21.6	32.3	38.4	7.5	0.2	0.0	0.0	0.0
C49	C+20%	30.3	48.6	16.6	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0
C65	C+30%	32.1	42.5	20.9	3.9	0.6	0.0	0.0	0.0
C18	Suelo D	0.4	1.0	1.3	0.7	6.1	29.3	48.3	13.0
C34	D+10%	7.1	8.2	5.7	0.8	25.6	30.8	21.7	0.1
C50	D+20%	5.0	7.3	7.7	1.3	20.4	23.2	35.1	0.1
C66	D+30%	4.7	7.8	9.2	2.4	20.5	22.3	32.9	0.2
MAXIMO		32.1	48.6	38.6	13.3	37.3	63.8	48.3	13.0
MINIMO		0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
MEDIA		10.9	18.2	15.0	4.2	12.9	20.1	16.5	1.3
DESV. ESTANDAR		11.3	16.7	13.3	3.5	12.6	21.7	18.4	3.2
MEDIANA		6.0	14.0	11.3	3.2	11.4	14.6	9.5	0.0
Q3		20.6	32.7	22.2	6.7	20.6	34.2	32.3	0.8
Q1		0.7	2.0	4.3	1.4	0.5	0.0	0.0	0.0

Los sedimentos tipo A y C presentan una granulometría más fina con un porcentaje medio de 60 % de limo, corresponden a zonas de vertido directo en la bahía, situadas en zonas internas de las mismas. Por otro lado, las muestras de los sedimentos B y D son gruesas sobre el 100% de arena (Tabla 4.4 y Figura 4.3), con un origen diferente, el sedimento B es de sedimento vertido al mar y granoseleccionado y el sedimento D ha sufrido procesos de aglomeración con óxidos-hidróxidos de hierro amorfos.

En los Tecnosoles fabricados (A+10%, A+20%,..., D+30%), debido al tamaño de partícula del Filler (carbonato cálcico) los contenedores con adiciones aumentan su contenido en finos, si bien, dadas las reacciones que se producen, se provoca una cementación ó aglomeración de partículas aumentando así el tamaño de grano final en numerosas ocasiones.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 4.- Porcentaje de arcilla, limo y arena junto con las texturas para cada contenedor.

Muestras	Arcilla	Limo	Arena	PM5	PM250	USDA
Filler	40.1	56.8	4.1	51.3	100	Arcillo limosa
C15 Suelo A	20.9	65.8	13.3	38.9	100	Franco limosa
C31 A+10%	17.2	34.5	48.3	29.7	93.2	Franca
C47 A+20%	20.5	71.5	8.0	37.2	100	Franco limosa
C63 A+30%	16.4	35.7	47.9	28.4	94.8	Franca
C16 Suelo B	0.1	0.4	99.5	0.2	5.18	Arenosa
C32 B+10%	0.1	2.4	97.5	0.23	15.4	Arenosa
C48 B+20%	0.8	6.3	92.9	1.76	20.8	Arenosa
C64 B+30%	0.8	6.3	92.9	1.79	21.2	Arenosa
C17 Suelo C	12.5	59.9	27.6	25.9	99.8	Franco limosa
C33 C+10%	21.6	70.7	7.7	32.5	100	Franco limosa
C49 C+20%	30.3	65.2	4.5	62.8	100	Franco arcillo limosa
C65 C+30%	32.1	63.4	4.5	61.7	100	Franco arcillo limosa
C18 Suelo D	0.4	2.2	97.4	0.9	9.44	Arenosa
C34 D+10%	7.1	13.9	79.0	12	47.4	Arenoso franco
C50 D+20%	4.9	15.0	80.1	8.88	41.6	Arenoso franco
C66 D+30%	4.7	17.0	78.3	8.86	44.6	Arenoso franco

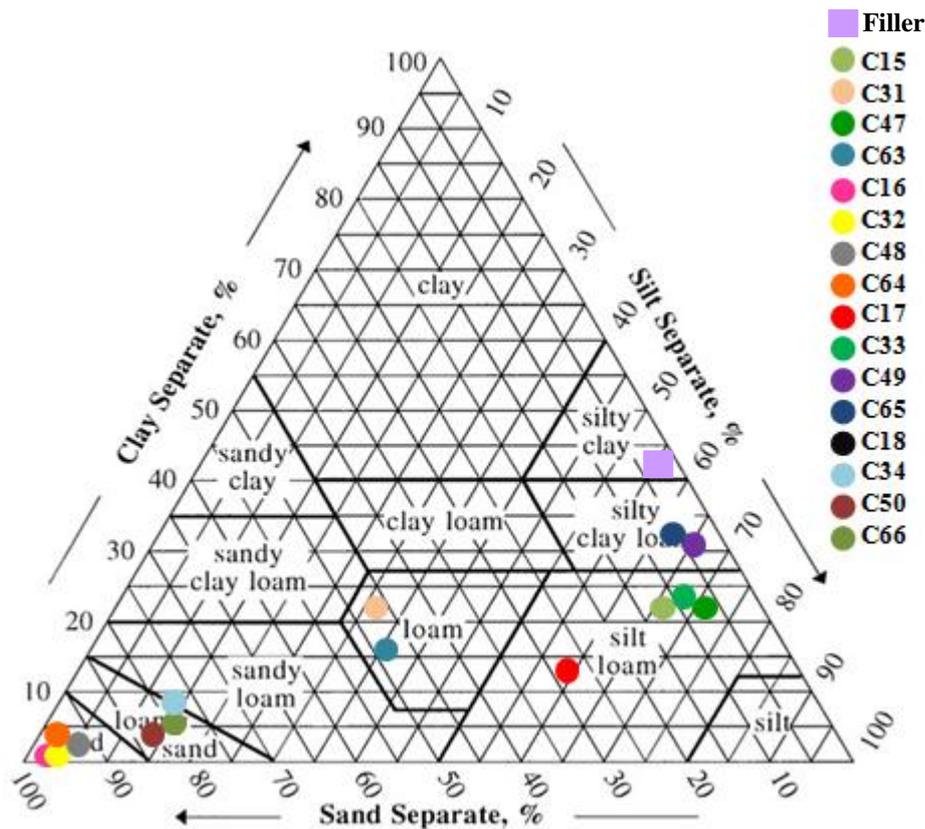


Figura 4. 3.- Representación gráfica de la textura de las muestras de suelos, según USDA. Fuente: <http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/> (accedido el 20 de abril de 2013).

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 5.- Características generales analíticas.

Muestras	SUELO (1:1)		SOLUBLES (1:2)		% CO ₃		
	pH	CE(mS cm ⁻¹)	pH	CE(mS cm ⁻¹)	<2mm	<250µm	
Filler			8.30	3.7	-	-	
C15	Suelo A	1.96	9.28	1.90	11.52	-	-
C31	A+10%	6.68	19.09	6.77	14.89	7.520	10.275
C47	A+20%	7.09	8.2	7.05	8.36	17.894	24.625
C63	A+30%	7.72	8.13	7.48	7.43	21.627	30.881
C16	Suelo B	5.87	1.852	6.43	1.50	4.546	3.058
C32	B+10%	7.48	1.814	7.38	1.40	11.983	24.164
C48	B+20%	7.7	1.744	7.59	1.48	13.078	40.508
C64	B+30%	7.98	2.48	7.68	2.57	16.831	36.238
C17	Suelo C	2.06	17.26	1.88	15.85	-	-
C33	C+10%	6.86	9.18	6.87	6.96	5.962	8.221
C49	C+20%	7.54	21.5	7.22	14.20	10.752	16.968
C65	C+30%	7.66	2.81	7.51	3.57	22.944	32.808
C18	Suelo D	2.14	15.93	2.04	15.47	-	-
C34	D+10%	6.91	3.98	7.04	3.59	4.755	6.190
C50	D+20%	7.71	2.83	7.49	2.80	16.443	32.504
C66	D+30%	7.69	2.76	7.53	2.69	23.637	39.371

Como podemos observar en la tabla 4.5, el pH correspondiente a los contenedores que contienen el material original sin mezcla, poseen un pH bastante ácido entorno a dos, a excepción del contenedor C16 que corresponde con la muestra de arena negra, la cual posee un pH ligeramente ácido. El resto de contenedores contienen las diferentes mezclas con carbonato cálcico lo que provoca un aumento de pH.

El % en carbonatos como observamos aumenta en función de las distintas mezclas añadidas. Es de notar que las muestras originales no contienen carbonatos a excepción de la muestra C16 correspondiente a las arenas negras que si contienen inicialmente en su mineralogía siderita como uno de sus minerales mayoritarios, y escasa proporción de calcita.

4.1.1.2.-Características mineralógicas.

Los resultados de la difracción de Rayos X nos sugieren que estas muestras tienen una mineralogía compleja, incluyendo productos de alteración y flotación del mineral. Materiales superficiales que se vieron afectados por procesos de meteorización, generando conjuntos supergénicos, incluyendo óxidos de Fe y Mn e hidróxidos, carbonatos, sulfatos hidratados y jarositas (Navarro et al., 2012). El conocimiento de los procesos geoquímicos que tuvieron lugar en el pasado y que aún continúan, proporcionan una herramienta importante para evaluar los problemas medioambientales asociados en la zona de recogida del material.

Los minerales de la roca volcánica encajante presentes son micas (representadas aquí por moscovita) y cuarzo. Junto a ésta, pueden encontrarse otros minerales que tienen un origen hidrotermal relacionado con la mineralización de sulfuros, como son el clinocloro, caolinita, grenalita, siderita, calcita, cuarzo, yeso y sulfatos. Dentro de estos últimos hay que destacar la jarosita y alunita como hidroxisulfatos, y copiapita, melanterita, siderotilo, etc... como sulfatos hidratados, que pueden estar asociados también a procesos propios de la alteración supergénica de los sulfuros (Navarro Hervás, 2004; Navarro et al., 2008 y Navarro et al., 2012).

La oxidación de sulfuros debido a la inestabilidad de estas fases en un medio ácido y con oxígeno, fue la razón principal para el aumento de la acidez y la formación de productos de alteración en los depósitos de las actividades mineras. Las etapas finales de estos procesos han dado lugar a la producción de un gran número de sulfatos con diferentes grados de hidratación y con retención de elementos traza liberados durante el proceso de oxidación.

La alteración de las plagioclasas conducen a la formación de calcita, y ésta puede reaccionar con aguas ácidas ricas en sulfato, neutralizándolas y originando yeso.

Algunos elementos con alta concentración pueden estar asociados con fases mal cristalizadas, que no fueron detectados por difracción de rayos X, tales como sulfatos solubles en el caso del cinc y oxihidróxidos de hierro en el caso del As.

El suelo A en la fracción de tierra fina (tabla 4.6) está compuesto mayoritariamente por natrojarosita y moscovita, seguido de cuarzo, yeso, amorfos y minerales oxidados de hierro en menor proporción.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 6.- Composición mineralógica (%) del suelo A y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Muestra	Natrojarosita	Cuarzo	Moscovita	Yeso	Hematites	Magnetita	Goethita	Calcita	Amorfos
C15 Suelo A	32	12	24	8	2	3	6	-	13
C31 A+10%	37	2	9	7	3	4	7	19	14
C47 A+20%	37	4	12	4	2	2	5	22	13
C63 A+30%	37	3	10	5	1	2	3	26	12

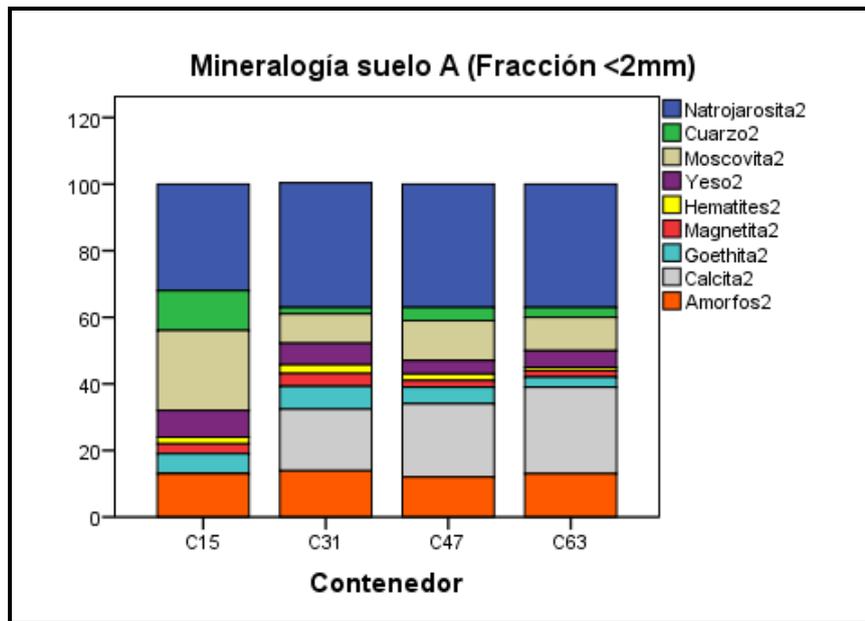


Figura 4. 4.- Composición mineralógica (%) del sedimento A y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Estos minerales constituyen una etapa avanzada de la alteración supergénica a la que están sometidos los materiales del vertido directo de las balsas de flotación. Moscovita, cuarzo y magnetita serían minerales heredados, goethita y hematites tendrían su origen mixto, alteración o heredados.

En cuanto a la mineralogía de los suelos tratados con carbonato cálcico, aumenta ligeramente la concentración de natrojarosita y aparece calcita. También se observa una disminución de la moscovita.

La ausencia de sales y eflorescencias solubles de Fe y Mg (solo se identifica el yeso como sulfato soluble) puede explicarse por dos mecanismos (Sracek et al., 2004):

- 1) Estos materiales se encontraban en un lugar que permitía el drenado de las aguas superficiales, lavándose $(\text{SO}_4)^{-2}$, Mg^{+2} , Fe^{+2} ,... quedando el yeso y formando jarosita.
- 2) La alteración de la pirita solo ha ocasionado la formación de jarosita, neutralizándose el ácido sulfúrico con aportes de carbonatos que conducen a la formación de yeso.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

En la tabla 4.7 aparece la composición mineralógica del suelo A y sus tratamientos en la fracción menor de <250µm.

Tabla 4. 7.- Composición mineralógica (%) del suelo A y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Muestra	Natrojarosita	Cuarzo	Moscovita	Yeso	Hematites	Magnetita	Goethita	Calcita	Amorfos
C15 SueloA	43	4	11	9	6	5	9	-	13
C31 A+10%	36	3	10	5	2	4	7	21	12
C47 A+20%	38	3	9	2	3	2	3	31	10
C63 A+30%	46	3	11	2	1	1	2	23	11

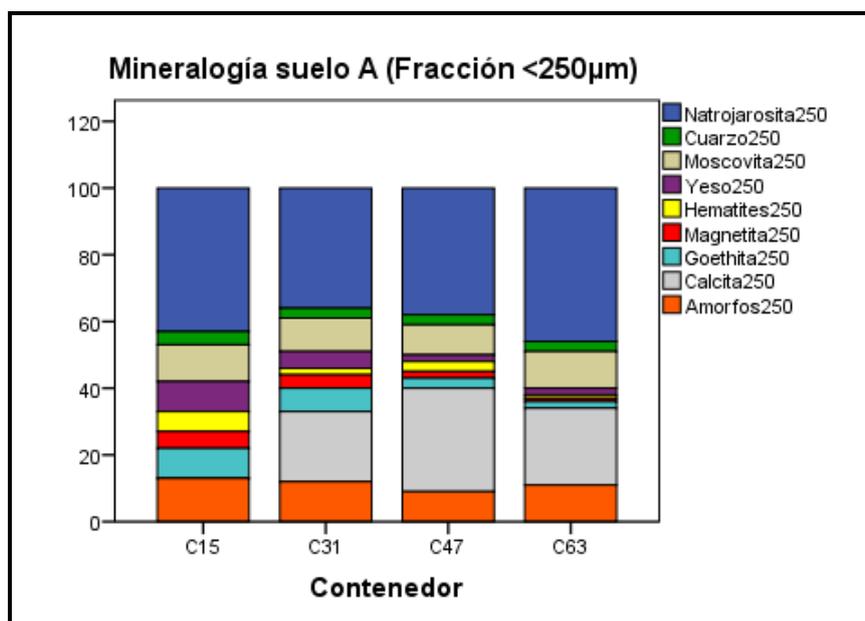


Figura 4. 5.- Composición mineralógica (%) del suelo A y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Si se estudia la influencia del tamaño de partícula en la proporción de mineral encontrado, se puede comprobar que la natrojarosita aumenta su proporción en las fracciones más pequeñas. También lo hace el yeso en el suelo A sin adiciones.

Cuarzo, moscovita y hematites disminuyen con el tamaño de partícula. Hematites, goethita y magnetita, aunque tienden a aumentar en las fracciones finas, no queda claro y presenta un comportamiento irregular.

En cuanto a la calcita, se advierte fácilmente que aumenta su concentración en las fracciones más finas.

En la tabla 4.8 aparecen la composición mineralógica del suelo B y sus tratamientos para la fracción de tierra fina.

Tabla 4. 8.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Muestra	Cuarzo	Siderita	Hematites	Magnet.	Clinocl.	Goethita	Moscovita	Calcita	Yeso	Amorfos
C16 Suelo B	6	34	3	7	15	5	14	3	-	13
C32 B+10%	5	29	3	8	12	4	15	12	-	14
C48 B+20%	6	22	3	5	8	4	20	15	3	14
C64 B+30%	3	26	3	3	9	4	10	26	3	13

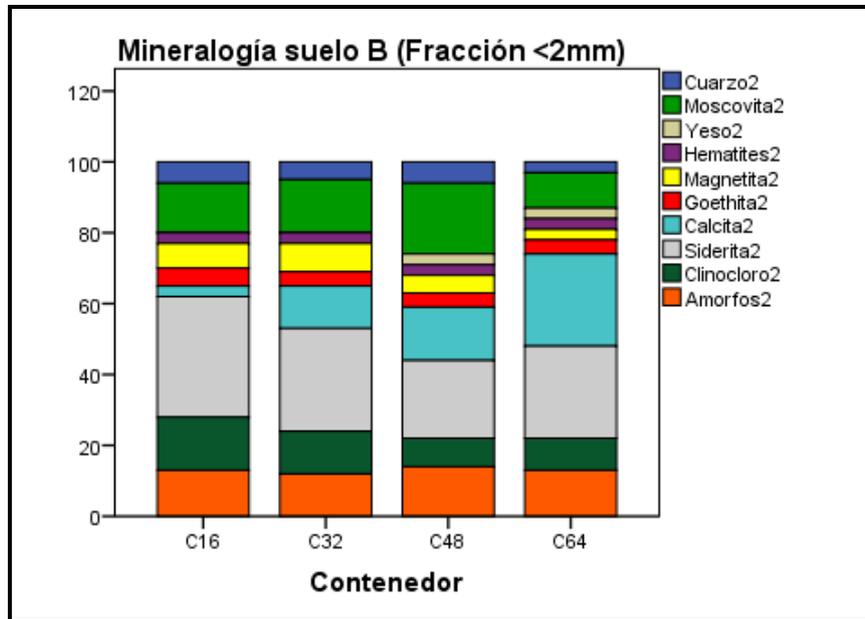


Figura 4. 6.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Corresponde a las llamadas arenas negras. Son sedimentos lavados y depositados en la playa por la acción de las olas. Presenta una elevada concentración de siderita, clinocloro y moscovita.

Tabla 4. 9.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Muestra	Cuarzo	Siderita	Hematites	Magnet.	Clinocl.	Goethita	Moscovita	Calcita	Yeso	Amorfos
C16 Suelo B	4	28	5	17	8	6	11	7	3	12
C32 B+10%	4	45	3	5	8	5	8	15	-	7
C48 B+20%	5	29	2	6	3	2	16	29	1	7
C64 B+30%	1	40	2	5	1	4	6	33	2	5

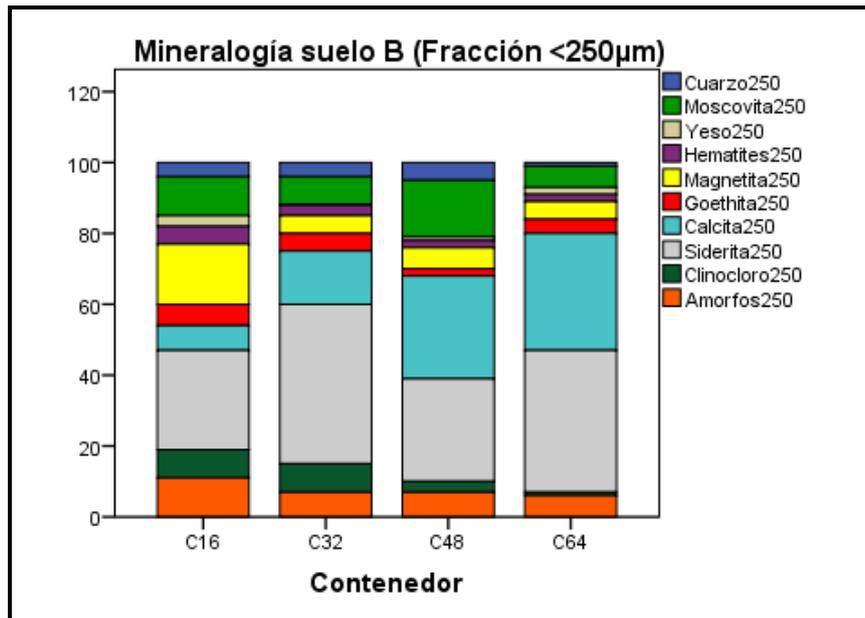


Figura 4. 7.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Si nos fijamos en la tabla 4.9 observamos que las fracciones más finas de suelo B original, concentran yeso y calcita, y minerales como cuarzo, clinocloro y moscovita quedan como partículas muy gruesas.

La mineralogía para estos suelos corresponde a los llamados minerales heredados duros, y su tamaño es grueso, fracción arena. Menos el yeso y la calcita todos los minerales son heredados. La presencia de calcita en el sedimento original puede justificarse por una aportación de material carbonatado procedente de ramblas no afectadas por el drenaje ácido de mina.

Las tabla 4.10 y 4.11 contienen la composición mineralógica correspondiente a los suelos C y sus tratamientos en la fracciones de tierra fina y tamaño menor de 250 µm. Se observa que tiene una mineralogía de base muy similar a los suelos A y aparecen sulfatos hidratados como la copiapita.

Tabla 4. 10.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Muestra	Natrojarosita	Yeso	Copiapita	Magnetita	Moscovita	Cuarzo	Hematites	Calcita	Amorfos
C17 Suelo C	38	8	16	4	12	4	3	-	14
C33 C+10%	34	6	-	4	13	7	8	16	13
C49 C+20%	38	6	-	3	12	4	6	17	14
C65 C+30%	35	3	-	2	10	3	2	33	13

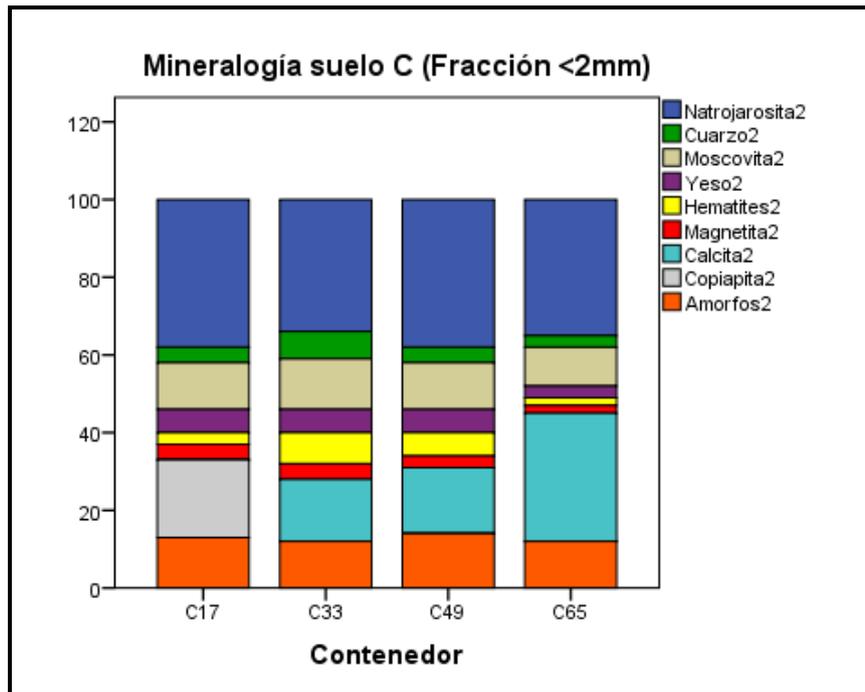


Figura 4. 8.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Corresponde a un material muy reactivo, con procesos de alteración supergénica actuales, que tienen una mineralogía de base muy parecida al sedimento A, con la presencia de sulfatos hidratados muy solubles como es la copiapita. Esta sal de Fe^{+3} y Al^{+3} , junto a Fe^{+2} , Mg^{+2} y Zn^{+2} (según se trate de copiapita, magnesiocopiapita o dietrichita, respectivamente), suele estar acompañada de otros sulfatos hidratados del metal trivalente (Fe^{+3} y Al^{+3}) como halotrichita, conquimbita, pickeningita, sideronatrilita...entre otros y por sales divalentes (Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2}) como hexahidrita, siderotilo, rocenita, bianchita...constituyendo lo que se conoce como eflorescencias (García-Rizo et al., 1999, Egal et al., 2009).

Los minerales de copiapita son relativamente comunes en los depósitos de sulfuros oxidados y entornos de residuos mineros (Jambor et al., 2000). Se producen en zonas de oxidación de minerales de sulfuro de hierro (pirita) y depósitos de sulfuros masivos. Pueden encontrarse en forma de sales eflorescentes cerca de los arroyos de los drenajes ácidos (Nordstrom y Alpers, 1999).

Estas floraciones surgen por fenómenos de capilaridad y de lavado ascendente, cuando no hay drenaje y cristalizan en superficie formando costras y agrupaciones de gran espectacularidad y variedad, con coloraciones que van del blanco al naranja, a veces con tonos verdosos y ocre.



Figura 4. 9.- Eflorescencias salinas.

El hecho de que en este caso se haya identificado la copiapita, no excluye que no estén algunos de los minerales que se han citado anteriormente, ya que estos pueden estar en proporciones inferiores al 2% y no son identificados como fase presente o bien estar enmascarados en las reflexiones de las otras fases identificadas.

Tabla 4. 11.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Muestra	Natrojarosita	Yeso	Copiapita	Magnetita	Moscovita	Cuarzo	Hematites	Calcita	Amorfos
C17 Suelo C	42	4	20	5	8	2	7	-	12
C33 C+10%	43	5	-	2	8	2	7	19	13
C49 C+20%	41	5	-	3	9	3	2	22	14
C65 C+30%	42	-	-	-	10	2	2	36	6

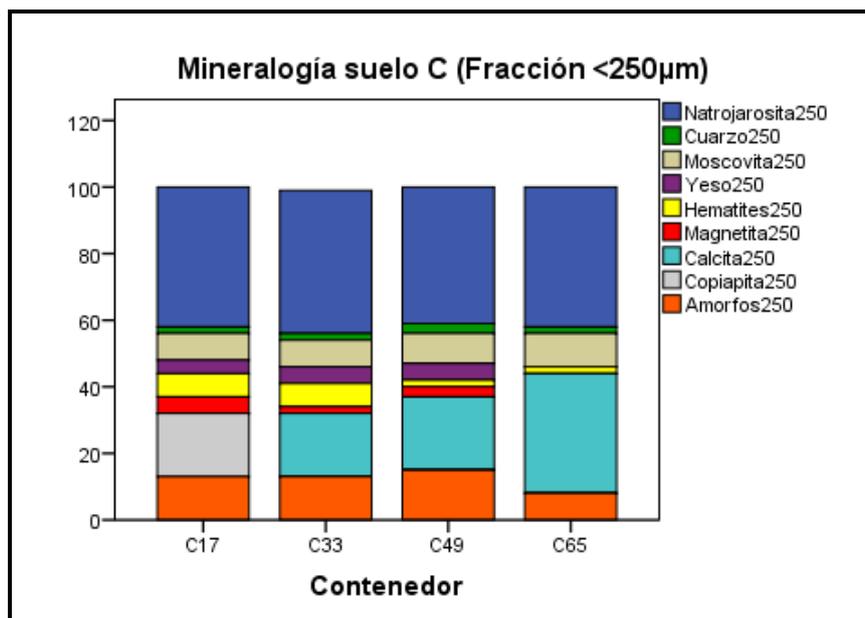


Figura 4. 10.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

La copiapita aumenta su proporción en fracciones más finas (tabla 4.12) debido a su escasa dureza y alta fragilidad que conducen a un elevado fraccionamiento del mineral.

Los demás minerales permanecen o disminuyen ligeramente si tenemos en cuenta la concentración de copiapita en la muestra, no apreciándose una tendencia clara.

En las muestras con adiciones de carbonato cálcico se produce una neutralización del hidroxisulfato (copiapita) desapareciendo del suelo. El carbonato cálcico se concentra en las fracciones más finas repitiéndose este comportamiento en todas las muestras con adiciones.

En las tablas 4.12 y 4.13 aparecen las composiciones mineralógicas del suelo D y sus tratamientos en las fracciones menor de 2mm y menor de 250 μm .

Tabla 4. 12.- Composición mineralógica (%) del suelo D y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Muestra		Natroja.	Yeso	Cuarzo	Mosco.	Clinoclo.	Magnet.	Pirita	Hemati.	Calcita	Amorfos
C18	Suelo D	21	6	4	12	10	15	13	8	-	13
C34	D+10%	26	4	3	9	8	13	7	5	12	13
C50	D+20%	28	2	6	13	5	5	3	2	22	13
C66	D+30%	44	2	2	7	4	4	2	1	23	11

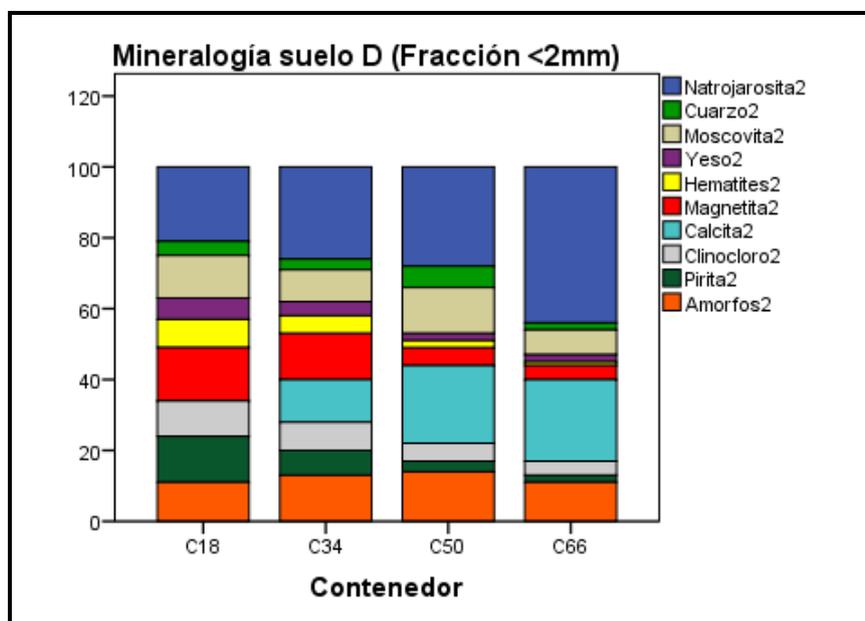


Figura 4. 11.- Composición mineralógica (%) del sedimento D y sus tratamientos en la fracción <2mm.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 13.- Composición mineralógica (%) del suelo D y sus tratamientos en la fracción <250µm.

Muestra		Natroja.	Yeso	Cuarzo	Mosco.	Clinoclo.	Magnet.	Pirita	Hemati.	Calcita	Amorfos
C18	Suelo D	32	7	2	7	8	18	10	7	-	12
C34	D+10%	33	3	2	9	5	10	7	5	14	12
C50	D+20%	39	1	2	9	2	4	7	4	26	8
C66	D+30%	53	1	2	8	1	2	1	1	25	7

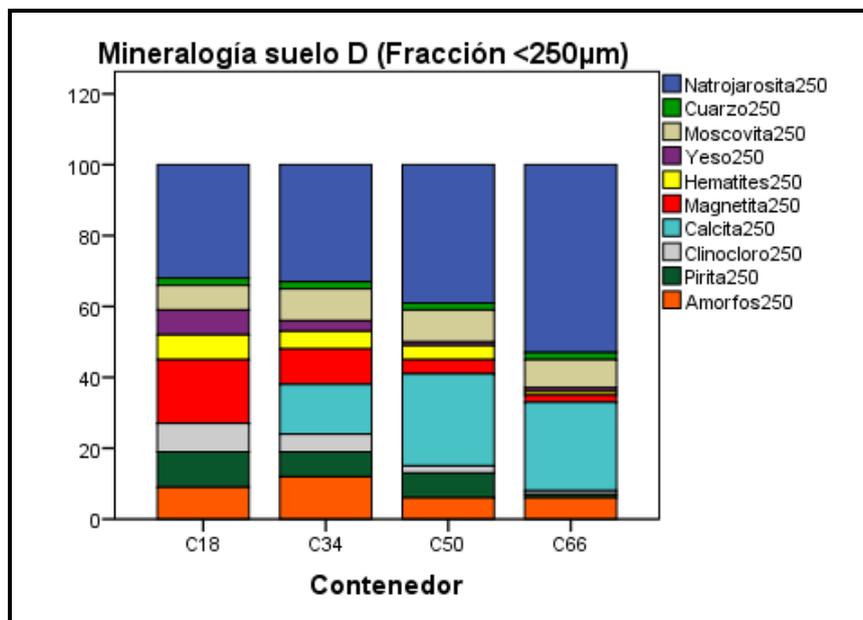


Figura 4. 12.- Composición mineralógica (%) del sedimento D y sus tratamientos en la fracción <250µm.

La mineralogía del suelo D aporta fases heredadas de mayor proporción que los materiales anteriores como filosilicatos, magnetita, pirita y hematites, todos ellos con tamaño grueso predominante. La parte más fina (tabla 4.13) está enriquecida en natrojarosita, mineral más blando y procedente de la alteración supergénica.

En los suelos correspondientes con adiciones de calcita, el comportamiento sigue igual, concentrándose la calcita en las fracciones más final, al igual que ocurre en los casos anteriores.

Características mineralógicas de Filler

Tabla 4. 14.- Composición mineralógica del filler.

	Cuarzo	Filosilicatos	Calcita
FILLER	4	4	92

Se trata de un material con elevado contenido en carbonato cálcico, acompañado de cuarzo y filosilicatos en escasa proporción. Este material proviene de los residuos finos que quedan después de los procesos de trituración, molienda y

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

clasificación, de la piedra en la cantera para la obtención de árido para la construcción. La fracción fina que queda cuando se separan las distintas granulometrías comerciales, se descarta porque no cumple con los requisitos para ser utilizado en construcción, por lo que queda como residuo en cantera. Esta situación puede justificar algunos contenidos más elevados en minerales terrígenos como son cuarzo y filosilicatos, que pueden alcanzar el 10-15 % del total. Esta composición es idónea para el objetivo que se persigue, ya que tiene una riqueza muy elevada en carbonato.

4.1.2.- Contenido total y soluble de Fe y EPTs en suelos.

4.1.2.1.- Contenido total de Fe y EPTs en suelos.

Los resultados obtenidos tras aplicar la digestión ácida a las muestras de fracción menor de 2mm se recogen en la tabla 4.15, cabe destacar las altas concentraciones de Fe, Zn, Pb y As, seguido de Cu y Cd en menor proporción.

Tabla 4. 15.- Metales totales en la fracción menor de 2mm (Media \pm desviación estándar).

Muestras	AsT2 (mg kg ⁻¹)	PbT2 (mg kg ⁻¹)	CdT2 (mg kg ⁻¹)	CuT2 (mg kg ⁻¹)	ZnT2 (mg kg ⁻¹)	FeT2 (%)
Suelo A C15	419 \pm 38	1844 \pm 105	0.20 \pm 0.08	24 \pm 2	2075 \pm 42	33.00 \pm 0.65
A+10% C31	339 \pm 31	932 \pm 16	1.59 \pm 0.12	22 \pm 2	2349 \pm 23	31.45 \pm 1.18
A+20% C47	377 \pm 36	2411 \pm 101	0.40 \pm 0.06	23 \pm 2	3259 \pm 291	26.37 \pm 1.20
A+30% C63	308 \pm 3	2196 \pm 108	1.37 \pm 0.08	19 \pm 1	1984 \pm 56	25.02 \pm 0.41
Suelo B C16	175 \pm 9	1034 \pm 93	4.98 \pm 0.14	32 \pm 3	9247 \pm 901	31.86 \pm 1.88
B+10% C32	136 \pm 3	883 \pm 3	5.24 \pm 0.32	36 \pm 3	10530 \pm 1062	27.32 \pm 0.61
B+20% C48	138 \pm 12	934 \pm 19	2.99 \pm 0.07	32 \pm 3	9143 \pm 230	27.46 \pm 1.80
B+30% C64	171 \pm 15	1348 \pm 113	2.98 \pm 0.07	25 \pm 3	9156 \pm 202	25.82 \pm 1.41
Suelo C C17	376 \pm 32	1775 \pm 92	0.47 \pm 1.4	27 \pm 1	2015 \pm 65	31.57 \pm 2.20
C+10% C33	409 \pm 39	927 \pm 19	2.15 \pm 0.17	41 \pm 4	6328 \pm 614	30.60 \pm 1.51
C+20% C49	358 \pm 29	2016 \pm 26	0.20 \pm 0.08	23 \pm 2	2530 \pm 250	29.52 \pm 2.00
C+30% C65	295 \pm 13	3184 \pm 34	2.55 \pm 0.15	22 \pm 2	2836 \pm 310	24.21 \pm 0.53
Suelo D C18	333 \pm 30	2161 \pm 42	2.18 \pm 0.79	37 \pm 3	4641 \pm 313	33.23 \pm 2.16
D+10% C34	351 \pm 30	1110 \pm 25	8.36 \pm 1.8	30 \pm 3	4291 \pm 47	32.19 \pm 1.43
D+20% C50	323 \pm 21	2164 \pm 93	1.61 \pm 0.09	29 \pm 3	5425 \pm 366	27.79 \pm 2.75
D+30% C66	288 \pm 7	3054 \pm 51	4.86 \pm 0.5	24 \pm 2	5486 \pm 492	25.13 \pm 1.91
Límites de cuantificación (<lc)	0.1	6	0.2	4	50	0.005

En la figura 4.13, se resume la estadística descriptiva de las concentraciones de los elementos estudiados en la fracción menor de 2 mm.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Los suelos B son los que menor concentración de As y Pb presentan, con un intervalo de (136-175 mg.kg⁻¹) para As y de (883-1348 mg.kg⁻¹) para Pb y unas concentraciones medias de 155 mg.kg⁻¹ de As y 1050 mg.kg⁻¹ de Pb. Las concentraciones medias de As de los suelos A, C y D son 361, 360 y 324 mg.kg⁻¹ respectivamente, mientras que sus intervalos de concentración son (308-419 mg.kg⁻¹), (295-409 mg.kg⁻¹) y (288-351 mg.kg⁻¹) respectivamente. En cuanto al Pb las concentraciones medias son 1846 mg.kg⁻¹ para el suelo A, 1975 mg.kg⁻¹ para el suelo C y 2122 mg.kg⁻¹ para el suelo D, y sus intervalos de concentración están entre (932-2411 mg.kg⁻¹), (927-3184 mg.kg⁻¹) y (1110- 3054 mg.kg⁻¹) respectivamente.

El contenido en Cd y Cu, es bajo, si bien los suelos B presentan las mayores concentraciones. La concentración media de Cd serian 4.87 mg.kg⁻¹ y la de Cu 31 mg.kg⁻¹ y sus intervalos están entre (3.31-7.28 mg.kg⁻¹) y (25-36 mg.kg⁻¹) respectivamente para los suelos B.

El Zn es el EPT mayoritario, junto al Pb. Los suelos B son los que presentan mayor contenido de Zn, las concentraciones de A, C y D son muy similares. Las concentraciones medias de Zn son 2417 mg.kg⁻¹ suelo A, 9519 mg.kg⁻¹ suelo B, 3417 mg.kg⁻¹ suelo C y 4961 mg.kg⁻¹ suelo D y sus intervalos están entre (1984-3259 mg.kg⁻¹), (9143-10530 mg.kg⁻¹), (2015-6328 mg.kg⁻¹) y (4291-5486 mg.kg⁻¹) respectivamente.

En cuanto al hierro, elemento mayoritario, el contenido es muy similar, con unas medias de 28.96 % suelo A, 28.11 % suelo B, 28.97 % suelo C y 29.58 % suelo D y unos intervalos de (25.02-33.00 %) suelo A, (25.82-31.86 %) suelo B, (24.21 – 31.75 %) suelo C y (25.13-33.23) suelo D.

Las variaciones en las concentraciones de EPTs de cada suelo original y tratado, depende de varios procesos. En primer lugar, del procedimiento físico de mezcla de materiales, que a pesar de que se intentó realizar una mezcla lo más homogénea posible para cada contenedor entre el filler y el sedimento original, existe una gran variabilidad espacial en el material final. Por otra parte, cada suelo está sometido a procesos de lavado, en las diferentes fases del riego, los minerales más solubles, durante la fase de humectación se disuelven y migran por el perfil por lavado descendente. Durante la fase de sequía, sufren un lavado ascendente, se evapora el agua y precipitan como sulfatos, carbonatos, etc, en función de los componentes solubles que hay en el medio y quedan precipitados en horizontes de superficie.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

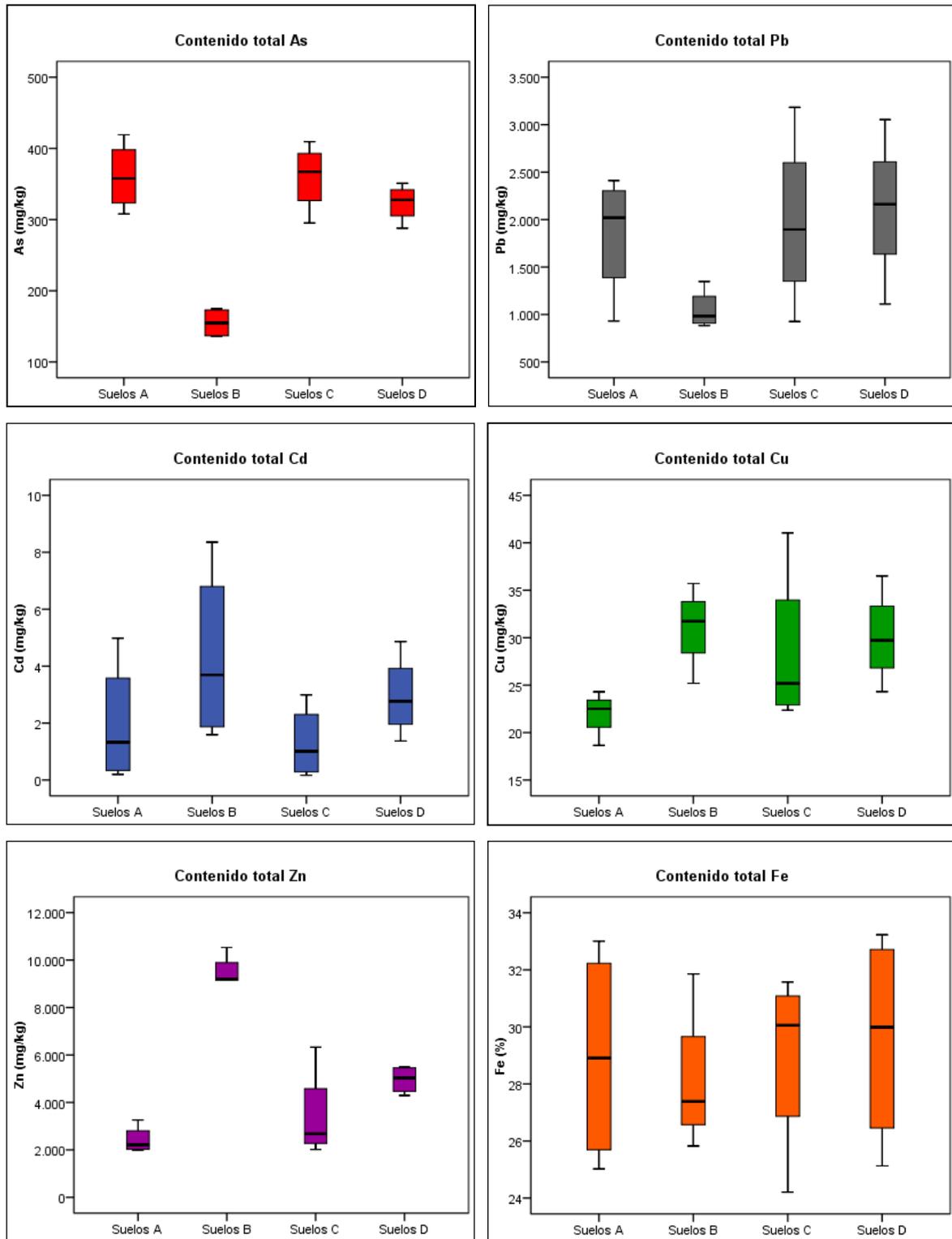


Figura 4. 13.- Diagramas de cajas de las concentraciones de los elementos traza/ metales por tipos de suelos para la fracción menor de 2 mm.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

La tabla 4.16 muestra las concentraciones de metales totales de la fracción menor de 250 μm .

Tabla 4. 16.- Metales totales en la fracción menor de 250 μm (media \pm desviación estándar).

Muestras		AsT250 (mg kg ⁻¹)	PbT250 (mg kg ⁻¹)	CdT250 (mg kg ⁻¹)	CuT250 (mg kg ⁻¹)	ZnT250 (mg kg ⁻¹)	FeT250 (%)
Suelo A	C15	464 \pm 104	2164 \pm 473	0.49 \pm 0.03	23 \pm 4	2395 \pm 241	33.34 \pm 8.98
A+10%	C31	316 \pm 32	2071 \pm 596	11.15 \pm 0.85	23 \pm 7	2355 \pm 117	30.07 \pm 0.98
A+20%	C47	334 \pm 78	3338 \pm 82	0.45 \pm 0.01	19 \pm 5	1468 \pm 517	21.39 \pm 0.90
A+30%	C63	310 \pm 62	3208 \pm 161	1.69 \pm 0.09	23 \pm 7	1531 \pm 169	20.82 \pm 1.35
Suelo B	C16	344 \pm 42	646 \pm 81	5.24 \pm 0.03	45 \pm 15	10289 \pm 1498	39.33 \pm 3.82
B+10%	C32	190 \pm 29	501 \pm 28	7.28 \pm 1.14	29 \pm 10	6488 \pm 1164	24.67 \pm 1.91
B+20%	C48	290 \pm 36	606 \pm 147	3.65 \pm 0.35	23 \pm 3	4884 \pm 479	19.16 \pm 0.89
B+30%	C64	87 \pm 39	816 \pm 65	3.31 \pm 0.13	22 \pm 8	4676 \pm 28	16.24 \pm 1.22
Suelo C	C17	448 \pm 43	2080 \pm 102	0.52 \pm 0.05	27 \pm 6	1568 \pm 114	34.14 \pm 2.74
C+10%	C33	392 \pm 25	1930 \pm 123	4.09 \pm 1.75	30 \pm 11	2659 \pm 466	30.22 \pm 1.60
C+20%	C49	180 \pm 73	2330 \pm 133	0.20 \pm 0.07	24 \pm 4	1851 \pm 107	24.19 \pm 2.37
C+30%	C65	211 \pm 106	3156 \pm 58	1.24 \pm 0.22	19 \pm 4	1177 \pm 119	16.87 \pm 1.23
Suelo D	C18	327 \pm 26	2127 \pm 31	2.86 \pm 0.02	32 \pm 9	3479 \pm 391	38.19 \pm 5.51
D+10%	C34	419 \pm 6	1182 \pm 42	6.67 \pm 2.84	23 \pm 7	1917 \pm 166	30.66 \pm 1.52
D+20%	C50	306 \pm 46	2130 \pm 6	0.58 \pm 0.17	19 \pm 6	1817 \pm 113	16.95 \pm 0.18
D+30%	C66	212 \pm 93	3124 \pm 59	1.52 \pm 0.27	20 \pm 4	1681 \pm 79	15.89 \pm 0.33
Límites de cuantificación (<1 σ)		0.1	6	0.20	4	50	0.005

Si comparamos los contenidos de la fracción de 2 mm con la fracción más finas menor de 250 μm se observa, que el contenido en Fe, Zn y Pb es menor en la fracción de 250. Para Fe y Zn, el valor máximo se encuentra en el suelo original B con un 39.33 % y 10289 mg.kg⁻¹ respectivamente. El Pb tiene su valor máximo en el suelo A con 3208 mg.kg⁻¹.

El As tiene un contenido similar en ambas fracciones a excepción del suelo B que aumenta en la menor de 250 μm , con unos intervalos de (87-344 mg.kg⁻¹) y un valor medio de 228 mg.kg⁻¹.

Cd y Cu se mantienen en contenidos similares. Los valores más altos se obtienen para el suelo original B con un 5.24 y 45 mg.kg⁻¹, respectivamente.

En la figura 4.14 se resume la estadística descriptiva de las concentraciones de los elementos estudiados en la fracción menor de 250 μm .

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

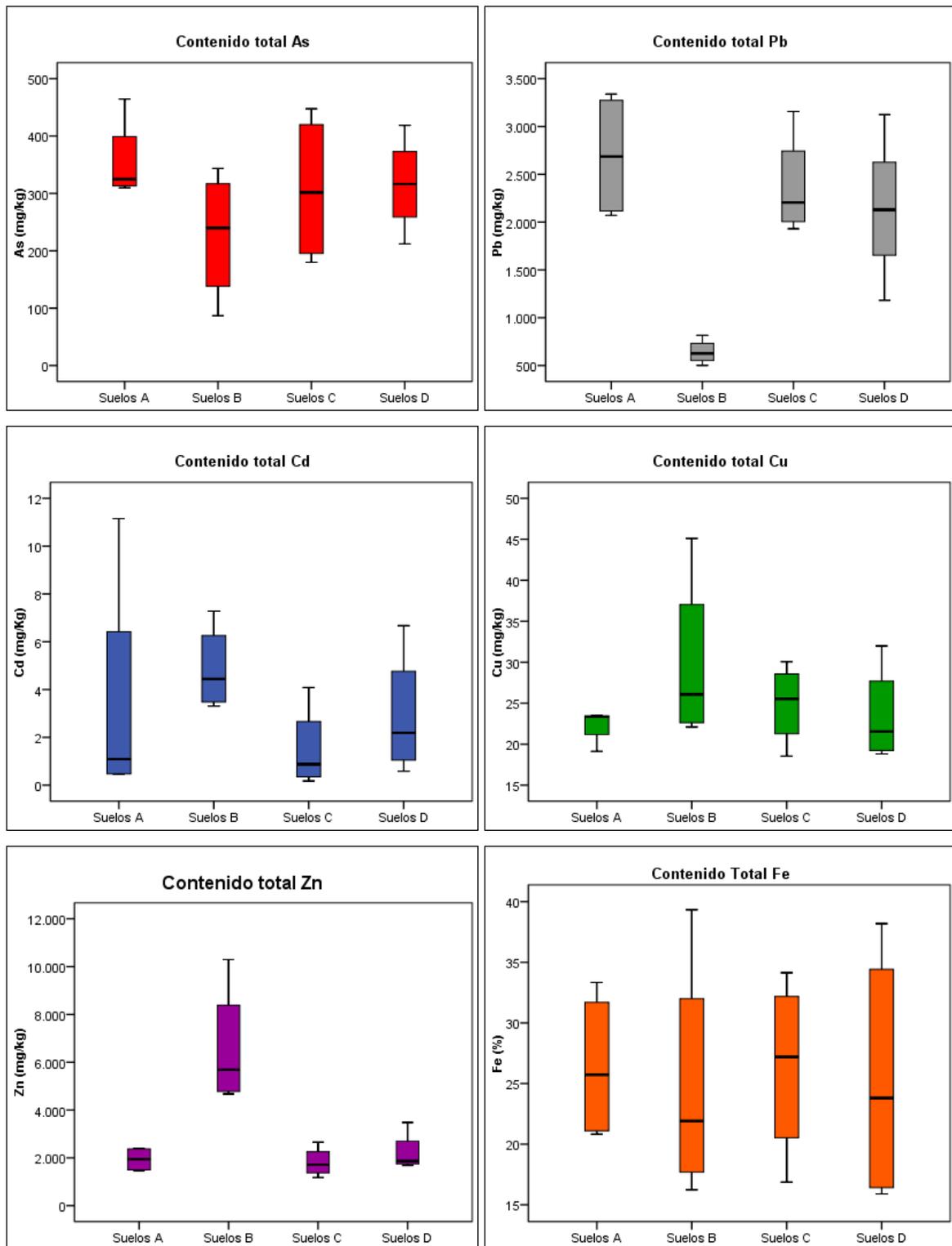


Figura 4. 14.- Diagramas de cajas de las concentraciones de los elementos traza/ metales por tipos de suelos para la fracción $<250\mu\text{m}$.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

4.1.2.2.- Movilidad natural de Fe y EPTs en agua.

Conforme a lo establecido en la metodología para realizar los elutriados, se obtuvieron los resultados reflejados en la Tabla 4.17.

Tabla 4. 17.- Metales solubles en agua.

		ELUTRIADOS					
Muestras		As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Zn(mg kg^{-1})	Fe (mg kg^{-1})
Suelo A	C15	18767	47	153	1321	183	9291
A+10%	C31	49	<lc	<lc	<lc	<lc	2
A+20%	C47	15	<lc	2	<lc	<lc	<lc
A+30%	C63	51	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
Suelo B	C16	1	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
B+10%	C32	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
B+20%	C48	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
B+30%	C64	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
Suelo C	C17	12844	38	316	1964	423	21609
C+10%	C33	6	<lc	4	<lc	2	1
C+20%	C49	30	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
C+30%	C65	16	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
Suelo D	C18	2371	84	2397	1885	1150	9224
D+10%	C34	2	<lc	2	<lc	1	<lc
D+20%	C50	14	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
D+30%	C66	295	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc
Limites de cuantificación (<lc)		0.2	30	1	10	0.2	0.4

A la hora de determinar la movilidad natural de los contaminantes con agua, observamos como a excepción de los contenedores con los sedimentos originales, la movilidad es casi nula.

El zinc y el hierro son los elementos más móviles. En cuanto a los elementos minoritarios, el arsénico sería el elemento que más se moviliza en este medio para todos los sedimentos a excepción de los contenedores de arenas negras.

Cabe destacar la baja movilidad de los elementos en un medio natural como es el agua, pero tenemos que puntualizar que aunque en este trabajo no ha sido tema de estudio, sabemos que existe una alta movilidad en medio ácido de estos sedimentos (Martínez- Sánchez, 2008).

Según Martínez-Sánchez (2008), el factor que más influye en la movilidad de los metales en estos sedimentos es la mineralogía. La formación de jarositas inmoviliza los metales, incluso a valores de pH bajos, cuando se cristalizan extremadamente y por

tanto son más estables. Para las fases carbonatadas, no ocurre lo mismo, estas pueden someterse a alteraciones si las condiciones cambian, especialmente si el pH cae. La presencia de fases como goethita o ferrihidrita, también juegan un papel importante en los procesos de adsorción/desorción. La presencia de sulfuros en algunos sedimentos significa que pueden ser oxidados y liberar metales, según los resultados obtenidos en medio oxidante especialmente en los sedimentos B.

4.1.2.3.- Relación entre la concentración total de Fe y EPTs, características generales y composición mineralógica de los suelos.

Los resultados obtenidos tras llevar a cabo la correlación de Pearson entre el contenido total de Fe y EPTs en los suelos/sedimentos, composición mineralógica y características generales de los mismos, en las dos fracciones granulométricas, (Tabla 4.18, fracción menor de 2 mm y 4.19 referida a la fracción menor de 250 μm).

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 18.- Matriz de correlación de Pearson entre características generales, composición mineralógica y contenido total de Fe y EPTs en la fracción <2mm.

	pH	CE	Fracc <5 µm	Fracc <250 µm	Natrojaro.	Cuarzo	Moscovi.	Yeso	Hemati.	Magnet.	Goethi.
pHsuelo	1.000										
CEsuelo	-0.460	1.000									
Fracc <5	0.402	0.456	1.000								
Fracc <250	0.398	0.335	0.951**	1.000							
Natrojarosita	-0.128	0.519*	0.637**	0.707**	1.000						
Cuarzo	-0.444	-0.099	-0.352	-0.214	-0.170	1.000					
Mosco.	-0.396	-0.105	-0.406	-0.305	-0.354	0.905**	1.000				
Yeso	-0.539*	0.766**	0.394	0.440	0.581*	0.227	0.158	1.000			
Hematites	-0.253	0.410	-0.049	-0.130	-0.068	0.082	-0.005	0.334	1.000		
Magnetita	-0.321	-0.016	-0.408	-0.538*	-0.332	-0.070	-0.055	-0.112	0.554*	1.000	
Goethita	-0.011	-0.071	0.003	0.011	-0.349	0.265	0.402	-0.010	-0.414	-0.264	1.000
Calcita	0.803**	-0.327	0.512	0.652**	0.269	-0.343	-0.341	-0.097	-0.497	-0.651**	0.060
Siderita	0.224	-0.523*	-0.550*	-0.628**	-0.927**	0.097	0.261	-0.685**	-0.110	0.106	0.438
Clinocloro	0.052	-0.507*	-0.666**	-0.792**	-0.856**	-0.007	0.089	-0.687**	0.139	0.642**	0.113
Copiapita	-0.521*	0.359	-0.258	-0.277	0.208	-0.067	-0.038	0.224	-0.050	-0.086	-0.244
Pirita	-0.369	0.130	-0.234	-0.319	-0.011	-0.155	-0.189	0.121	0.523*	0.867**	-0.426
Amorfos	0.159	0.146	0.089	0.004	-0.454	0.209	0.390	0.009	0.326	0.128	0.364
AsT2	-0.423	0.597*	0.441	0.528*	0.848**	0.175	-0.073	0.777**	0.248	-0.104	-0.286
PbT2	-0.003	0.008	0.205	0.290	0.590*	-0.235	-0.304	0.045	-0.332	-0.278	-0.416
CdT2	0.307	-0.590*	-0.313	-0.366	-0.426	-0.264	-0.266	-0.601*	0.050	0.582*	-0.134
CuT2	-0.168	-0.162	-0.541*	-0.556*	-0.463	0.305	0.247	-0.194	0.692**	0.605*	-0.244
ZnT2	0.341	-0.642**	-0.616*	-0.642**	-0.878**	0.081	0.180	-0.740**	0.082	0.252	0.172
FeT2	-0.723**	0.490	-0.204	-0.293	-0.021	0.415	0.319	0.467	0.556*	0.544*	0.066

** La correlación es significativa al nivel 00.01 (bilateral).

* La correlación es significante al nivel 00.05 (bilateral).

	Calcita	Siderita	Clinocloro	Copiapita	Pirita	Amorfos	AsT2	PbT2	CdT2	CuT2	ZnT2	FeT2
Calcita	1.000											
Siderita	-0.205	1.000										
Clinocloro	-0.450	0.790**	1.000									
Copiapita	-0.465	-0.147	-0.228	1.000								
Pirita	-0.425	-0.256	0.352	-0.116	1.000							
Amorfos	-0.085	0.338	0.198	-0.328	-0.089	1.000						
AsT2	-0.006	-0.894**	-0.749**	0.217	0.165	-0.257	1.000					
PbT2	0.446	-0.540*	-0.421	0.009	0.117	-0.568*	0.322	1.000				
CdT2	-0.141	0.405	0.671**	-0.256	0.295	-0.053	-0.463	-0.295	1.000			
CuT2	-0.575*	0.316	0.527*	-0.043	0.376	0.265	-0.180	-0.527*	0.355	1.000		
ZnT2	-0.162	0.878**	0.818**	-0.274	-0.059	0.273	-0.836**	-0.509*	0.533*	0.594*	1.000	
FeT2	-0.839**	-0.098	0.143	0.228	0.409	0.229	0.378	-0.481	0.010	0.421	-0.150	1.000

** La correlación es significativa al nivel 00.01 (bilateral).

* La correlación es significante al nivel 00.05 (bilateral).

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Tabla 4. 19.- Matriz de correlación de Pearson entre características generales, composición mineralógica y contenido total en la fracción <250µm.

	pH	CE	Fracc <5 µm	Fracc <250 µm	Natrojarosita	Cuarzo	Moscovita	Yeso	Hematites	Magneti.	Goethi.
pHsuelo	1.000										
CEsuelo	-0.460	1.000									
Fracc <5	0.402	0.456	1.000								
Fracc <250	0.398	0.335	0.951**	1.000							
Natrojarosita	-0.188	0.445	0.550*	0.638**	1.000						
Cuarzo	-0.029	-0.101	-0.077	-0.108	-0.396	1.000					
Moscovita	0.123	-0.197	0.076	0.090	-0.201	0.784**	1.000				
Yeso	-0.749**	0.660**	0.048	0.040	0.295	0.037	-0.100	1.000			
Hematites	-0.763**	0.241	-0.463	-0.439	0.080	-0.122	-0.243	0.606*	1.000		
Magnetita	-0.469	0.012	-0.526*	-0.690**	-0.439	0.123	-0.036	0.335	0.514*	1.000	
Goethita	-0.194	-0.047	-0.097	-0.079	-0.372	0.535*	0.233	0.308	-0.042	0.123	1.000
Calcita	0.872**	-0.380	0.391	0.467	-0.047	-0.162	0.121	-0.691**	-0.772**	-0.619*	-0.229
Siderita	0.275	-0.515*	-0.537*	-0.587*	-0.940**	0.332	0.073	-0.402	-0.207	0.223	0.375
Clinocloro	-0.142	-0.299	-0.565*	-0.717**	-0.609*	0.257	-0.042	-0.078	0.282	0.817**	0.088
Copiapita	-0.521*	0.359	-0.258	-0.277	0.163	-0.188	-0.161	0.091	0.405	-0.029	-0.212
Pirita	-0.248	0.025	-0.209	-0.280	0.124	-0.360	-0.272	0.167	0.391	0.552*	-0.406
Amorfos	-0.552*	0.720**	0.300	0.207	0.394	0.116	-0.007	0.773**	0.573*	0.276	0.070
AsT250	-0.641**	0.237	-0.086	-0.029	0.351	0.179	0.232	0.542*	0.715**	0.239	0.103
PbT250	-0.022	0.313	0.577*	0.668**	0.869**	-0.322	-0.139	0.061	-0.202	-0.506*	-0.307
CdT250	0.180	-0.018	0.066	-0.052	-0.415	0.181	0.044	-0.026	-0.052	0.269	0.394
CuT250	-0.336	0.037	-0.372	-0.530*	-0.453	0.286	0.004	0.269	0.495	0.744**	0.244
ZnT250	0.017	-0.381	-0.539*	-0.657**	-0.845**	0.462	0.168	-0.109	0.105	0.621*	0.450
FeT250	-0.748**	0.435	-0.231	-0.343	-0.050	0.182	-0.061	0.708**	0.777**	0.707**	0.279

** . La correlación es significativa al nivel 00.01 (bilateral).

* . La correlación es significante al nivel 00.05 (bilateral).

	Calcita	Siderita	Clinocloro	Copiapita	Pirita	Amorfos	AsT250	PbT250	CdT250	CuT250	ZnT250	FeT250
Calcita	1.000											
Siderita	0.124	1.000										
Clinocloro	-0.415	0.504*	1.000									
Copiapita	-0.423	-0.145	-0.189	1.000								
Pirita	-0.285	-0.278	0.475	-0.128	1.000							
Amorfos	-0.671**	-0.529*	-0.053	0.259	0.096	1.000						
AsT250	-0.651**	-0.502*	-0.022	0.373	0.197	0.687**	1					
PbT250	0.220	-0.792**	-0.619*	0.032	-0.032	0.128	0.085	1				
CdT250	-0.068	0.344	0.398	-0.229	0.009	0.024	-0.012	-0.525*	1			
CuT250	-0.603*	0.340	0.662**	0.077	0.020	0.407	0.234	-0.514*	0.320	1		
ZnT250	-0.232	0.781**	0.722**	-0.173	-0.134	-0.114	-0.151	-0.762**	0.400	0.797**	1	
FeT250	-0.885**	-0.123	0.438	0.279	0.222	0.769**	0.661**	-0.271	0.291	0.758**	0.350	1.000

** . La correlación es significativa al nivel 00.01 (bilateral).

* . La correlación es significante al nivel 00.05 (bilateral).

Los tamaños de partícula reflejan la unión de la natrojarosita con las fracciones más finas y una mayor cantidad de siderita, clinocloro y magnetita con las fracciones más gruesas.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

En la matriz correspondiente a la fracción menor de 2 mm se observa, un coeficiente de correlación elevado y positivo entre el pH y la calcita, y en negativo pero altamente significativo con el contenido total de hierro, yeso y copiapita. La conductividad eléctrica aumenta positivamente con la cantidad de yeso, natrojarosita y contenido total en arsénico y en negativo con siderita, clinocloro y contenido total de cinc.

En cuanto al tamaño de partícula las fracciones más finas, menores de 5 micras y menores de 250 μm , se correlación fuertemente entre sí, siguen un comportamiento similar con una correlación positiva con la natrojarosita y en negativo con siderita y clinocloro. Cabe destacar la fuerte correlación positiva de la fracción menor de 250 μm con la calcita y el contenido en arsénico total.

En la fracción menor de 2mm, en función de las correlaciones que aparecen en la tabla 4.18, se puede observar que aquellas muestras de suelos con mayor contenido en natrojarosita también lo tienen en yeso y presentan un menor contenido en siderita y clinocloro. Magnetita, piritita y hematites presentan similar comportamiento y disminuyen en los Tecnosoles con más alto contenido en calcita. En cuanto a siderita solo tiene relación con clinocloro.

El contenido en Cu y Zn aumenta o disminuye en los suelos de la misma forma que lo hace el Cd y en sentido contrario de lo que lo hace el Pb. Cuando aumenta el contenido en As disminuye el contenido en Zn.

En cuanto a la relación elemento-mineral, se observa que el contenido de Fe aumenta con el contenido en hematites y magnetita, y disminuye cuando aumenta el contenido en calcita de los Tecnosoles. El As al igual que el Pb aumenta con el contenido en natrojarosita y disminuyen con la presencia de siderita. Además, la cantidad de As aumenta al aumentar el contenido en yeso, y el Pb disminuye con el contenido en amorfos. Cadmio y Cu aumentan con el contenido en magnetita y clinocloro. En cuanto al Zn existe un fuerte correlación positiva con la siderita y clinocloro, y negativa con natrojarosita y yeso.

En la matriz de correlaciones referida a la fracción menor de 250 μm (tabla 4.19) se observa, que cuanto mayor es la fracción menor de 250 μm mayor es el contenido en natrojarosita y Pb, y menor es el contenido en siderita, clinocloro, magnetita, Cu y Zn.

En cuanto a la relación de minerales entre sí, hay unas ligeras diferencias entre la fracción menor de 250 μm y el comportamiento en la fracción menor de 2 mm. La natrojarosita no se relaciona con el yeso, mientras que éste tiene correlación positiva con hematites y amorfos, y negativa con calcita. Hematites no se correlaciona con pirita y si lo hace con los amorfos. En cuanto a siderita y calcita, tienen correlación negativa con amorfos.

El Fe en la fracción menor de 250 μm , tiene correlación positiva con As y Cu. Pb y Zn mantienen correlación negativa, al igual que con Cd y Cu.

En cuanto a la relación metal-mineral, el Fe es mayor en aquellos suelos con más alto contenido en hematites y magnetita (como sucede en la fracción tierra fina), y además también aumenta con el contenido en yeso y amorfos, disminuyendo con el contenido en calcita.

El As tiene correlación positiva con yeso, hematites y amorfos. El Pb también es mayor en suelos con alto contenido en natrojarosita y bajo contenido en siderita, magnetita y clinocloro.

El Cu sigue un comportamiento similar al de la fracción de 2mm excepto que no se relaciona con hematites. El Zn tiene correlación positiva con siderita, magnetita y clinocloro y negativa con natrojarosita.

Podemos concluir que plomo y arsénico irían unidos a las fracciones más finas, mientras que zinc, cadmio y cobre se asocian a minerales de tamaño más grueso. El hierro tiene un comportamiento menos definido.

4.1.3.- Biodisponibilidad de Fe y EPTs en el tracto gastrointestinal.

Siguiendo la metodología comentada en el capítulo anterior, se tomaron alícuotas de la disolución tras cada una de las etapas y se determinaron las concentraciones de As, Pb, Cd, Cu, Zn y Fe.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

4.1.3.1.- Biodisponibilidad absoluta.

Tabla 4. 20.- Concentración biodisponible referida a la fracción <250µm.

Contenido Bioaccesible		AsBda (mg kg ⁻¹)		PbBda (mg kg ⁻¹)		CdBda (mg kg ⁻¹)		CuBda (mg kg ⁻¹)		ZnBda (mg kg ⁻¹)		FeBda (mg kg ⁻¹)	
Muestras		AsA	AsN	PbA	PbN	CdA	CdN	CuA	CuN	ZnA	ZnN	FeA	FeN
Suelo A	C15	11.15	0.83	5.34	1.48	0.09	<lc	2.20	2.59	191	137	15057	<lc
A+10%	C31	23.58	6.16	41.04	<lc	<lc	<lc	1.11	<lc	28	75	1497	84
A+20%	C47	14.45	9.31	18.78	<lc	0.27	<lc	1.42	<lc	123	146	1170	179
A+30%	C63	30.28	6.51	50.29	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	36	68	1640	67
Suelo B	C16	1.31	2.08	496.68	173.29	4.78	0.51	6.13	4.77	1434	2009	3006	527
B+10%	C32	1.52	0.98	377.76	74.37	2.61	0.37	5.25	3.92	1054	1583	1880	86
B+20%	C48	1.17	1.75	208.11	97.51	2.33	0.37	4.04	3.63	888	885	1495	114
B+30%	C64	1.61	1.56	305.97	46.11	2.02	0.36	4.06	4.44	744	945	2313	119
Suelo C	C17	25.07	1.19	5.561	<lc	0.44	0.09	2.62	3.95	336	264	29617	75
C+10%	C33	8.24	5.17	43.85	<lc	2.01	0.30	2.64	<lc	664	704	1890	43
C+20%	C49	24.18	4.44	28.29	<lc	<lc	<lc	1.22	<lc	116	69	1075	40
C+30%	C65	5.97	7.71	76.73	<lc	0.27	0.10	1.24	3.52	143	178	2432	93
Suelo D	C18	5.46	1.30	10.26	<lc	1.87	0.22	2.93	2.47	877	841	14841	96
D+10%	C34	4.65	6.27	48.60	<lc	0.81	0.14	6.81	2.06	386	437	2562	90
D+20%	C50	8.02	4.45	63.45	19.87	0.46	0.13	1.81	3.28	290	318	1575	108
D+30%	C66	18.67	16.67	81.95	<lc	0.49	0.19	1.72	3.84	303	331	2078	94
MAXIMO		30.28	16.67	496.68	173.29	4.78	0.51	6.81	4.77	1434	2009	29617	527
MINIMO		1.17	0.83	5.34	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	28	68	1075	<lc
MEDIA		11.58	4.77	116.42	68.77	1.16	0.25	2.88	2.72	476	564	5258	115
DESV. ESTANDAR		9.83	4.16	149.65	61.99	1.33	0.14	1.87	1.38	418	572	7884	116
MEDIANA		8.02	4.44	48.60	60.24	0.46	0.26	2.62	2.59	336	318	1890	90
Q3		19.90	6.33	113.49	91.73	2.01	0.36	4.04	3.86	777	852	2673	109
Q1		3.89	1.49	25.91	26.43	0.23	0.13	1.37	1.00	138	161	1556	73
Límites de cuantificación (<lc)		0.1		1.3		0.08		1		20		10	
A: Etapa estomacal, Ácida						N: Etapa intestinal, Neutra							

La Tabla 4.20 muestra las concentraciones obtenidas para cada elemento en las dos etapas de digestión, etapa estomacal-ácida y etapa intestinal-neutra.

Es de destacar, los altos niveles de Zn y Pb biodisponible que tienen los suelos B.

Tanto en fase estomacal como en fase intestinal, las mayores concentraciones de EPTs son las de Zn, seguidas de As o Pb en la fase estomacal y de Cu o Pb en la fase intestinal.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

En la fase estomacal Cu y Cd presentan las concentraciones más bajas en los suelos A, C y D, y el As es minoritario en suelos B. En la fase intestinal, As y Cd son minoritarios en suelos A y B, y Cd y Pb en suelos C y D.

En cuanto a las concentraciones biodisponibles de As y Pb, aumentan en los suelos A y C con la carbonatación, es irregular en el suelo C y disminuye en el suelo B.

La biodisponibilidad absoluta de Cu, Zn y Cd disminuyen con la carbonatación.

Los suelos A, C y D que presentan textura fina, cuando aumenta la biodisponibilidad de As y Pb, disminuye la biodisponibilidad de Cu, Zn y Cd. En los suelos tipo B con textura gruesa, el más biodisponible es el suelo B original y disminuye la biodisponibilidad cuando se carbonata.

Los que más hierro biodisponibilidad tienen por vía estomacal son los sedimentos originales y por vía intestinal son los suelos B.

En la etapa intestinal, donde el pH es neutro, la concentración de metal biodisponible es mucho menor, excepto en el caso de cinc y cobre para los que, en algunas muestras, las concentraciones son similares o ligeramente superiores a las obtenidas en medio ácido. En este medio, se pueden formar complejos con las sales biliares y la pancreatina presentes que hacen que, en general, disminuya la concentración del metal (Gron y Andersen, 2003).

Los estudios de la mineralogía de las muestras ponen de manifiesto que se trata de materiales similares a los empleados por otros autores en estudios de este tipo tanto *in vivo* como *in vitro* (Ruby et al., 1996; Davis et al., 1997; Rodríguez et al., 1999). Teniendo en cuenta que, durante el tiempo de residencia en el estómago, no se produce la disolución total de las fases que son atacadas, los resultados de estos trabajos establecen que minerales como los sulfuros, el cuarzo y otras fases silicatadas no se ven afectados en las condiciones ácidas del estómago y por tanto los metales asociados a ellos presentan una menor solubilización. La presencia de jarosita disminuye también la solubilidad de los metales debido a la estabilidad que presentan en medio ácido, mientras que los carbonatos y los óxidos se atacan más fácilmente en las condiciones de acidez del estómago.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Fe. La mayoría de metales se extraen mejor en la etapa ácida, a excepción del Cu y Zn que es similar.

Tabla 4. 22.- Fracción bioaccesible referida a la fracción <250µm.

Fracción Bioaccesible		As (%)		Pb (%)		Cd (%)		Cu (%)		Zn (%)		Fe (%)	
		AsA	AsN	PbA	PbN	CdA	CdN	CuA	CuN	ZnA	ZnN	FeA	FeN
Suelo A	C15	2.40	0.18	0.25	0.07	18.68	<lc	9.45	11.16	7.96	6.93	4.52	<lc
A+10%	C31	6.87	1.79	1.98	<lc	<lc	<lc	4.76	<lc	1.18	3.17	0.50	0.03
A+20%	C47	3.23	2.08	0.56	<lc	60.55	<lc	7.42	<lc	8.38	9.92	0.55	0.08
A+30%	C63	9.26	1.99	1.57	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	2.34	4.44	0.79	0.03
Suelo B	C16	0.41	0.66	76.88	26.83	91.19	9.72	13.60	10.58	13.93	19.52	0.76	0.13
B+10%	C32	0.80	0.52	75.40	14.84	35.86	5.14	18.11	13.53	16.25	24.40	0.76	0.03
B+20%	C48	0.30	0.45	34.34	16.09	63.92	10.13	17.45	15.67	18.18	18.12	0.78	0.06
B+30%	C64	0.39	0.37	37.49	5.65	60.96	10.80	18.36	20.09	15.91	20.21	1.42	0.07
Suelo C	C17	7.52	0.36	0.27	<lc	85.47	18.16	9.69	14.59	21.41	16.84	8.67	0.02
C+10%	C33	2.84	1.78	2.27	<lc	49.27	7.38	8.77	<lc	24.96	26.46	0.63	0.01
C+20%	C49	13.43	2.47	1.21	<lc	<lc	<lc	5.06	<lc	6.26	3.72	0.44	0.02
C+30%	C65	1.95	2.52	2.43	<lc	22.20	8.00	6.67	18.99	12.15	15.14	1.44	0.05
Suelo D	C18	1.76	0.42	0.48	<lc	65.31	7.60	9.17	7.73	25.22	24.17	3.89	0.03
D+10%	C34	5.36	7.22	4.11	<lc	12.10	2.06	29.09	8.79	20.13	22.81	0.84	0.03
D+20%	C50	3.80	2.11	2.98	0.93	79.25	21.83	9.63	17.45	15.94	17.53	0.93	0.06
D+30%	C66	8.80	7.86	2.62	<lc	32.18	12.34	8.76	19.51	18.01	19.67	1.31	0.06
MAXIMO		13.43	7.86	76.88	26.83	91.19	44.50	29.09	20.09	25.22	26.46	8.67	0.13
MINIMO		0.30	0.18	0.25	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	1.18	3.17	0.44	<lc
MEDIA		4.32	2.05	15.30	4.05	44.25	12.59	11.21	11.21	14.26	15.82	1.76	0.05
DESV. ESTANDAR		3.87	2.31	26.44	8.04	29.26	10.53	6.64	6.04	7.37	7.80	2.19	0.03
MEDIANA		3.04	1.79	2.35	0.05	42.57	9.93	9.31	10.87	15.93	17.83	0.82	0.03
Q3		7.03	2.20	11.67	2.11	64.27	18.03	14.56	16.12	18.67	20.86	1.43	0.06
Q1		1.52	0.44	1.05	0.04	21.32	6.85	7.23	4.99	8.28	9.17	0.73	0.03
A: Etapa estomacal, Ácida						N: Etapa intestinal, Neutra							

Como vemos en la tabla 4.22, el porcentaje biodisponible referido a la fracción menor de 250 µm para el Cd, sigue la misma tendencia que en la tabla 4.20 referida al porcentaje biodisponible referido a la fracción menor de 2 mm.

Si comparamos el porcentaje biodisponible referido a la fracción menor de 250µm (Tabla 4.22), con el porcentaje biodisponible referida a la fracción menor de 2 mm (Tabla 4.21), observamos que las fracciones biodisponibles de As, Cu y Zn son más altos, y Pb y Cd son más bajas, en la referida a la fracción menor de 250µm.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

Si nos fijamos en la mediana (Tabla 4.22), observamos que al igual que para la fracción menor 2 mm (Tabla 4.21), las fase más extractante es la estomacal en medio ácido, a excepción de cobre y cinc que se obtienen más o menos los mismos porcentajes en las dos etapas incluso un poco más en la etapa intestinal. El hierro como ya dijimos anteriormente es el metal que menos capacidad de extracción tiene por esta técnica.

4.1.3.2.- Biodisponibilidad relativa a la tierra fina.

Si nos referimos a la concentración biodisponible que hay por cantidad de tierra fina en la muestra, obtenemos lo que llamamos biodisponibilidad relativa a la tierra fina.

Tabla 4. 23.- Concentración biodisponible relativa a la tierra fina.

Contenido Brtf		AsBrtf (mg kg ⁻¹)		PbBrtf (mg kg ⁻¹)		CdBrtf (mg kg ⁻¹)		CuBrtf (mg kg ⁻¹)		ZnBrtf (mg kg ⁻¹)		FeBrtf (mg kg ⁻¹)	
		AsA	AsN	PbA	PbN	CdA	CdN	CuA	CuN	ZnA	ZnN	FeA	FeN
Muestras													
Suelo A	C15	11.15	0.83	5.34	1.48	0.09	<lc	2.20	2.59	191	166	15057	<lc
A+10%	C31	21.98	5.74	38.25	<lc	<lc	<lc	1.04	<lc	26	70	1395	79
A+20%	C47	14.45	9.31	18.79	<lc	0.27	<lc	1.42	<lc	123	146	1170	179
A+30%	C63	28.70	6.17	47.68	<lc	<lc	<lc	<lc	<lc	34	64	1555	63
Suelo B	C16	0.07	0.11	25.73	8.98	0.25	0.03	0.32	0.25	74	104	156	27
B+10%	C32	0.23	0.15	58.18	11.45	0.40	0.06	0.81	0.60	162	244	289	13
B+20%	C48	0.24	0.36	43.29	20.28	0.49	0.08	0.84	0.75	185	184	311	24
B+30%	C64	0.34	0.33	64.87	9.78	0.43	0.08	0.86	0.94	158	200	490	25
Suelo C	C17	25.02	1.19	5.55	<lc	0.44	0.09	2.62	3.94	335	263	29558	75
C+10%	C33	8.24	5.17	43.85	<lc	2.01	0.30	2.64	<lc	664	704	1890	43
C+20%	C49	24.18	4.44	28.29	<lc	<lc	<lc	1.22	<lc	116	69	1075	40
C+30%	C65	5.97	7.71	76.73	<lc	0.27	0.10	1.24	3.52	143	178	2432	93
Suelo D	C18	0.52	0.12	0.97	<lc	0.18	0.02	0.28	0.23	83	79	1401	9
D+10%	C34	2.20	2.97	23.04	<lc	0.38	0.07	3.23	0.98	183	207	1214	42
D+20%	C50	3.34	1.85	26.40	8.27	0.19	0.05	0.75	1.36	120	132	655	45
D+30%	C66	8.32	7.44	36.55	<lc	0.22	0.08	0.77	1.71	135	147	927	42
MAXIMO		28.70	9.31	76.73	20.28	2.01	0.30	3.23	3.94	664	704	29558	179
MINIMO		0.07	0.11	0.97	1.48	0.09	0.02	0.28	0.23	26	64	156	9
MEDIA DESV. ESTANDAR		9.68	3.37	33.97	10.04	0.43	0.09	1.35	1.54	171	185	3723	53
MEDIANA		10.13	3.18	21.59	6.07	0.49	0.08	0.90	1.28	150	152	7746	42
Q3		7.10	2.41	32.42	9.38	0.27	0.08	1.04	0.98	139	157	1192	42
Q1		16.33	5.85	44.81	11.03	0.43	0.09	1.81	2.15	183	202	1639	69
		0.47	0.36	21.97	8.44	0.22	0.06	0.79	0.68	108	98	614	26

La concentración biodisponible relativa a la tierra fina será menor que la concentración biodisponible absoluta dependiendo del contenido en partículas de 250 μm que tenga la muestra.

Hay muestras que poseen una granulometría más fina como es el caso del suelo A, en este caso la concentración biodisponible relativa es similar o igual a la biodisponible absoluta. Por el contrario, si nos fijamos en los contenedores de arenas negras que son los de fracción más gruesa y siendo el plomo uno de los metales que más se extrae, vemos que pasa de 496.68 mg/kg en concentración biodisponible absoluta a 25.73 mg/kg en concentración biodisponible relativa a la tierra fina.

Es de notar que el carbonato cálcico añadido posee una granulometría fina, y si nos referimos a este tamaño, las muestras carbonatadas se pueden ver más influenciadas.

El objetivo de obtener la biodisponibilidad relativa a la tierra fina de cada contenedor sería para aplicar su valor durante el cálculo de la exposición para el análisis de riesgos. Y así comparar los valores obtenidos en función de la concentración utilizada.

4.1.4.- Análisis de componentes principales para la identificación de peligros.

Se ha realizado un análisis de componentes principales con el fin de reducir todas estas variables y comprobar la distribución de las muestras en función de las mismas. Aunque la matriz de las muestras estudiadas es muy compleja, mediante esta herramienta estadística tratamos de agrupar las muestras en función de su composición tanto química como mineralógica para poder evaluar posteriormente si su comportamiento, en lo que respecta a la bioaccesibilidad de metales pesados, está condicionado por estas variables.

Se han obtenido cuatro factores que explican el 80 % de la varianza:

F1: CE, -AsBdaE, -PbT, PbBdaE, PbBdaI, CdT, CdBdaE, CdBdaI, CuT, CuBdaE, CuBdaI, ZnT, ZnBdaE, ZnBdaI, FeBdaI, -fracc<5 μm , -fracc<250 μm , -Natrojarosita, Siderita, Clinocloro. Este factor está definido por la natrojarosita y las fracciones finas en la parte negativa del eje, mientras

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

que todas ellas presentan una mala asociación con la siderita y las fracciones gruesas, aquellas muestras asociadas a la siderita presentan una mayor biodisponibilidad de Pb, Cd, Cu y Zn.

F2: pH, AsBdaI,- FeBdaE, Calcita, -Copiapita. Es un factor guiado por el pH y la cantidad de calcita. Cuanto mayor es la cantidad de calcita mayor es el pH.

F3: AsT, FeT, Yeso, Hematites, Magnetita, Amorfos.

F4: Cuarzo, Moscovita, Goethita, -Pirita.

Tabla 4. 24.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales entre la composición mineralógica, contenido total, características generales y contenido biodisponible.

FACTOR	VARIABLES	% VARIANZA
F1	CE, -AsBdaE, -PbT, PbBdaE, PbBdaI, CdT, CdBdaE, CdBdaI, CuT CuBdaE, CuBdaI, ZnT, ZnBdaE, ZnBdaI, FeBdaI, -fracc<5µm, - fracc<250µm, -Natrojarosita, Siderita, Clinocloro	40.87
F2	pH, AsBdaI,- FeBdaE, Calcita, -Copiapita	21.59
F3	AsT, FeT, Yeso, Hematites, Magnetita, Amorfos	10.34
F4	Cuarzo, Moscovita, Goethita, -Pirita	6.98

La Tabla 4.25 representa las puntuaciones de cada uno de los factores sobre cada muestra, que están representadas en la Figura 4.15.

Tabla 4. 25.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras

Muestra	F1	F2	F3	F4
Suelo A	-0.73766	-1.75747	0.46404	1.10805
A + 10%	-0.99714	0.98940	0.88737	0.98158
A + 20%	-0.84954	0.48719	0.01383	0.21380
A + 30%	-1.29015	0.80639	0.05032	0.99646
Suelo B	1.95629	0.22436	1.02862	0.97680
B + 10%	1.44701	-0.06655	-0.76422	0.88307
B + 20%	1.10133	0.31321	-0.48829	1.35569
B + 30%	1.12236	0.03282	-1.54624	-0.31610
Suelo C	-0.45473	-2.65472	0.13050	-0.24290
C + 10%	-0.00987	0.62687	1.13001	-0.61308
C + 20%	-1.15145	0.44952	0.25344	0.36395
C + 30%	-0.81960	-0.21464	-2.16645	-0.25504
Suelo D	0.57040	-1.01834	1.27587	-1.42682
D + 10%	0.33475	0.81302	1.05368	-1.39623
D + 20%	-0.02359	0.35264	-0.48967	-1.20439
D + 30%	-0.19842	0.61629	-0.83281	-1.42484

El Factor 1 recoge de forma positiva, la siderita, junto con las fracciones granulométricas más gruesas y en su eje negativo la natrojarosita unida a fracciones más finas. El Factor 2 contiene de forma positiva pH y calcita, y en su eje negativo lleva la copiapita y el hierro biodisponible intestinal. Esto explica que las muestras de sedimento B se encuentren en el cuadrante Factor 1 positivo y Factor 2 positivo ya que

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

este tipo de suelo contiene la siderita como componente mayoritario y son las muestras de pH más elevado. Entre el tercer y cuarto cuadrante se encuentran agrupados los tres tipos de sedimentos originales A, C y D, esto es debido a que son las muestras con el pH más bajo y sin calcita. Por el contrario entre el segundo y tercer cuadrante se agrupan el resto de suelos guiados por la cantidad de calcita y por tanto el aumento de pH.

Podemos decir que las muestras de sedimento B son las que tienen la concentración de Pb más bajo, pero más biodisponible tanto estomacal como intestinal.

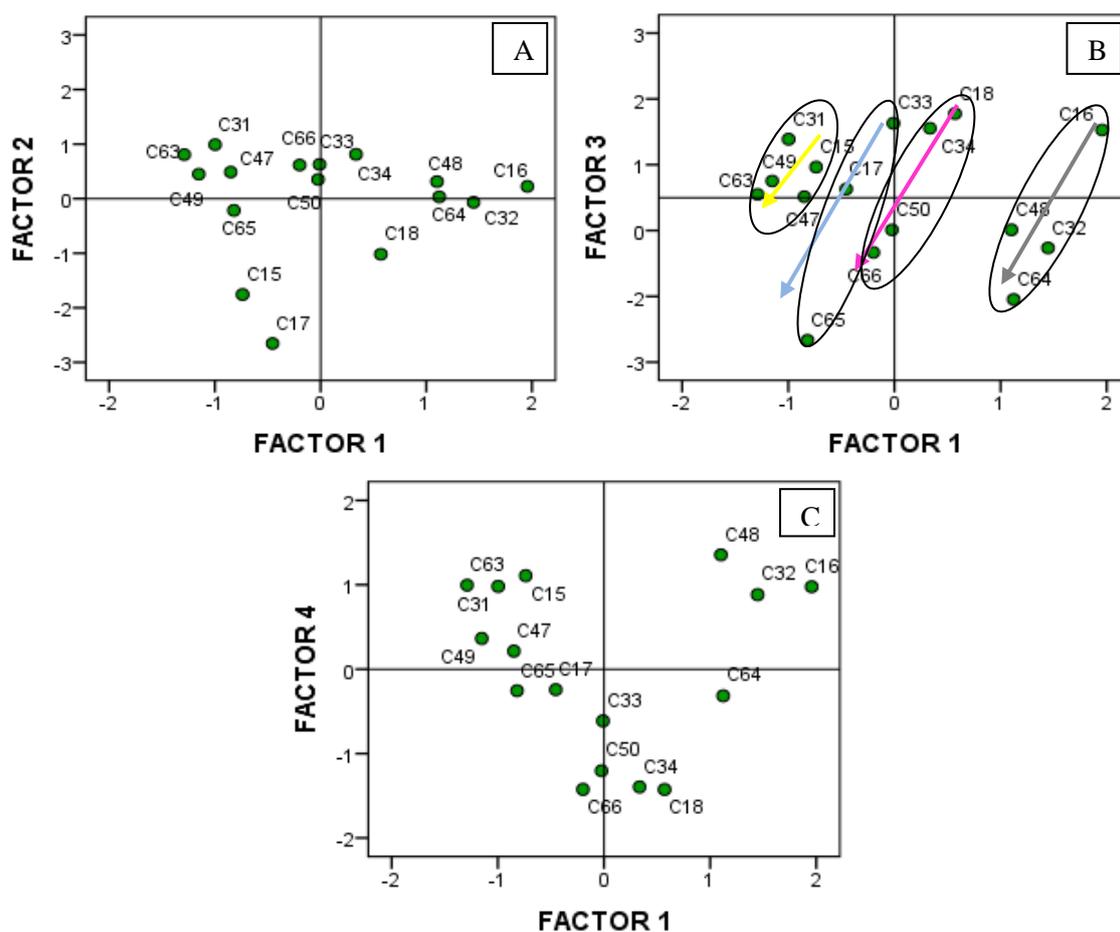


Figura 4. 15.- Representación de los factores para la identificación de peligros.

En la Figura 4.15 (B) se observa la distribución de los suelos en función del factor 1 y el factor 3, este último representa al hierro y sus óxidos, así como al As total. Podemos observar cómo se distribuyen a lo largo del eje del factor 1. Entre el primer y cuarto cuadrante se encuentran las muestras de suelo B guiadas por su alto contenido en siderita y un tamaño de partícula más grueso, a continuación las muestras de suelo D se

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Identificación de peligros

distribuyen en el primer y tercer cuadrante en función de la cantidad de natrojarosita y por ser las que le siguen en tamaño de partícula. Los suelos C y A se encuentran más a la izquierda del eje F1 agrupados casi todos en el segundo y tercer.

Las flechas de color nos indica la dirección que siguen lo distintos tipos de suelos desde el suelo original hasta la mezcla más alta con carbonatos. Los suelos originales C15, C16, C 17 y C18 quedan en la parte positiva del F3 en función del mayor contenido de arsénico y hierro total.

En la figura 4.15 (C) los suelos se agrupan en función de su mineralogía. Los contenedores de suelo D se encuentran en el eje negativo del F4 guiados por la presencia de pirita en su composición. Los suelos A y B se encuentran en la parte positiva de este mismo eje por la presencia de goethita, ambos suelos están en repartidos en los cuadrantes 1 y 2 en función de la natrojarosita para los suelos A y la siderita para los suelos B.

4.2.- EVALUACIÓN TOXICOLÓGICA.

La relación cuantitativa dosis-respuesta se expresa, en el marco de la evaluación de riesgo, como índices de toxicidad adecuados para estimar la incidencia o la probabilidad de la aparición de efectos negativos en función de la exposición humana al contaminante (Moreno Grau, 2003).

Los efectos sobre la salud de la exposición a cualquier sustancia tóxica van a depender de la dosis, la duración y el tipo de exposición, la presencia de otras sustancias químicas, así como de las características y los hábitos de la persona.

Los contaminantes aquí estudiados son: arsénico, plomo, cadmio, cobre, cinc y hierro, todos ellos como compuestos inorgánicos, asociados a minerales como los que hemos visto en el apartado 4.1.1.2, referente a la mineralogía. Contaminantes asociados a sedimentos de lodos de flotación del mineral, sedimentos de lodos de flotación granoseleccionados por el mar y sedimentos de flotación enmendados con filler calizo. Elementos potencialmente tóxicos para la salud, a excepción del Fe, cancerígenos y no cancerígenos.

Considerando los metales pesados como sustancias peligrosas para el medioambiente en cantidades diferentes a las naturales, éstos se caracterizan por ser fácilmente absorbidos por el cuerpo humano, poseer tiempos de degradación elevados (vida-media) y ser altamente estables (persistencia) (Pérez González, 2005).

Los mecanismos por los que los metales pesados actúan induciendo su toxicidad en los organismos vivos pueden esquematizarse como sigue a continuación:

- Desactivación de la actividad enzimática.
- Alteración de la permeabilidad de las membranas por interacción con éstas e inhibiendo sus grupos reactivos.
- Competencia con otras metaloenzimas.
- Alteración de la mutagénesis, carcinogénesis y teratogénesis.
- Reacción con grupos imino, amino, sulfhidrilo de las proteínas. Metales blandos como el Cd, Pb o Hg, presentan una elevada afinidad por los grupos sulfhidrilo de los residuos de cisteína, por lo que son altamente tóxicos.
- Actuación como antimetabolitos, formación de quelatos o precipitación con los metabolismos esenciales.

Los valores de toxicidad usados en el análisis de riesgos se obtuvieron de la red (IRIS). A excepción del valor RfD oral de plomo que se obtuvo de WHO'S (1993), Guía para la calidad del agua de bebida. Los valores de toxicidad para la absorción dérmica usados han sido calculados según (USEPA, 2004).

- http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem (última visita Febrero 2014)
- http://www.epa.gov/reg3hscd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/docs/ressoil_sl_table_run_NOV2013.pdf (última visita Febrero 2014)
- http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq2v1/en/ (última visita Febrero 2014)

El contacto entre los metales pesados y los seres humanos puede producirse a través de múltiples vías como el agua, aire, plantas, animales, suelo, pinturas, partículas de polvo, etc., mediante la inhalación, ingestión o absorción a través de la piel. Sin embargo, no todos los metales son necesariamente tóxicos. Dicha toxicidad dependerá

de su concentración, ya que algunos elementos son esenciales para los organismos vivos en dosis óptimas y sin ellos pueden producirse efectos negativos tales como malformaciones, retardos de crecimiento, etc., aunque en dosis excesivas pueden volverse tóxicos. No obstante efectuando un control de la dosis proporcionada, algunos elementos considerados como tóxicos pueden ser utilizados terapéuticamente.

4.2.1.- Toxicidad del Arsénico.

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en las zonas mineras. Se presenta habitualmente asociado a los depósitos de sulfuros, siendo muy abundante en las fajas piríticas (Martínez López, 2010). Varios autores han llevado a cabo estudios sobre el arsénico presente en la zona de estudio (Navarro Hervás, 2004; García Lorenzo, 2009).

La ingestión de niveles muy altos de arsénico puede producir la muerte. La exposición a niveles más bajos puede producir náuseas y vómitos, disminución del número de glóbulos rojos y blancos, ritmo cardíaco anormal, fragilidad capilar y una sensación de hormigueo en las manos y los pies. En concreto, una ingesta superior a $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$ de arsénico inorgánico se ha relacionado con la hiperpigmentación, queratosis y complicaciones vasculares. Dosis superiores en el rango de $1\text{-}3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$ resultan fatales para los humanos, mientras que exposiciones crónicas de $0.05\text{-}0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$, se asocian a problemas neurológicos y hematológicos. (García-Vargas et al., 1996). Varios estudios han demostrado que la ingestión de arsénico inorgánico puede aumentar el riesgo de cáncer de la piel y de cáncer del hígado, la vejiga y los pulmones (ATSDR, 2007).

La ingestión o inhalación prolongada de niveles bajos de arsénico inorgánico puede producir oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso. La inhalación de niveles altos de arsénico inorgánico puede producir dolor de garganta e irritación de los pulmones y se asocia al cáncer de pulmón. (WHO, 2003).

En cuanto al contacto dérmico del arsénico inorgánico con la piel, aunque la absorción en la piel intacta es escasa, se facilita con la irritación que la propia sustancia produce. Dependiendo del tipo y tiempo de exposición, han sido detectadas diferentes patologías. Desde trastornos gastrointestinales como náuseas, diarrea y dolores

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación toxicológica

abdominales, hasta desordenes del sistema nervioso, irritaciones de la piel y las membranas mucosas, anemia o la inducción de alteraciones cromosómicas.



Figura 4. 16.- Queratosis por arsénico en las palmas de las manos de un paciente que consumió agua contaminada por un largo periodo de tiempo. (Fuente:

http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf)



Figura 4. 17.- Cáncer de piel en la palma de un paciente que ingirió agua contaminada con arsénico de un pozo por un largo periodo de tiempo. (Fuente:

http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf)

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la EPA han determinado que el arsénico inorgánico es un elemento reconocido como carcinogénico en seres humanos. El arsénico se clasifica por la USEPA como un carcinógeno del grupo A.

4.2.2.- Toxicidad del plomo.

El Pb se produce de forma natural en el medio ambiente. Se encuentra en diferentes formas minerales aunque la principal es el sulfuro de plomo (galena). También son comunes la cerusita ($PbCO_3$) y la anglesita ($PbSO_4$). Varios estudios sobre el plomo se han llevado a cabo en la zona de estudio (Pérez Sirvent et al., 1999).

Al igual que Cd y Hg, su presencia provoca únicamente efectos nocivos para la salud. Además, dada su persistencia y su potencial de bioacumulación, con los consecuentes efectos tóxicos para el medioambiente y el hombre, se considera como un contaminante de elevada importancia (EPA, 1999).

Las vías de penetración de plomo suelen ser digestivas, pulmonares o cutáneas. La tasa de absorción del plomo por ingestión es del 5-15% en adultos, con una retención final del 5% del plomo absorbido (ATDSR, 1999), los niños absorben más eficientemente que los adultos el Pb ingerido en la dieta. Si la cantidad absorbida se eleva durante varias semanas sin posibilidad de eliminación, aparecen una serie de manifestaciones biológicas debidas a las perturbaciones que causa el Pb en el ciclo biológico humano, siendo especialmente sensibles los niños (Casas et al., 2002). Se han detectado diferentes patologías dependiendo del tipo de exposición y lo prolongada de ésta.

La intoxicación por Pb recibe el nombre de saturnismo. Los principales efectos crónicos asociados al plomo en organismos tras la ingestión prolongada de pequeñas cantidades en la dieta, pueden resumirse en hemopatías, alteraciones del sistema nervioso, problemas gastrointestinales y afecciones renales. Parte del plomo absorbido, que pasa a la sangre y no ha sido eliminado por la orina, se deposita de manera más o menos reversibles en el hígado, el riñón, huesos y otros tejidos (Casas et al., 2002). En el torrente sanguíneo, el plomo inhibe la síntesis de la hemoglobina, acortando el tiempo de vida de los eritrocitos, lo que conduce a una anemia (Casas et al., 2002; Winnek et al., 1996). En el sistema central nervioso, produce afecciones, implicando un deterioro mental y una conducta agresiva. Por otro lado, en el sistema nervioso periférico, puede producir una parálisis en los músculos de las manos y los pies como consecuencia de la fatiga muscular desencadenada por la modificación del metabolismo del calcio en presencia de plomo. Según la OMS, las absorciones prolongadas y continuas de plomo pueden desencadenar enfermedades renales como la nefritis.

No hay evidencia definitiva de que el plomo produzca cáncer en seres humanos. Algunas ratas y ratones que recibieron dosis altas de un cierto tipo de compuesto de plomo desarrollaron tumores en el riñón.

La EPA ha determinado que el plomo es probablemente carcinogénico en seres humanos. La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que el plomo inorgánico probablemente es carcinogénico en seres humanos.

4.2.3.- Toxicidad del Cadmio.

El Cd tiene importancia tanto en el campo de la toxicología industrial como ambiental, estando presente en cantidades variables en aire, suelo y agua

Las principales vías de exposición a cadmio medioambiental son la ingestión y la inhalación. La absorción es mayor por inhalación y se ve favorecida por dietas pobres en calcio y hierro, así como por el consume de dietas bajas en proteínas. Este elemento se transporta ligado a proteínas plasmáticas y se fija a la metalotioneina, una proteína sintetizada principalmente por el hígado, que al ser de bajo peso molecular, es filtrada por el glomérulo renal y reabsorbida posteriormente por las células del túbulo proximal, donde el metal se libera. Este proceso sería uno de los mecanismos que explicaría la nefrotoxicidad del Cd (Casas et al., 2002). También se deposita en el páncreas, tiroides, pulmones, testículos y glándulas salivares. La eliminación del Cd acumulado por el organismo, ya sea por vía urinaria o fecal, es muy lenta, por lo que cabe considerar el Cd como un tóxico acumulativo.

El cadmio inhibe los grupos sulfhidrilo y perturba el metabolismo de los aminoácidos con átomos de azufre así como la acción de numerosas enzimas, como la anhidrasa carbónica, la deshidrogenasa, o la carboxipeptidasa. También tiene una acción competitiva con el cinc, al que desplaza como cofactor en ciertas reacciones enzimáticas. Dependiendo del tipo de exposición y la prolongada de ésta, han sido detectadas diferentes patologías, desde la irritación pulmonar hasta la incorporación de este último al hueso (Nordberg et al., 2000). También se han descrito casos de afección testicular. Su acción cancerígena está plenamente demostrada afectando a los pulmones y posiblemente a la próstata (Waalkes, 2000). Existen sospechas de sus efectos

teratogénicos, por eso el cadmio ha sido clasificado como carcinógeno del grupo B1 por parte de la USEPA.

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que el cadmio y los compuestos de cadmio son carcinogénicos.

4.2.4.- Toxicidad del Cobre.

Se trata de otro elemento esencial para el organismo humano, siendo necesario un aporte diario de 30-80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en función del peso. Los requerimientos son superiores para recién nacidos. En el organismo se encuentra fundamentalmente complejo con proteínas, siendo la principal la ceruplasmina, que participa en la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} en una etapa previa a la formación de la hemoglobina. También forma parte de importantes enzimas que participan en procesos de oxidación, como por ejemplo la citocromo oxidasa, la tirosina y varias aminoxidasas (Casas et al., 2002).

La ingestión accidental de sales de cobre solubles es generalmente inocua, ya que su acción de inducir el vómito evita una ingestión y asimilación excesiva. No obstante, el envenenamiento puede producirse por ingestión de cantidades elevadas de sales de Cu por vía oral, sobre todo en forma de sulfato, que puede producir la muerte. (Cuesta, 1997). Los síntomas de intoxicación son vómitos, hematemesis, hipertensión, ictericia, anemia hemolítica y coma. También se conocen dos enfermedades hereditarias asociadas a alteraciones en la absorción de cobre, como son la enfermedad de Menke y la enfermedad de Wilson (Casas et al., 2002), caracterizadas por una escasa absorción del cobre y una excesiva acumulación en el hígado y cerebro respectivamente.

La EPA ha determinado que el cobre no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos.

4.2.5.- Toxicidad del cinc.

La forma mineral más común del cinc es el sulfuro de cinc (blenda), se encuentra presente como uno de los principales minerales de extracción de la Sierra Minera de Cartagena (La Unión) y ha sido estudiado por varios autores (García Rizo, 1999, Navarro et al., 2008).

El cinc es considerado como un elemento esencial que interviene en la regulación de numerosas síntesis, (Casas et al., 2002) especialmente proteicas y en la constitución de metaloenzimas, desempeñando una importante función en el crecimiento. Además, previenen patologías, modifica la estructura de proteínas, estabiliza la molécula de insulina etc. La deficiencia de cinc, provoca síntomas como retraso en el crecimiento, pérdida del apetito, alopecias y lesiones en la piel (Sandstead et al., 1984). Estos síntomas son indicativos de la dermatitis enteropática, donde el cinc no se asimila adecuadamente a partir de la dieta y como consecuencia, se produce dermatitis en varias zonas del cuerpo y caída del cabello.

La toxicidad del cinc por ingesta excesiva es poco común, pero se ha observado que produce trastornos intestinales, náuseas, vómitos y dolor abdominal (Adriano, 2001). En el ámbito industrial, la absorción de cinc y sus compuestos se produce por vía respiratoria mayoritariamente, caso de la manipulación del óxido de cinc, que provoca la llamada “fiebre de los metales o de los fundidores” presentando síntomas como fiebres altas, sudoración profusa, cefaleas, tos o sabor metálico en la boca (Desoille et al., 1986).

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) no han clasificado al zinc en cuanto a carcinogenicidad. Basado en información incompleta de estudios en seres humanos y en animales, la EPA ha determinado que el zinc no es clasificable en cuanto a carcinogenicidad en seres humanos.

4.2.6.- Toxicidad del hierro.

Aunque el hierro no es un EPT, ingestiones accidentales de grandes dosis de hierro derivan en una toxicidad aguda del individuo. Este metal de transición muestra el fenómeno de hormesis, es decir, el Fe es necesario en niveles bajos para la salud normal (cantidad diaria recomendada para humanos $10-15 \text{ mg.kg}^{-1}$) y en los niveles superiores ($20-30 \text{ mg de Fe.kg}^{-1}$) se vuelven tóxicos para los seres humanos (Boveris et al., 2012). La toxicidad del hierro se caracteriza por vómitos y diarrea, con los consiguientes efectos sobre los sistemas cardiovascular y nervioso central, los riñones, el hígado y la sangre (Anderson, 1994). Una enfermedad genética conocida como hemocromatosis hereditaria se caracteriza por la acumulación larga y lenta de hierro en los tejidos, sin evidencia de ingesta excesiva de hierro (Bacon et al., 1999).

La EPA no ha calculado una dosis de referencia para el hierro. El Instituto de Medicina ha calculado un umbral límite (UL), basándose en los efectos secundarios gastrointestinales observados después de la ingesta de suplementos de hierro en un estudio sueco. Un estudio en mujeres en seis países europeos utilizó un LOAEL de 70 mg/día, basándose en 60 mg/día de los suplementos de hierro y 10 mg/día de la ingesta media de hierro estimada en los alimentos. El LOAEL estaba dividido por un factor de incertidumbre de 1.5, resultando un UL (Nivel superior de ingesta tolerable) de 45 mg/día (Instituto de Medicina, 2001). WHO ha calculado una PMTDI (Máximo provisional de Ingesta Diaria Tolerable) de 56 mg/día de hierro a partir de todas las fuentes excepto a partir de óxidos de hierro usados como agentes colorantes, suplementos de hierro durante el embarazo o la lactancia, y el suplemento de hierro para los requisitos clínicos específicos. Este dato se obtuvo basándose en la observación de que los individuos normales han tomado suplementos de 50 mg/día de hierro ferroso durante largos períodos de tiempo sin ningún tipo de efectos adversos (Goldhaber, 2003).

4.3.- EVALUACIÓN DE LA EXPOSICIÓN

Para llevar a cabo la evaluación de la exposición se han calculado/estimado las dosis/concentraciones de exposición para las tres vías; ingestión, inhalación y contacto dérmico.

Como se explica en el apartado de metodología la evaluación de la exposición se hace para un escenario residencial; es decir, considerando cada contenedor un tipo de suelo en un escenario residencial.

4.3.1.- Cálculo de la dosis de exposición por ingesta.

En este apartado se han calculado los valores de las dosis de exposición por ingesta diaria (CDI) usando cuatro tipos de concentraciones diferentes, como se explica en el apartado de metodología (3.4.1.3.1), son: CDI (<2mm) cuando C_s = concentración total del EPT en la fracción menor de 2 mm (Tabla 4.15), CDI (<250 μ m) cuando C_s =

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

concentración total del EPT en la fracción menor de 250 μm (Tabla 4.16), CDI (Bda) cuando C_s = concentración biodisponible absoluta del EPT en la fracción de 250 μm (Tabla 4.20, en este caso se coge el valor más alto de la etapa estomacal o intestinal), y CDI (Brtf) cuando C_s = concentración biodisponible relativa a la tierra fina del EPT (Tabla 4.23, en este caso se coge el valor más alto de la etapa estomacal o intestinal).

El objetivo que se pretende conseguir con el cálculo de estas cuatro variables es, poder comprobar si se comete una sobreestimación del riesgo/peligro durante el proceso de evaluación del riesgo.

4.3.1.1.- CDI_{Ing} Arsénico.

Las tablas 4.26, 4.27, 4.28 y 4.29 presentan los valores obtenidos para la dosis de exposición por ingesta de arsénico cancerígeno en adultos y niños, y la dosis de exposición por ingesta de arsénico no cancerígeno en adultos y niños, respectivamente.

Tabla 4. 26.- Dosis de exposición ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos Cancerígeno			
		$CDI_{Ing}(<2\text{mm})$	$CDI_{Ing}(<250\mu\text{m})$	$CDI_{Ing}(\text{Bda})$	$CDI_{Ing}(\text{Brtf})$
Suelo A	C15	2.46E-04	2.73E-04	6.55E-06	6.55E-06
A + 10%	C31	1.99E-04	1.86E-04	1.38E-05	1.29E-05
A + 20%	C47	2.21E-04	1.96E-04	8.48E-06	8.48E-06
A + 30%	C63	1.81E-04	1.82E-04	1.78E-05	1.68E-05
Suelo B	C16	1.02E-04	2.02E-04	1.22E-06	6.32E-08
B + 10%	C32	7.97E-05	1.11E-04	8.93E-07	1.37E-07
B + 20%	C48	8.10E-05	1.70E-04	1.03E-06	2.13E-07
B + 30%	C64	1.01E-04	5.09E-05	9.47E-07	2.01E-07
Suelo C	C17	2.21E-04	2.63E-04	1.47E-05	1.47E-05
C + 10%	C33	2.40E-04	2.30E-04	4.84E-06	4.84E-06
C + 20%	C49	2.10E-04	1.06E-04	1.42E-05	1.42E-05
C + 30%	C65	1.73E-04	1.24E-04	4.52E-06	4.52E-06
Suelo D	C18	1.95E-04	1.92E-04	3.21E-06	3.03E-07
D + 10%	C34	2.06E-04	2.46E-04	3.68E-06	1.74E-06
D + 20%	C50	1.89E-04	1.80E-04	4.71E-06	1.96E-06
D + 30%	C66	1.69E-04	1.24E-04	1.10E-05	4.89E-06

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 27.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	4.59E-04	5.09E-04	1.22E-05	1.22E-05
A + 10%	C31	3.71E-04	3.46E-04	2.58E-05	2.41E-05
A + 20%	C47	4.13E-04	3.65E-04	1.58E-05	1.58E-05
A + 30%	C63	3.38E-04	3.40E-04	3.32E-05	3.15E-05
Suelo B	C16	1.91E-04	3.76E-04	2.28E-06	1.18E-07
B + 10%	C32	1.49E-04	2.08E-04	1.67E-06	2.57E-07
B + 20%	C48	1.51E-04	3.18E-04	1.92E-06	3.98E-07
B + 30%	C64	1.88E-04	9.51E-05	1.77E-06	3.75E-07
Suelo C	C17	4.12E-04	4.90E-04	2.75E-05	2.74E-05
C + 10%	C33	4.49E-04	4.30E-04	9.03E-06	9.03E-06
C + 20%	C49	3.92E-04	1.97E-04	2.65E-05	2.65E-05
C + 30%	C65	3.24E-04	2.31E-04	8.45E-06	8.45E-06
Suelo D	C18	3.65E-04	3.58E-04	5.99E-06	5.65E-07
D + 10%	C34	3.85E-04	4.59E-04	6.87E-06	3.26E-06
D + 20%	C50	3.53E-04	3.35E-04	8.79E-06	3.66E-06
D + 30%	C66	3.15E-04	2.32E-04	2.05E-05	9.12E-06

Tabla 4. 28.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	5.74E-04	6.36E-04	1.53E-05	1.53E-05
A + 10%	C31	4.64E-04	4.33E-04	3.23E-05	3.01E-05
A + 20%	C47	5.16E-04	4.57E-04	1.98E-05	1.98E-05
A + 30%	C63	4.22E-04	4.25E-04	4.15E-05	3.93E-05
Suelo B	C16	2.39E-04	4.71E-04	2.85E-06	1.48E-07
B + 10%	C32	1.86E-04	2.60E-04	2.08E-06	3.21E-07
B + 20%	C48	1.89E-04	3.98E-04	2.39E-06	4.98E-07
B + 30%	C64	2.35E-04	1.19E-04	2.21E-06	4.68E-07
Suelo C	C17	5.15E-04	6.13E-04	3.43E-05	3.43E-05
C + 10%	C33	5.61E-04	5.37E-04	1.13E-05	1.13E-05
C + 20%	C49	4.91E-04	2.47E-04	3.31E-05	3.31E-05
C + 30%	C65	4.05E-04	2.89E-04	1.06E-05	1.06E-05
Suelo D	C18	4.56E-04	4.48E-04	7.49E-06	7.07E-07
D + 10%	C34	4.81E-04	5.73E-04	8.59E-06	4.07E-06
D + 20%	C50	4.42E-04	4.19E-04	1.10E-05	4.57E-06
D + 30%	C66	3.94E-04	2.90E-04	2.56E-05	1.14E-05

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 29.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	5.36E-03	5.94E-03	1.43E-04	1.43E-04
A + 10%	C31	4.33E-03	4.39E-03	3.02E-04	2.81E-04
A + 20%	C47	4.82E-03	5.72E-03	1.85E-04	1.85E-04
A + 30%	C63	3.94E-03	4.18E-03	3.87E-04	3.67E-04
Suelo B	C16	2.23E-03	4.04E-03	2.66E-05	1.38E-06
B + 10%	C32	1.74E-03	2.43E-03	1.94E-05	2.99E-06
B + 20%	C48	1.76E-03	5.02E-03	2.23E-05	4.65E-06
B + 30%	C64	2.19E-03	5.35E-03	2.06E-05	4.37E-06
Suelo C	C17	4.81E-03	4.26E-03	3.21E-04	3.20E-04
C + 10%	C33	5.23E-03	3.71E-03	1.05E-04	1.05E-04
C + 20%	C49	4.58E-03	2.30E-03	3.09E-04	3.09E-04
C + 30%	C65	3.78E-03	3.91E-03	9.85E-05	9.85E-05
Suelo D	C18	4.25E-03	3.96E-03	6.99E-05	6.60E-06
D + 10%	C34	4.49E-03	1.11E-03	8.01E-05	3.80E-05
D + 20%	C50	4.12E-03	2.70E-03	1.03E-04	4.27E-05
D + 30%	C66	3.68E-03	2.71E-03	2.39E-04	1.06E-04

4.3.1.2.- CDI_{Ing} Plomo.

En cuanto a las dosis de exposición por ingesta de plomo cancerígeno, figuran en las tablas 4.30 y 4.31, y en las tablas 4.32 y 4.33 se recogen las dosis de exposición por ingesta de plomo no cancerígeno.

Tabla 4. 30.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	1.08E-03	1.27E-03	3.13E-06	3.13E-06
A + 10%	C31	5.47E-04	1.22E-03	2.41E-05	1.51E-05
A + 20%	C47	1.42E-03	1.96E-03	1.10E-05	3.26E-06
A + 30%	C63	1.29E-03	1.88E-03	2.95E-05	5.69E-07
Suelo B	C16	6.07E-04	3.79E-04	2.92E-04	2.25E-05
B + 10%	C32	5.18E-04	2.94E-04	2.22E-04	3.42E-05
B + 20%	C48	5.48E-04	3.56E-04	1.22E-04	2.57E-05
B + 30%	C64	7.92E-04	4.79E-04	1.80E-04	1.35E-05
Suelo C	C17	1.04E-03	1.22E-03	3.27E-06	1.10E-05
C + 10%	C33	5.44E-04	1.13E-03	2.57E-05	2.54E-05
C + 20%	C49	1.18E-03	1.37E-03	1.66E-05	1.66E-05
C + 30%	C65	1.87E-03	1.85E-03	4.50E-05	1.55E-05
Suelo D	C18	1.27E-03	1.25E-03	6.02E-06	2.80E-05
D + 10%	C34	6.52E-04	6.94E-04	2.85E-05	3.81E-05
D + 20%	C50	1.27E-03	1.25E-03	3.73E-05	4.50E-05
D + 30%	C66	1.79E-03	1.83E-03	4.81E-05	2.15E-05

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 31.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños Cancerígeno			
		CDI_{Ing} (<2mm)	CDI_{Ing} (<250μm)	CDI_{Ing} (Bda)	CDI_{Ing} (Brtf)
Suelo A	C15	2.02E-03	2.37E-03	5.85E-06	5.85E-06
A + 10%	C31	1.02E-03	2.27E-03	4.50E-05	2.82E-05
A + 20%	C47	2.64E-03	3.66E-03	2.06E-05	6.08E-06
A + 30%	C63	2.41E-03	3.52E-03	5.51E-05	1.06E-06
Suelo B	C16	1.13E-03	7.08E-04	5.44E-04	4.19E-05
B + 10%	C32	9.67E-04	5.49E-04	4.14E-04	6.38E-05
B + 20%	C48	1.02E-03	6.64E-04	2.28E-04	4.81E-05
B + 30%	C64	1.48E-03	8.94E-04	3.35E-04	2.52E-05
Suelo C	C17	1.95E-03	2.28E-03	6.09E-06	2.06E-05
C + 10%	C33	1.02E-03	2.12E-03	4.81E-05	4.74E-05
C + 20%	C49	2.21E-03	2.55E-03	3.10E-05	3.10E-05
C + 30%	C65	3.49E-03	3.46E-03	8.41E-05	2.89E-05
Suelo D	C18	2.37E-03	2.33E-03	1.12E-05	5.22E-05
D + 10%	C34	1.22E-03	1.30E-03	5.33E-05	7.11E-05
D + 20%	C50	2.37E-03	2.33E-03	6.95E-05	8.41E-05
D + 30%	C66	3.35E-03	3.42E-03	8.98E-05	4.01E-05

Tabla 4. 32.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos No Cancerígeno			
		CDI_{Ing} (<2mm)	CDI_{Ing} (<250μm)	CDI_{Ing} (Bda)	CDI_{Ing} (Brtf)
Suelo A	C15	2.53E-03	2.96E-03	7.31E-06	7.31E-06
A + 10%	C31	1.28E-03	2.84E-03	5.62E-05	3.52E-05
A + 20%	C47	3.30E-03	4.57E-03	2.57E-05	7.60E-06
A + 30%	C63	3.01E-03	4.40E-03	6.89E-05	1.33E-06
Suelo B	C16	1.42E-03	8.85E-04	6.80E-04	5.24E-05
B + 10%	C32	1.21E-03	6.86E-04	5.17E-04	7.97E-05
B + 20%	C48	1.28E-03	8.30E-04	2.85E-04	6.01E-05
B + 30%	C64	1.85E-03	1.12E-03	4.19E-04	3.16E-05
Suelo C	C17	2.43E-03	2.85E-03	7.62E-06	2.57E-05
C + 10%	C33	1.27E-03	2.64E-03	6.01E-05	5.93E-05
C + 20%	C49	2.76E-03	3.19E-03	3.88E-05	3.88E-05
C + 30%	C65	4.36E-03	4.32E-03	1.05E-04	3.62E-05
Suelo D	C18	2.96E-03	2.91E-03	1.41E-05	6.53E-05
D + 10%	C34	1.52E-03	1.62E-03	6.66E-05	8.89E-05
D + 20%	C50	2.96E-03	2.92E-03	8.69E-05	1.05E-04
D + 30%	C66	4.18E-03	4.28E-03	1.12E-04	5.01E-05

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 33.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	2.36E-02	2.77E-02	6.82E-05	6.82E-05
A + 10%	C31	1.19E-02	2.65E-02	5.25E-04	3.29E-04
A + 20%	C47	3.08E-02	4.27E-02	2.40E-04	7.09E-05
A + 30%	C63	2.81E-02	4.10E-02	6.43E-04	1.24E-05
Suelo B	C16	1.32E-02	8.26E-03	6.35E-03	4.89E-04
B + 10%	C32	1.13E-02	6.40E-03	4.83E-03	7.44E-04
B + 20%	C48	1.19E-02	7.74E-03	2.66E-03	5.61E-04
B + 30%	C64	1.72E-02	1.04E-02	3.91E-03	2.95E-04
Suelo C	C17	2.27E-02	2.66E-02	7.11E-05	2.40E-04
C + 10%	C33	1.18E-02	2.47E-02	5.61E-04	5.53E-04
C + 20%	C49	2.58E-02	2.98E-02	3.62E-04	3.62E-04
C + 30%	C65	4.07E-02	4.04E-02	9.81E-04	3.37E-04
Suelo D	C18	2.76E-02	2.72E-02	1.31E-04	6.10E-04
D + 10%	C34	1.42E-02	1.51E-02	6.21E-04	8.29E-04
D + 20%	C50	2.77E-02	2.72E-02	8.11E-04	9.81E-04
D + 30%	C66	3.90E-02	3.99E-02	1.05E-03	4.67E-04

4.3.1.3.- CDI_{Ing} Cadmio.

Las tablas 4.34 y 4.35 contienen las dosis de exposición por ingesta de cadmio no cancerígeno en adultos y niños, sucesivamente.

Tabla 4. 34.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cadmio no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	2.02E-07	6.78E-07	1.27E-07	1.27E-07
A + 10%	C31	2.18E-06	1.53E-05	7.43E-08	1.14E-07
A + 20%	C47	5.53E-07	6.21E-07	3.76E-07	3.76E-07
A + 30%	C63	1.88E-06	2.31E-06	5.44E-08	1.16E-07
Suelo B	C16	6.82E-06	7.18E-06	6.55E-06	3.39E-07
B + 10%	C32	7.18E-06	9.97E-06	3.58E-06	5.51E-07
B + 20%	C48	4.10E-06	5.00E-06	3.20E-06	6.65E-07
B + 30%	C64	4.08E-06	4.54E-06	2.76E-06	5.86E-07
Suelo C	C17	6.49E-07	7.11E-07	6.08E-07	6.07E-07
C + 10%	C33	2.94E-06	5.60E-06	2.76E-06	2.76E-06
C + 20%	C49	2.29E-07	2.41E-07	7.75E-08	1.22E-07
C + 30%	C65	3.50E-06	1.70E-06	3.77E-07	3.77E-07
Suelo D	C18	2.99E-06	3.91E-06	2.56E-06	2.42E-07
D + 10%	C34	1.14E-05	9.14E-06	1.11E-06	5.24E-07
D + 20%	C50	2.21E-06	7.99E-07	6.33E-07	2.63E-07
D + 30%	C66	6.66E-06	2.08E-06	6.70E-07	2.99E-07

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 35.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cadmio no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	9.41E-07	3.16E-06	1.18E-06	1.18E-06
A + 10%	C31	1.02E-05	7.13E-05	6.94E-07	1.06E-06
A + 20%	C47	2.58E-06	2.90E-06	3.51E-06	3.51E-06
A + 30%	C63	8.77E-06	1.08E-05	5.08E-07	1.08E-06
Suelo B	C16	3.18E-05	3.35E-05	6.11E-05	3.16E-06
B + 10%	C32	3.35E-05	4.65E-05	3.34E-05	5.14E-06
B + 20%	C48	1.91E-05	2.33E-05	2.98E-05	6.20E-06
B + 30%	C64	1.91E-05	2.12E-05	2.58E-05	5.47E-06
Suelo C	C17	3.03E-06	3.32E-06	5.67E-06	5.66E-06
C + 10%	C33	1.37E-05	2.61E-05	2.57E-05	2.57E-05
C + 20%	C49	1.07E-06	1.13E-06	7.23E-07	1.14E-06
C + 30%	C65	1.63E-05	7.92E-06	3.52E-06	3.52E-06
Suelo D	C18	1.39E-05	1.83E-05	2.39E-05	2.25E-06
D + 10%	C34	5.34E-05	4.26E-05	1.03E-05	4.89E-06
D + 20%	C50	1.03E-05	3.73E-06	5.91E-06	2.46E-06
D + 30%	C66	3.11E-05	9.72E-06	6.25E-06	2.79E-06

4.3.1.4.- CDI_{Ing} Cobre.

Las tablas 4.36 y 4.37 contienen los resultados de las dosis de exposición por ingesta de Cu no cancerígeno.

Tabla 4. 36.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cobre no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	3.33E-05	3.18E-05	3.55E-06	3.55E-06
A + 10%	C31	3.08E-05	3.21E-05	1.53E-06	1.43E-06
A + 20%	C47	3.09E-05	2.62E-05	1.94E-06	1.94E-06
A + 30%	C63	2.56E-05	3.22E-05	1.11E-06	1.30E-06
Suelo B	C16	4.33E-05	6.18E-05	8.40E-06	4.35E-07
B + 10%	C32	4.89E-05	3.97E-05	7.19E-06	1.11E-06
B + 20%	C48	4.37E-05	3.17E-05	5.54E-06	1.15E-06
B + 30%	C64	3.45E-05	3.03E-05	6.08E-06	1.29E-06
Suelo C	C17	3.68E-05	3.71E-05	5.41E-06	5.40E-06
C + 10%	C33	5.62E-05	4.12E-05	3.61E-06	3.61E-06
C + 20%	C49	3.21E-05	3.29E-05	1.37E-07	1.67E-06
C + 30%	C65	3.06E-05	2.54E-05	4.82E-06	4.82E-06
Suelo D	C18	5.00E-05	4.38E-05	4.01E-06	3.79E-07
D + 10%	C34	4.13E-05	3.21E-05	9.33E-06	4.42E-06
D + 20%	C50	4.01E-05	2.58E-05	4.49E-06	1.87E-06
D + 30%	C66	3.33E-05	2.70E-05	5.26E-06	2.35E-06

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 37.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cobre no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	1.55E-04	1.48E-04	3.31E-05	3.31E-05
A + 10%	C31	1.44E-04	1.50E-04	1.43E-05	1.33E-05
A + 20%	C47	1.44E-04	1.22E-04	1.81E-05	1.81E-05
A + 30%	C63	1.19E-04	1.50E-04	1.03E-05	1.21E-05
Suelo B	C16	2.02E-04	2.88E-04	7.84E-05	4.06E-06
B + 10%	C32	2.28E-04	1.85E-04	6.71E-05	1.03E-05
B + 20%	C48	2.04E-04	1.48E-04	5.17E-05	1.07E-05
B + 30%	C64	1.61E-04	1.41E-04	5.68E-05	1.20E-05
Suelo C	C17	1.72E-04	1.73E-04	5.05E-05	5.04E-05
C + 10%	C33	2.62E-04	1.92E-04	3.37E-05	3.37E-05
C + 20%	C49	1.50E-04	1.54E-04	1.28E-06	1.55E-05
C + 30%	C65	1.43E-04	1.19E-04	4.50E-05	4.50E-05
Suelo D	C18	2.33E-04	2.04E-04	3.75E-05	3.54E-06
D + 10%	C34	1.93E-04	1.50E-04	8.71E-05	4.13E-05
D + 20%	C50	1.87E-04	1.20E-04	4.19E-05	1.75E-05
D + 30%	C66	1.55E-04	1.26E-04	4.91E-05	2.19E-05

4.3.1.5.- $\text{CDI}_{\text{Ing}} \text{ Cinc}$.

Las dosis de exposición por ingesta de cinc sistémico se presentan en las tablas 4.38 y 4.39.

Tabla 4. 38.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cinc no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

		Adultos No Cancerígeno			
		$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<2\text{mm})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (<250\mu\text{m})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Bda})$	$\text{CDI}_{\text{Ing}} (\text{Brtf})$
Suelo A	C15	2.84E-03	3.28E-03	2.61E-04	2.61E-04
A + 10%	C31	3.22E-03	3.23E-03	1.02E-04	9.54E-05
A + 20%	C47	4.46E-03	2.01E-03	2.00E-04	2.00E-04
A + 30%	C63	2.72E-03	2.10E-03	9.31E-05	8.83E-05
Suelo B	C16	1.27E-02	1.41E-02	2.75E-03	1.43E-04
B + 10%	C32	1.44E-02	8.89E-03	2.17E-03	3.34E-04
B + 20%	C48	1.25E-02	6.69E-03	1.22E-03	2.53E-04
B + 30%	C64	1.25E-02	6.41E-03	1.29E-03	2.74E-04
Suelo C	C17	2.76E-03	2.15E-03	4.60E-04	4.59E-04
C + 10%	C33	8.67E-03	3.64E-03	9.64E-04	9.64E-04
C + 20%	C49	3.47E-03	2.54E-03	1.59E-04	1.59E-04
C + 30%	C65	3.88E-03	1.61E-03	2.44E-04	2.44E-04
Suelo D	C18	6.36E-03	4.77E-03	1.20E-03	1.13E-04
D + 10%	C34	5.88E-03	2.63E-03	5.99E-04	2.84E-04
D + 20%	C50	7.43E-03	2.49E-03	4.36E-04	1.81E-04
D + 30%	C66	7.51E-03	2.30E-03	4.53E-04	2.02E-04

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 39.- Dosis de exposición ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{día}^{-1}$) por ingesta de cinc no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

		Niños No Cancerígeno			
		CDI_{Ing} (<2mm)	CDI_{Ing} (<250µm)	CDI_{Ing} (Bda)	CDI_{Ing} (Brtf)
Suelo A	C15	2.65E-02	3.06E-02	2.44E-03	2.44E-03
A + 10%	C31	3.00E-02	3.01E-02	9.55E-04	8.90E-04
A + 20%	C47	4.17E-02	1.88E-02	1.86E-03	1.86E-03
A + 30%	C63	2.54E-02	1.96E-02	8.69E-04	8.24E-04
Suelo B	C16	1.18E-01	1.32E-01	2.57E-02	1.33E-03
B + 10%	C32	1.35E-01	8.29E-02	2.02E-02	3.12E-03
B + 20%	C48	1.17E-01	6.24E-02	1.14E-02	2.36E-03
B + 30%	C64	1.17E-01	5.98E-02	1.21E-02	2.56E-03
Suelo C	C17	2.58E-02	2.00E-02	4.29E-03	4.28E-03
C + 10%	C33	8.09E-02	3.40E-02	9.00E-03	9.00E-03
C + 20%	C49	3.23E-02	2.37E-02	1.48E-03	1.48E-03
C + 30%	C65	3.63E-02	1.50E-02	2.28E-03	2.28E-03
Suelo D	C18	5.93E-02	4.45E-02	1.12E-02	1.06E-03
D + 10%	C34	5.49E-02	2.45E-02	5.59E-03	2.65E-03
D + 20%	C50	6.94E-02	2.32E-02	4.07E-03	1.69E-03
D + 30%	C66	7.01E-02	2.15E-02	4.23E-03	1.89E-03

4.3.2.- Cálculo de la concentración de exposición por inhalación.

En base a la alta correlación positiva existente entre la fracción más fina <5µm y la fracción <250µm, se ha considerado que no se comete un alto error, si se utiliza la concentración del metal total en la fracción <250µm en vez de la <5µm en el cálculo de la concentración de exposición por inhalación.

En el caso de la exposición por inhalación, solo se ha podido calcular para arsénico, plomo y cadmio, ya que son para los únicos contaminantes de los estudiados que hay valores de referencia toxicológica de riesgo por inhalación (Tabla 3.11).

Considerando que el suelo contaminado puede ser resuspendido en el aire y ponerse en contacto con el ser humano por inhalación hemos calculado las concentraciones de exposición por inhalación para cada uno de los contaminantes.

4.3.2.1.- EC_{Inh} Arsénico.

En la tabla 4.40, observamos que los valores más altos corresponden al suelo A original ya que éste presenta los valores más altos de concentración total y posee un alto porcentaje de arcilla. Los valores más bajos se dan en el suelo B+30% de $CaCO_3$, éste presenta la concentración de As más baja y es un suelo de granulometría más gruesa y por tanto más difícil de mantenerse en suspensión.

Tabla 4. 40.- Concentración de exposición ($mg.m^{-3}$) por inhalación de arsénico cancerígeno y no cancerígeno.

		Cancerígeno		No Cancerígeno	
		EC_{Inh} (Adultos)	EC_{Inh} (Niños)	EC_{Inh} (Adultos)	EC_{Inh} (Niños)
Suelo A	C15	8.87E-08	1.77E-08	2.07E-07	2.07E-07
A + 10%	C31	4.66E-08	9.32E-09	1.09E-07	1.09E-07
A + 20%	C47	4.91E-08	9.83E-09	1.15E-07	1.15E-07
A + 30%	C63	4.57E-08	9.14E-09	1.07E-07	1.07E-07
Suelo B	C16	5.06E-08	1.01E-08	1.18E-07	1.18E-07
B + 10%	C32	2.80E-08	5.59E-09	6.52E-08	6.52E-08
B + 20%	C48	4.28E-08	8.55E-09	9.98E-08	9.98E-08
B + 30%	C64	1.28E-08	2.56E-09	2.98E-08	2.98E-08
Suelo C	C17	7.01E-08	1.40E-08	1.64E-07	1.64E-07
C + 10%	C33	7.96E-08	1.59E-08	1.86E-07	1.86E-07
C + 20%	C49	4.09E-08	8.18E-09	9.55E-08	9.55E-08
C + 30%	C65	3.11E-08	6.21E-09	7.25E-08	7.25E-08
Suelo D	C18	4.85E-08	9.69E-09	1.13E-07	1.13E-07
D + 10%	C34	6.17E-08	1.23E-08	1.44E-07	1.44E-07
D + 20%	C50	4.51E-08	9.01E-09	1.05E-07	1.05E-07
D + 30%	C66	3.12E-08	6.25E-09	7.29E-08	7.29E-08

4.3.2.2.- EC_{Inh} Plomo.

En el caso del plomo, la concentración de exposición por inhalación (tabla 4.41) refleja los valores más altos para el suelo C+20% de $CaCO_3$, éste a pesar de no ser el que mayor concentración de Pb presenta, si que corresponde al de fracción más fina.

Tabla 4. 41.- Concentración de exposición ($mg.m^{-3}$) por inhalación de arsénico cancerígeno.

		Cancerígeno	
		EC_{Inh} (Adultos)	EC_{Inh} (Niños)
Suelo A	C15	4.13E-07	8.26E-08
A + 10%	C31	3.05E-07	6.10E-08
A + 20%	C47	4.92E-07	9.84E-08
A + 30%	C63	1.20E-07	2.41E-08
Suelo B	C16	9.52E-08	1.90E-08
B + 10%	C32	7.38E-08	1.48E-08
B + 20%	C48	8.93E-08	1.79E-08
B + 30%	C64	4.73E-07	9.46E-08
Suelo C	C17	3.26E-07	6.52E-08
C + 10%	C33	3.92E-07	7.84E-08
C + 20%	C49	5.30E-07	1.06E-07
C + 30%	C65	4.65E-07	9.30E-08
Suelo D	C18	3.15E-07	6.31E-08
D + 10%	C34	1.74E-07	3.48E-08
D + 20%	C50	3.14E-07	6.28E-08
D + 30%	C66	4.60E-07	9.21E-08

4.3.2.3.- EC_{Inh} Cadmio.

La tabla 4.42 referida a la concentración de exposición por inhalación de cadmio, refleja los valores más altos en el suelo para el Suelo A+10% de $CaCO_3$. Los valores más bajos se dan en el suelo C+20% de $CaCO_3$, a pesar de tener una granulometría más fina la concentración en Cd es muy baja.

Por lo general las muestras de suelo B son las que presentan valores más bajos de concentración de exposición por inhalación, esto se debe principalmente a la granulometría gruesa de estos suelos.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 42.- Concentración de exposición (mg.m-3) por inhalación de arsénico cancerígeno y no cancerígeno.

		Cancerígeno		No Cancerígeno	
		EC _{Inh} (Adultos)	EC _{Inh} (Niños)	EC _{Inh} (Adultos)	EC _{Inh} (Niños)
Suelo A	C15	9.45E-11	1.89E-11	2.20E-10	2.20E-10
A + 10%	C31	1.64E-09	3.29E-10	3.84E-09	3.84E-09
A + 20%	C47	6.68E-11	1.34E-11	1.56E-10	1.56E-10
A + 30%	C63	2.49E-10	4.98E-11	5.81E-10	5.81E-10
Suelo B	C16	7.72E-10	1.54E-10	1.80E-09	1.80E-09
B + 10%	C32	1.07E-09	2.15E-10	2.50E-09	2.50E-09
B + 20%	C48	5.38E-10	1.08E-10	1.25E-09	1.25E-09
B + 30%	C64	4.88E-10	9.76E-11	1.14E-09	1.14E-09
Suelo C	C17	8.13E-11	1.63E-11	1.90E-10	1.90E-10
C + 10%	C33	8.29E-10	1.66E-10	1.94E-09	1.94E-09
C + 20%	C49	4.00E-11	8.01E-12	9.34E-11	9.34E-11
C + 30%	C65	1.83E-10	3.65E-11	4.26E-10	4.26E-10
Suelo D	C18	4.23E-10	8.47E-11	9.88E-10	9.88E-10
D + 10%	C34	9.83E-10	1.97E-10	2.29E-09	2.29E-09
D + 20%	C50	8.60E-11	1.72E-11	2.01E-10	2.01E-10
D + 30%	C66	2.24E-10	4.48E-11	5.23E-10	5.23E-10

4.3.3.- Estimación de la dosis de exposición por contacto dérmico.

En este apartado se evalúan específicamente, la transferencia de los EPTs a las personas por contacto directo con cada uno de los materiales que están en superficie en los suelos A, B, C y D.

Habitualmente, organismos como EPA han desarrollado procedimientos para evaluar el riesgo dérmico, poniendo más atención en los riesgos crónicos que en los riesgos agudos, ya que, las concentraciones de los contaminantes que existen en los suelos, generalmente no son elevadas. Los efectos crónicos pueden manifestarse dentro del cuerpo o en el mismo punto de entrada (la piel).

Generalmente la red IRIS, suministra datos de la dosis-respuesta para ingesta o inhalación, pero para efectos por contacto dérmico son más limitados y continúan en estudio.

Por ello, el análisis de riesgos por exposición dérmica que desarrolla EPA, se basa en la estimación de la dosis absorbida por los contaminantes en el interior del cuerpo. Pero, no tiene en cuenta la estimación del riesgo en el punto de entrada o punto de contacto de la piel con el suelo, que contiene el contaminante que puede ser absorbido además de otras sustancias que pueden causar efectos locales muy importantes.

4.3.3.1.- Estimación de la dosis de exposición por contacto dérmico (DAD_{Derm}) en función de sus efectos sistémicos.

En cuanto a la estimación de la dosis de exposición por contacto dérmico (DAD_{Derm}), los valores de concentración bioaccesibles por vía dérmica han sido los referidos a los metales solubles en agua, ya que consideramos que, la forma en la que se encuentra el metal para poder disolverse si se adhiere a la piel es crucial, para su absorción por la piel.

En las tablas 4.43, 4.44, 4.45, 4.46 y 4.47, se presentan los datos de las dosis de exposición por contacto dérmico con los EPTs, tanto cancerígenos como no cancerígenos, en niños y adultos. Se destaca que las dosis de exposición son muy bajas, únicamente los contenedores correspondientes a los suelos originales A, C y D, que son los que tienen metales solubles, presentan los valores ligeramente más altos.

4.3.3.1.1.- DAD_{Derm} Arsénico.

Tabla 4. 43.- Dosis de exposición ($mg.kg^{-1}.día^{-1}$) por contacto dérmico con arsénico cancerígeno y no cancerígeno.

		Cancerígeno		No Cancerígeno	
		DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)	DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)
Suelo A	C15	1.32E-06	3.08E-06	1.73E-06	2.02E-05
A + 10%	C31	3.41E-09	7.96E-09	4.47E-09	5.22E-08
A + 20%	C47	1.08E-09	2.51E-09	1.41E-09	1.65E-08
A + 30%	C63	3.60E-09	8.41E-09	4.72E-09	5.51E-08
Suelo B	C16	4.30E-11	1.00E-10	5.63E-11	6.57E-10
B + 10%	C32	2.81E-11	6.56E-11	3.68E-11	4.30E-10
B + 20%	C48	2.81E-11	6.56E-11	3.68E-11	4.30E-10
B + 30%	C64	2.81E-11	6.56E-11	3.68E-11	4.30E-10
Suelo C	C17	9.03E-07	2.11E-06	1.18E-06	1.38E-05
C + 10%	C33	4.02E-10	9.39E-10	5.27E-10	6.15E-09
C + 20%	C49	2.11E-09	4.93E-09	2.77E-09	3.23E-08
C + 30%	C65	1.16E-09	2.70E-09	1.52E-09	1.77E-08
Suelo D	C18	1.67E-07	3.89E-07	2.18E-07	2.55E-06
D + 10%	C34	1.49E-10	3.47E-10	1.95E-10	2.27E-09
D + 20%	C50	1.01E-09	2.35E-09	1.32E-09	1.54E-08
D + 30%	C66	2.07E-08	4.84E-08	2.72E-08	3.17E-07

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

4.3.3.1.2.- DAD_{Derm} Plomo.

Tabla 4. 44.- Dosis de exposición ($mg.kg^{-1}.día^{-1}$) por contacto dérmico con plomo cancerígeno y no cancerígeno.

		Cancerígeno		No Cancerígeno	
		DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)	DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)
Suelo A	C15	3.27E-09	7.63E-09	4.28E-09	5.00E-08
A + 10%	C31	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
A + 20%	C47	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
A + 30%	C63	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
Suelo B	C16	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
B + 10%	C32	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
B + 20%	C48	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
B + 30%	C64	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
Suelo C	C17	2.65E-09	6.19E-09	3.48E-09	4.05E-08
C + 10%	C33	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
C + 20%	C49	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
C + 30%	C65	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
Suelo D	C18	5.88E-09	1.37E-08	7.71E-09	8.99E-08
D + 10%	C34	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
D + 20%	C50	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08
D + 30%	C66	2.11E-09	4.92E-09	2.76E-09	3.22E-08

4.3.3.1.3.- DAD_{Derm} Cadmio.

Tabla 4. 45.- Dosis de exposición ($mg.kg^{-1}.día^{-1}$) por contacto dérmico con cadmio no cancerígeno.

		No Cancerígeno	
		DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)
Suelo A	C15	1.25E-08	8.20E-08
A + 10%	C31	1.64E-10	1.07E-09
A + 20%	C47	3.68E-10	2.41E-09
A + 30%	C63	1.64E-10	1.07E-09
Suelo B	C16	1.64E-10	1.07E-09
B + 10%	C32	1.64E-10	1.07E-09
B + 20%	C48	1.64E-10	1.07E-09
B + 30%	C64	1.64E-10	1.07E-09
Suelo C	C17	5.18E-08	3.40E-07
C + 10%	C33	6.56E-10	4.30E-09
C + 20%	C49	1.64E-10	1.07E-09
C + 30%	C65	1.64E-10	1.07E-09
Suelo D	C18	3.93E-07	2.57E-06
D + 10%	C34	3.01E-10	1.97E-09
D + 20%	C50	1.64E-10	1.07E-09
D + 30%	C66	1.64E-10	1.07E-09

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

4.3.3.1.4.- DAD_{Derm} Cobre.

Tabla 4. 46.- Dosis de exposición ($mg.kg^{-1}.día^{-1}$) por contacto dérmico con cobre no cancerígeno.

		No Cancerígeno	
		DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)
Suelo A	C15	2.17E-07	1.42E-06
A + 10%	C31	2.62E-09	1.72E-08
A + 20%	C47	2.62E-09	1.72E-08
A + 30%	C63	2.62E-09	1.72E-08
Suelo B	C16	2.62E-09	1.72E-08
B + 10%	C32	2.62E-09	1.72E-08
B + 20%	C48	2.62E-09	1.72E-08
B + 30%	C64	2.62E-09	1.72E-08
Suelo C	C17	3.22E-07	2.11E-06
C + 10%	C33	2.62E-09	1.72E-08
C + 20%	C49	2.62E-09	1.72E-08
C + 30%	C65	2.62E-09	1.72E-08
Suelo D	C18	3.09E-07	2.02E-06
D + 10%	C34	2.62E-09	1.72E-08
D + 20%	C50	2.62E-09	1.72E-08
D + 30%	C66	2.62E-09	1.72E-08

4.3.3.1.5.- DAD_{Derm} Cinc.

Tabla 4. 47.- Dosis de exposición ($mg.kg^{-1}.día^{-1}$) por contacto dérmico con cinc no cancerígeno.

		No Cancerígeno	
		DAD_{Derm} (Adultos)	DAD_{Derm} (Niños)
Suelo A	C15	2.99E-05	1.96E-04
A + 10%	C31	3.28E-08	2.15E-07
A + 20%	C47	3.28E-08	2.15E-07
A + 30%	C63	3.28E-08	2.15E-07
Suelo B	C16	3.28E-08	2.15E-07
B + 10%	C32	3.28E-08	2.15E-07
B + 20%	C48	3.28E-08	2.15E-07
B + 30%	C64	3.28E-08	2.15E-07
Suelo C	C17	6.94E-05	4.54E-04
C + 10%	C33	3.35E-07	2.19E-06
C + 20%	C49	3.28E-08	2.15E-07
C + 30%	C65	3.28E-08	2.15E-07
Suelo D	C18	1.89E-04	1.24E-03
D + 10%	C34	1.55E-07	1.02E-06
D + 20%	C50	3.28E-08	2.15E-07
D + 30%	C66	3.28E-08	2.15E-07

4.3.3.2.- Estimación de la dosis de exposición por contacto dérmico (Dde) en función de sus efectos en el punto de entrada (locales).

4.3.3.2.1.- Dosis de exposición por vía dérmica estimada según el factor de partículas menores de 250µm (FP250).

Según el contenido en partículas finas, como ya vimos en las tablas 4.3 y 4.4, los suelos A y los suelos C son los de granulometría más fina, seguidos de los suelos D y B. Si lo asociamos al factor de influencia en la peligrosidad del suelo por contacto dérmico (Tabla 4.48), vemos que el orden es el mismo. No hay diferencia en los distintos tratamientos con carbonato cálcico.

Tabla 4. 48.- Puntuaciones factoriales de influencia de la cantidad de partículas menores de 250 micras. FP250 correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.

Muestra		FP250
Suelo A	C15	5
A + 10%	C31	5
A + 20%	C47	5
A + 30%	C63	5
Suelo B	C16	1
B + 10%	C32	1
B + 20%	C48	1
B + 30%	C64	1
Suelo C	C17	5
C + 10%	C33	5
C + 20%	C49	5
C + 30%	C65	5
Suelo D	C18	1
D + 10%	C34	3
D + 20%	C50	3
D + 30%	C66	3

4.3.3.2.2.- Dosis de exposición por vía dérmica estimada según el factor de influencia del contenido en metales solubles en agua (elutriados) (FE).

A partir de los datos recogidos en la tabla 4.16, los suelos originales (a excepción del suelo B) son los únicos que contienen metales solubles en agua, los suelos con adición de carbonato cálcico están por debajo del límite de cuantificación. Las puntuaciones factoriales asociadas a los peligros por contacto dérmico en función de los metales solubles, se presentan en la tabla 4.49.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

Tabla 4. 49.- Puntuaciones factoriales de influencia del contenido en metales solubles en agua correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.

Muestra		FE As	FE Pb	FE Cd	FE Cu	FE Zn
Suelo A	C15	5	3	1	4	3
A + 10%	C31	2	1	1	1	1
A + 20%	C47	2	1	1	1	1
A + 30%	C63	2	1	1	1	1
Suelo B	C16	1	1	1	1	1
B + 10%	C32	1	1	1	1	1
B + 20%	C48	1	1	1	1	1
B + 30%	C64	1	1	1	1	1
Suelo C	C17	5	3	3	4	3
C + 10%	C33	1	1	1	1	1
C + 20%	C49	2	1	1	1	1
C + 30%	C65	2	1	1	1	1
Suelo D	C18	5	3	4	4	3
D + 10%	C34	1	1	1	1	1
D + 20%	C50	2	1	1	1	1
D + 30%	C66	3	1	1	1	1

DOSIS GLOBAL ESTIMADA DE METALES SOLUBLES

$$FE = (FE_{As} \cdot FE_{Pb} \cdot FE_{Cd} \cdot FE_{Cu} \cdot FE_{Zn})^{1/5}$$

Tabla 4. 50.- Puntuaciones Factoriales de influencia del contenido total en metales solubles en agua correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.

Muestra		FE
Suelo A	C15	2.83
A + 10%	C31	1.15
A + 20%	C47	1.15
A + 30%	C63	1.15
Suelo B	C16	1.00
B + 10%	C32	1.00
B + 20%	C48	1.00
B + 30%	C64	1.00
Suelo C	C17	3.52
C + 10%	C33	1.00
C + 20%	C49	1.15
C + 30%	C65	1.15
Suelo D	C18	3.73
D + 10%	C34	1.00
D + 20%	C50	1.15
D + 30%	C66	1.25

En la tabla 4.50, se presentan las puntuaciones factoriales correspondientes a la dosis de exposición estimada por vía dérmica, en función del contenido total en metales solubles en agua. El suelo original D es el que presenta mayor contenido de metales solubles en agua, seguido del suelo original C y suelo original A.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

4.3.3.2.3.- Dosis de exposición dérmica estimada según el factor de influencia del pH (FpH).

Tabla 4. 51.- Puntuaciones Factoriales de influencia de pH correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.

Muestra		FpH
Suelo A	C15	4
A + 10%	C31	2
A + 20%	C47	1
A + 30%	C63	1
Suelo B	C16	2
B + 10%	C32	1
B + 20%	C48	1
B + 30%	C64	1
Suelo C	C17	4
C + 10%	C33	2
C + 20%	C49	1
C + 30%	C65	1
Suelo D	C18	4
D + 10%	C34	1
D + 20%	C50	1
D + 30%	C66	1

4.3.3.2.4.- Dosis de exposición dérmica estimada según el factor de influencia de la mineralogía (FM).

Tabla 4. 52.- Puntuaciones Factoriales de influencia de la mineralogía correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.

Muestra		FM
Suelo A	C15	4
A + 10%	C31	3
A + 20%	C47	2
A + 30%	C63	2
Suelo B	C16	1
B + 10%	C32	1
B + 20%	C48	1
B + 30%	C64	1
Suelo C	C17	4
C + 10%	C33	3
C + 20%	C49	3
C + 30%	C65	1
Suelo D	C18	4
D + 10%	C34	1
D + 20%	C50	1
D + 30%	C66	1

Capítulo 4.- Resultados y Discusión: Evaluación de la Exposición

4.3.3.2.5.- Dosis de exposición dérmica estimada según el factor de influencia de la adherencia (FAdh)

Tabla 4. 53.- Puntuaciones Factoriales de influencia de la adherencia correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.

Muestra		FAdh
Suelo A	C15	4
A + 10%	C31	3
A + 20%	C47	3
A + 30%	C63	3
Suelo B	C16	1
B + 10%	C32	1
B + 20%	C48	1
B + 30%	C64	1
Suelo C	C17	3
C + 10%	C33	4
C + 20%	C49	3
C + 30%	C65	4
Suelo D	C18	1
D + 10%	C34	2
D + 20%	C50	2
D + 30%	C66	2

4.3.3.2.6.- Dosis de exposición estimada por vía dérmica (Dde)

Tabla 4. 54.- Dosis de exposición por vía dérmica (Dde)

Muestra		Dde
Suelo A	C15	3.90
A + 10%	C31	2.53
A + 20%	C47	2.03
A + 30%	C63	2.03
Suelo B	C16	1.15
B + 10%	C32	1.00
B + 20%	C48	1.00
B + 30%	C64	1.00
Suelo C	C17	3.85
C + 10%	C33	2.61
C + 20%	C49	2.20
C + 30%	C65	1.87
Suelo D	C18	2.27
D + 10%	C34	1.43
D + 20%	C50	1.47
D + 30%	C66	1.50

4.4.- CARACTERIZACIÓN DEL RIESGO

La caracterización del riesgo nos ofrece una cuantificación a partir del cuál se toman las decisiones pertinentes en un análisis de riesgos, por ello es imprescindible que las variables que componen la ecuación sean lo más realistas posibles y no se haga una sobreestimación del valor final.

4.4.1.- Caracterización del riesgo por ingesta.

En el apartado 4.3.1, se han apreciado grandes diferencias en cuanto a las concentraciones de las dosis de exposición por ingesta, dependiendo de que se utilizará como concentración del suelo (Cs) el contenido en EPT en la fracción tierra fina (menor de 2mm), en la fracción menor de 250 micras, en la fracción biodisponible absoluta o en la fracción biodisponible relativa a la tierra fina.

Si calculamos los valores de las concentraciones máximas admisibles (CMA) para cada uno de los EPTS (tabla 4.55), o concentración máxima a partir de la cual puede existir un riesgo para la salud humana, según las ecuaciones dadas en la metodología (apartado 3.4.1.5), podemos realizar un screening de los suelos, respecto a como afecta el uso de diferentes concentraciones en el diagnóstico de aceptabilidad por riesgo de ingesta de los diferentes EPTs.

Tabla 4. 55.- Concentraciones máximas admisibles para los EPT

Concentración máxima admisible (CMA)				
	Cancerígeno		Sistémico	
EPT	Adultos	Niños	Adultos	Niños
As (mg.kg⁻¹)	11.36	6.08	219	23.46
Pb (mg.kg⁻¹)	2004	1074	2555	274
Cd (mg.kg⁻¹)			730	78
Cu (%)			2.9	0.3
Zn (%)			21.9	2.3

Se han representado las concentraciones de As en suelo, en los diferentes conceptos mencionados, frente a la frecuencia acumulada. También se han representado las CMA para niños (línea roja) y para adultos (línea azul).

ARSÉNICO CANCERÍGENO

Si consideramos la concentración de AsT2 (concentración de As en tierra fina) (Figura 4.18), se puede observar que, tanto los suelos sin tratar como los Tecnosoles fabricados presentan concentraciones superiores a las CMA para As, es el 100% inaceptable. Lo mismo ocurre, si bien con diferente grado de frecuencia, si consideramos AsT250 como concentración. En ambos casos podríamos tener una sobreestimación del efecto cancerígeno.

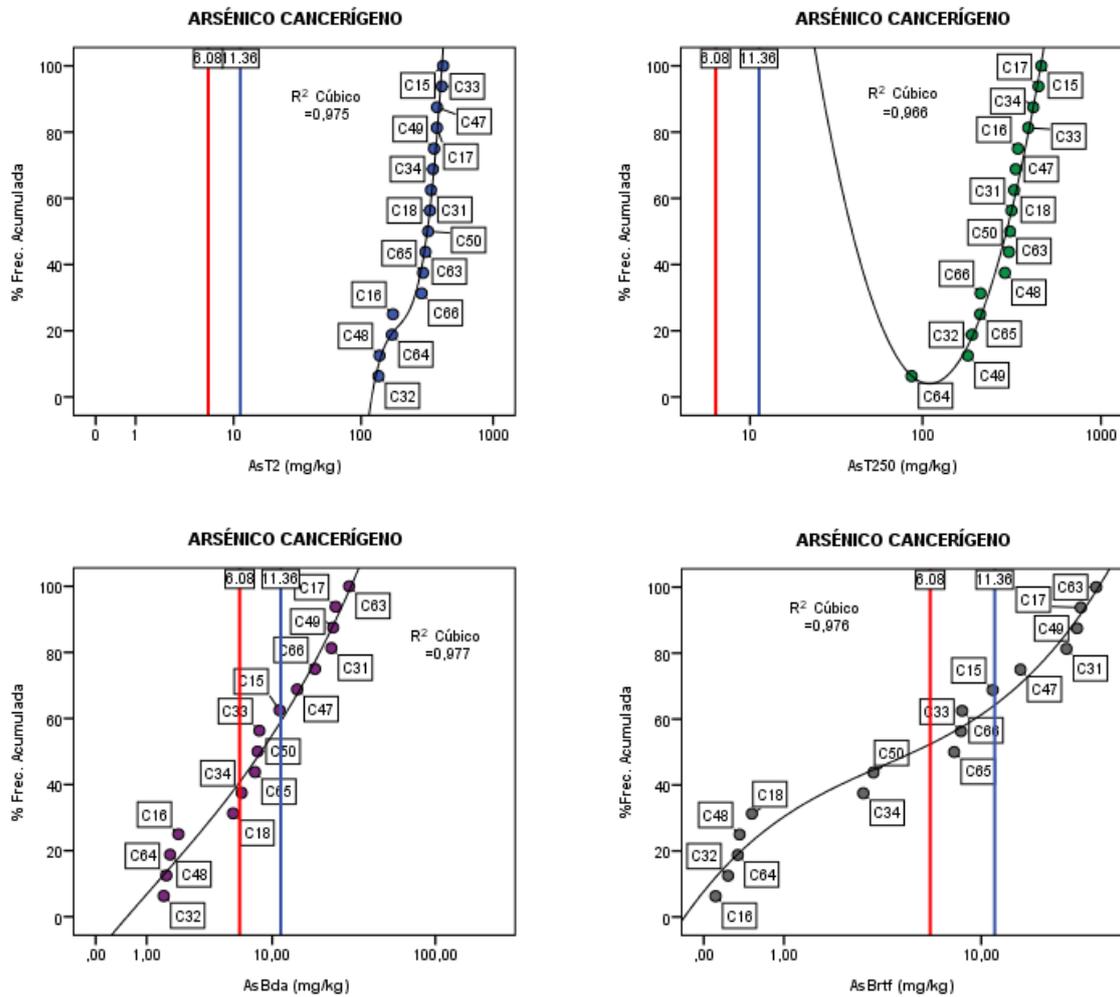


Figura 4. 18.- Frecuencia acumulada de la concentración de arsénico cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMA cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).

PLOMO CANCERÍGENO

En cuanto a Pb cancerígeno, las diferencias observadas en la Figura 4.20, según la concentración de Pb que se utilice, son muy importantes. Pasamos de tener unas concentraciones aceptables del 25% de los suelos en PbT2 y PbT250 al 100% de las concentraciones en los suelos usando PbBda y PbBtrf.

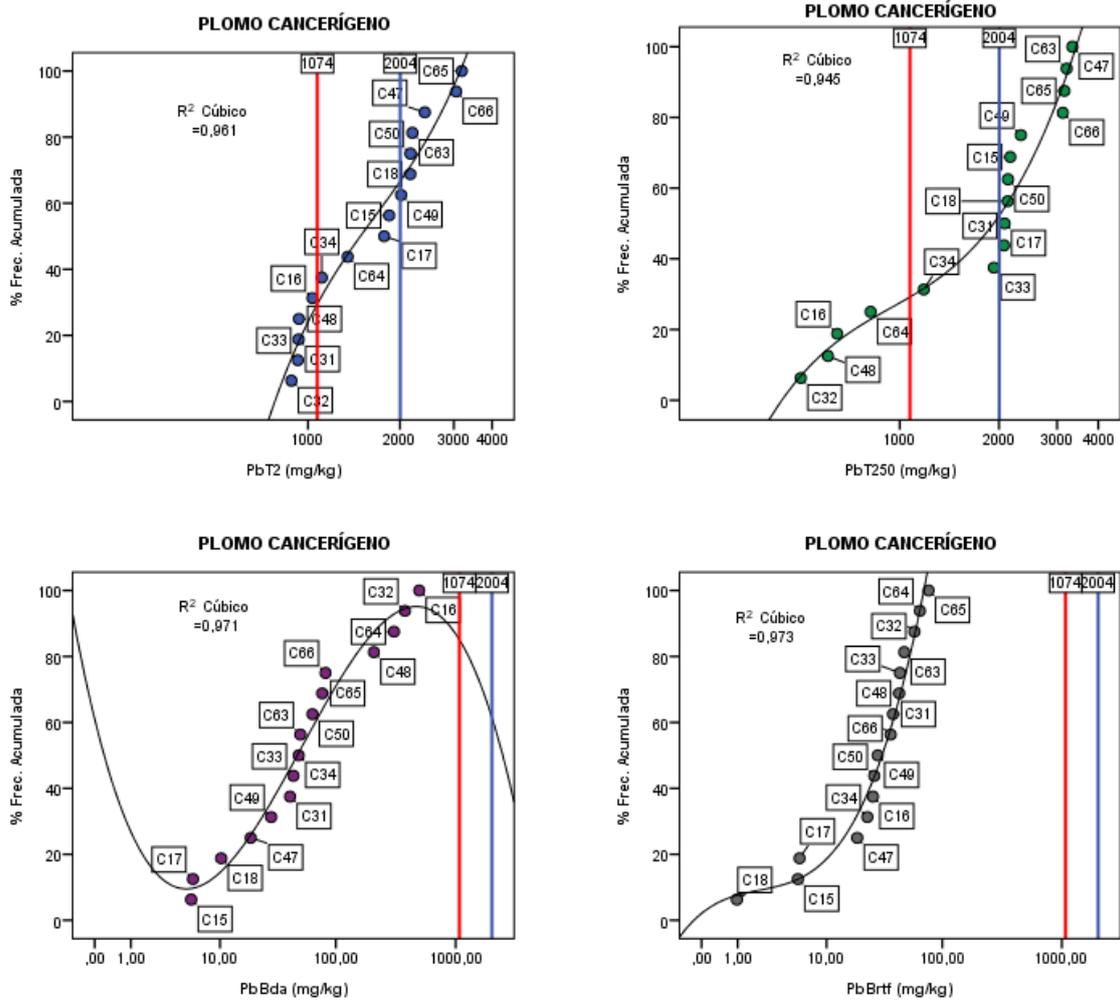


Figura 4. 20.- Frecuencia acumulada de la concentración de plomo cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMA cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).

PLOMO NO CANCERÍGENO

Si nos referimos a las concentraciones de Pb no cancerígeno, observamos que el 0% de los suelos son aceptables para niños si usamos PbT2 y PbT250, mientras que si utilizamos PbBda el 81% son aceptables para niños y el 100% si se utiliza PbBrtf.

En resumen podemos decir, que se puede cometer una sobreestimación en los efectos no cancerígenos de Pb.

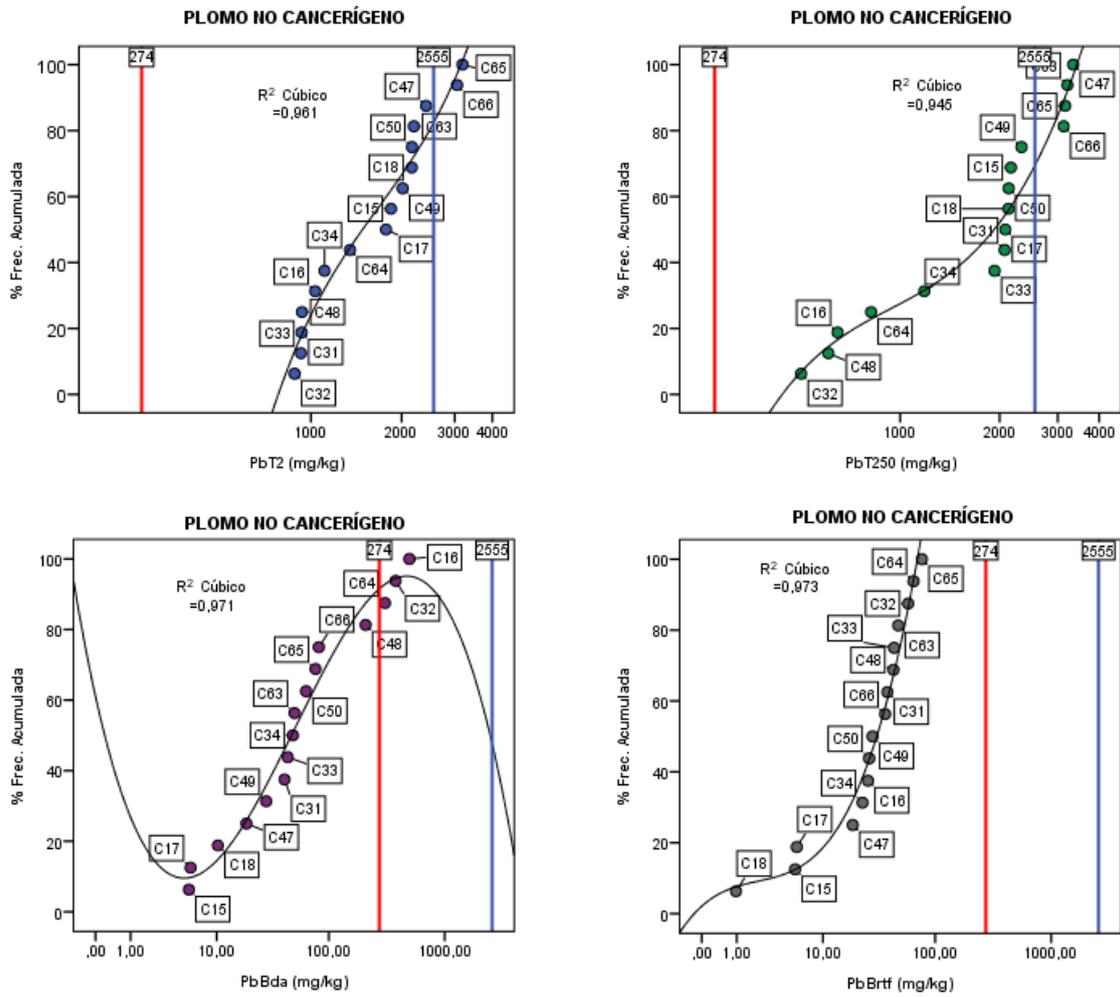


Figura 4. 21.- Frecuencia acumulada de la concentración de plomo no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMA cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).

CADMIO, COBRE Y ZIN NO CANCERÍGENO

En Cd no cancerígeno (Figura 4.22), Cu no cancerígeno (Figura 4.23) y Zn no cancerígeno (Figura 4.24), es indiferente el concepto de concentración que se utilice, ya que el 100% presentan concentraciones aceptables para adultos y niños.

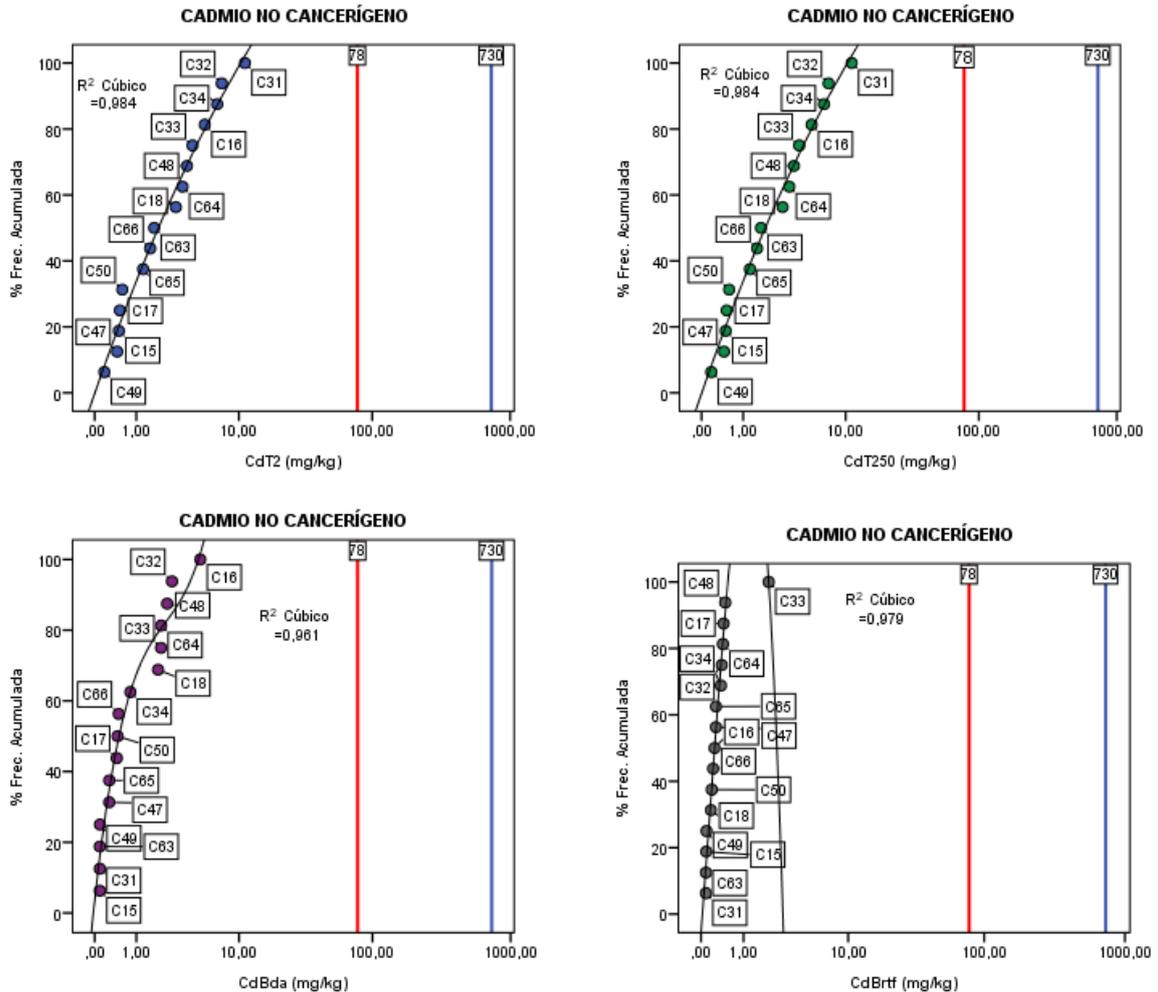


Figura 4. 22.- Frecuencia acumulada de la concentración de cadmio no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMA's cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).

Como observamos en el caso del cadmio, todos los contenedores se encuentran por debajo de las líneas de referencia tanto en niños como en adultos. Luego concluimos que no existe peligro no cancerígeno por ingesta de Cd.

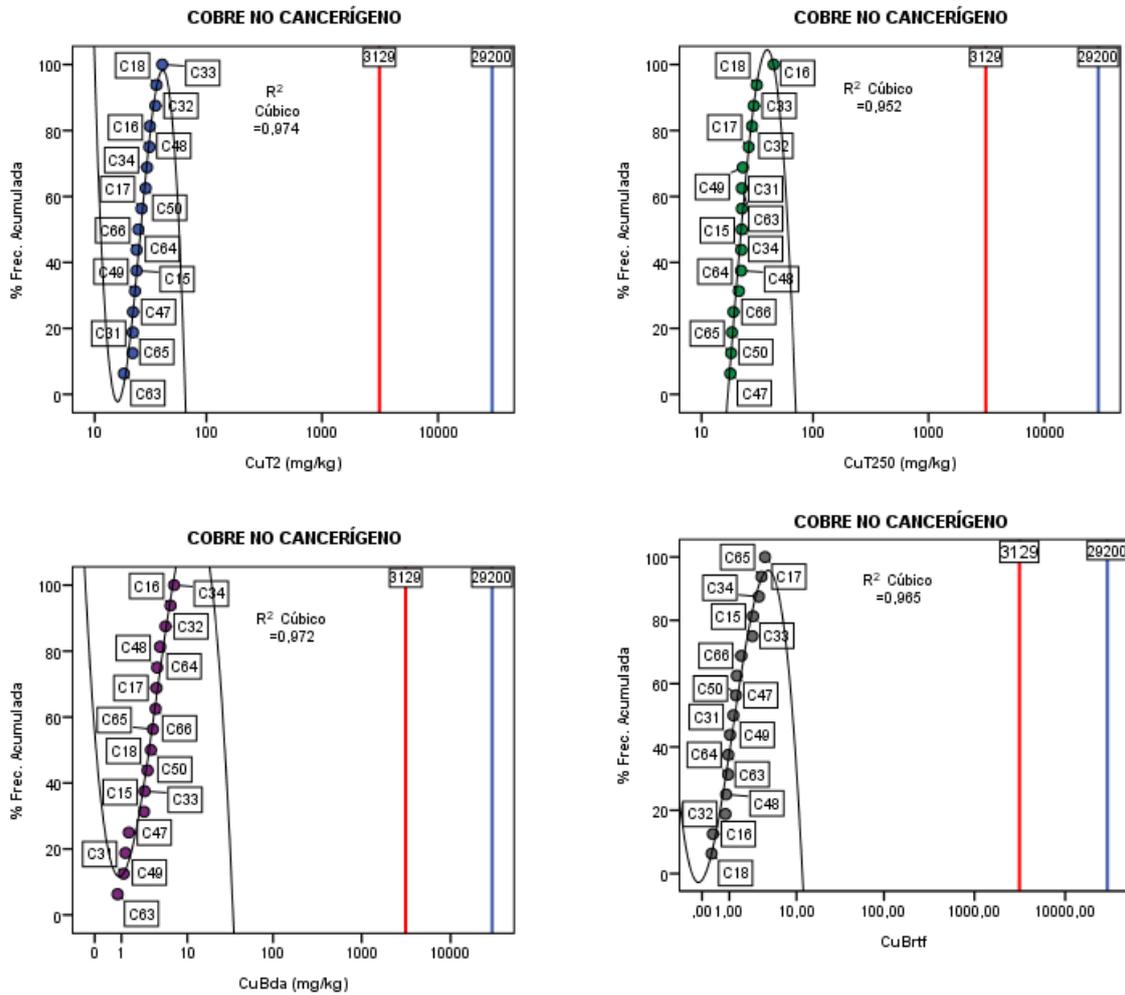


Figura 4. 23.- Frecuencia acumulada de la concentración de cobre no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMA's cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).

El caso del cobre es similar al del cadmio, ninguno de los contenedores posee una concentración que pueda ocasionar peligro no cancerígeno tanto en niños como en adultos.

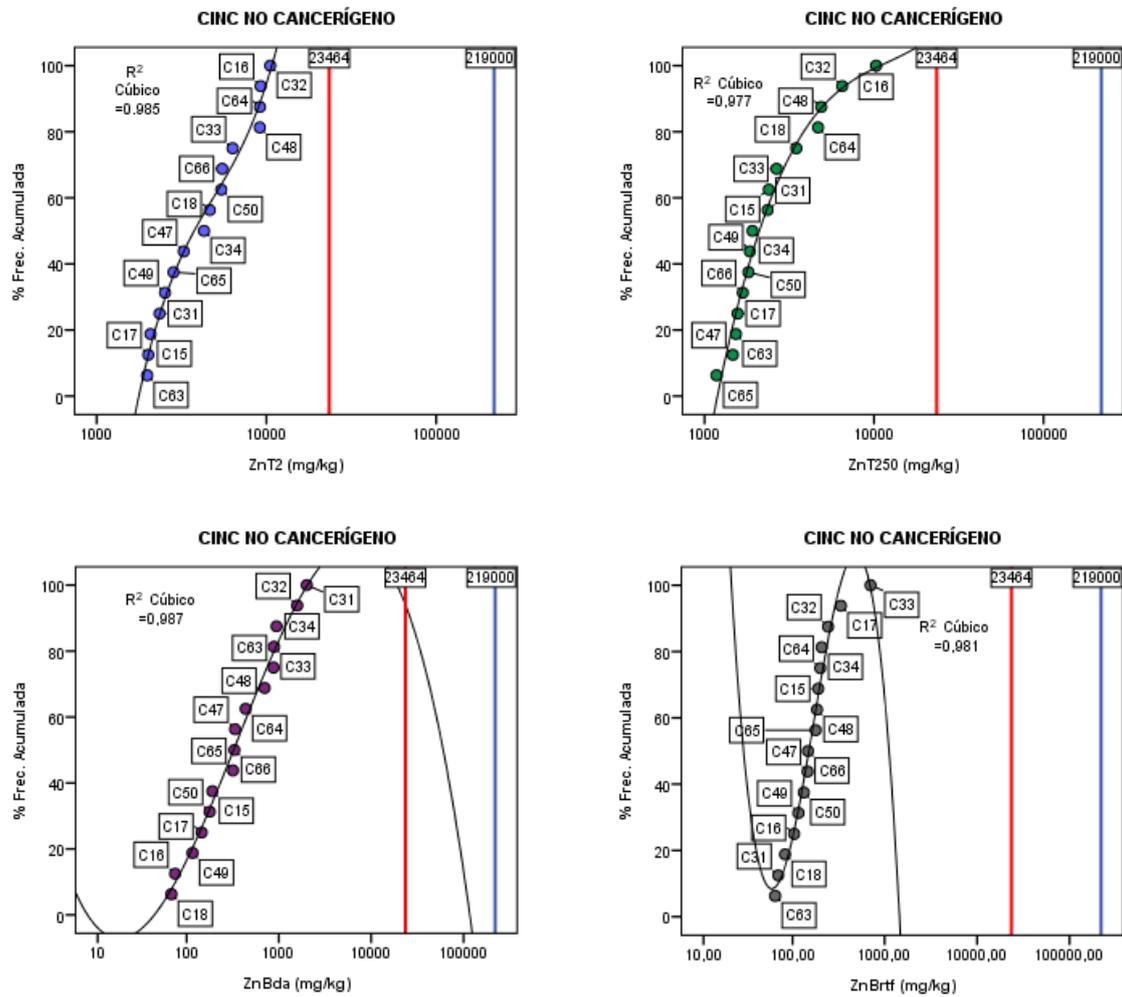


Figura 4. 24.- Frecuencia acumulada de la concentración de cobre no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).

4.4.1.1.- Riesgo/Peligro por ingesta de arsénico.

Teniendo en cuenta la metodología descrita en el apartado (3.4.1.4) se ha calculado el riesgo/peligro por ingesta de arsénico para los diferentes suelos y para cada uno de los contaminantes.

En la figura 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28, se presentan las gráficas correspondientes al riesgo/peligro por ingesta de arsénico tanto en adultos como en niños. Se observa que los valores del riesgo disminuyen drásticamente cuando tenemos en cuenta las concentraciones biodisponibles absolutas o biodisponibles relativas a la tierra fina, en el cálculo de la dosis de exposición. Consideramos que el uso de las concentraciones referentes a las fracciones menor de 2mm o menor de 250 micras, supone una sobreestimación del riesgo, lo que conlleva un aumento en los gastos de recuperación de suelos.

Dicho esto, hemos considerado que los valores de biodisponibilidad absoluta o biodisponibilidad relativa a la tierra fina son los más adecuados para los cálculos de la dosis de exposición por vía ingesta, además y puesto que son los más utilizados por la comunidad científica, a partir de ahora nos referiremos a la concentración biodisponible absoluta cuando hablemos de riesgo/peligro de ingesta.

En cuanto al riesgo/peligro por arsénico tanto en adultos como en niños, se observa que los suelos A y suelos C son los que mayor riesgo presentan, seguidos del suelo D.

Si nos referimos a la relación con el porcentaje de carbonatos adicionado, en los suelos A y D el riesgo aumenta con la carbonatación, en el caso de los suelos C se mantiene o incluso disminuye ligeramente al 30%. Los suelos B no presentan riesgo/peligro por arsénico ni en adultos ni en niños.

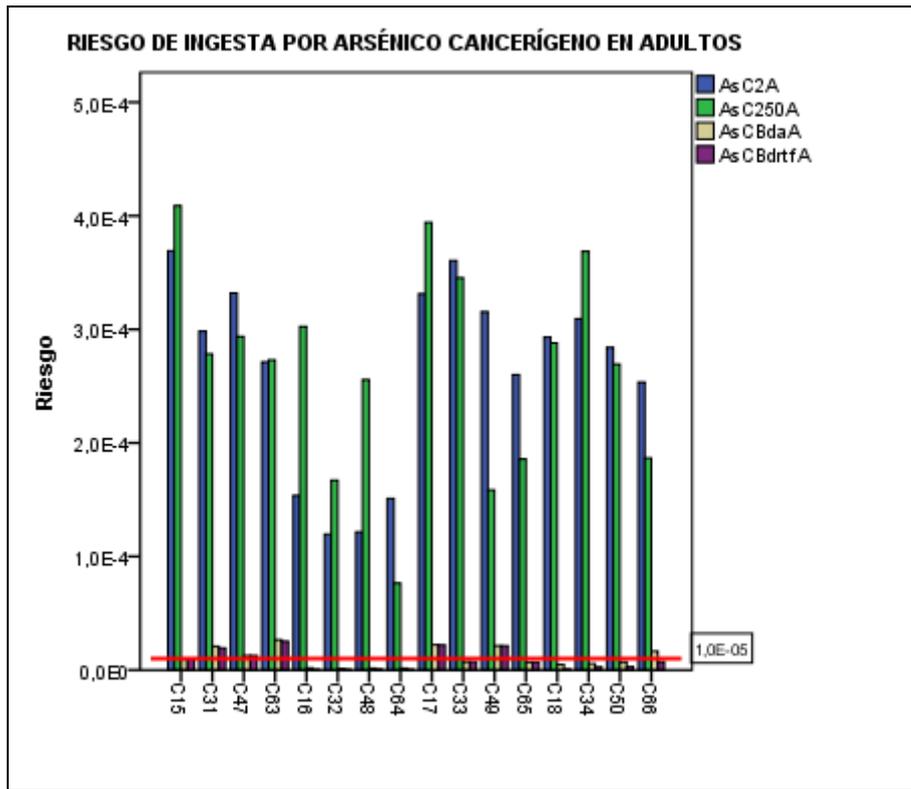


Figura 4. 25.- Riesgo por ingesta de arsénico cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

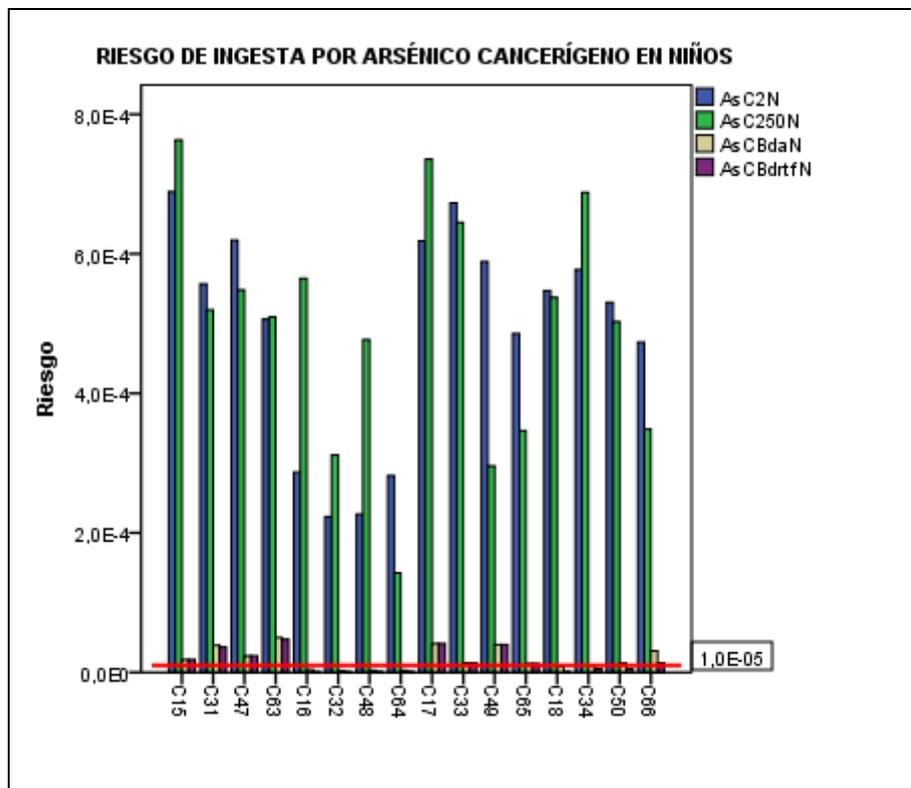


Figura 4. 26.- Riesgo por ingesta de arsénico cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

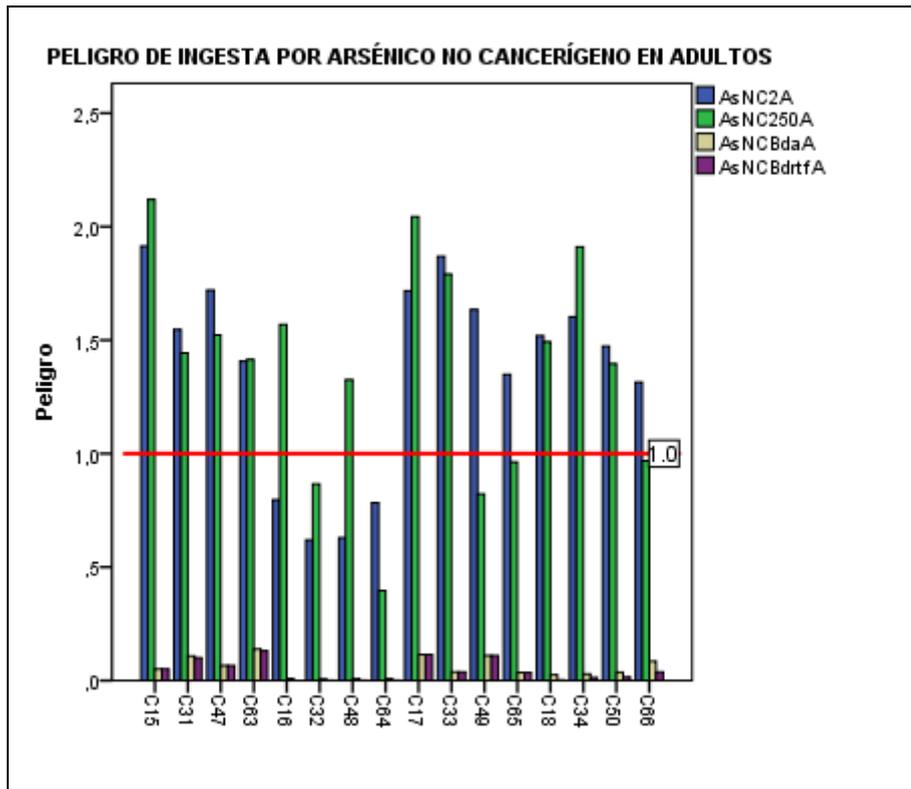


Figura 4. 27.- Peligro por ingesta de arsénico no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

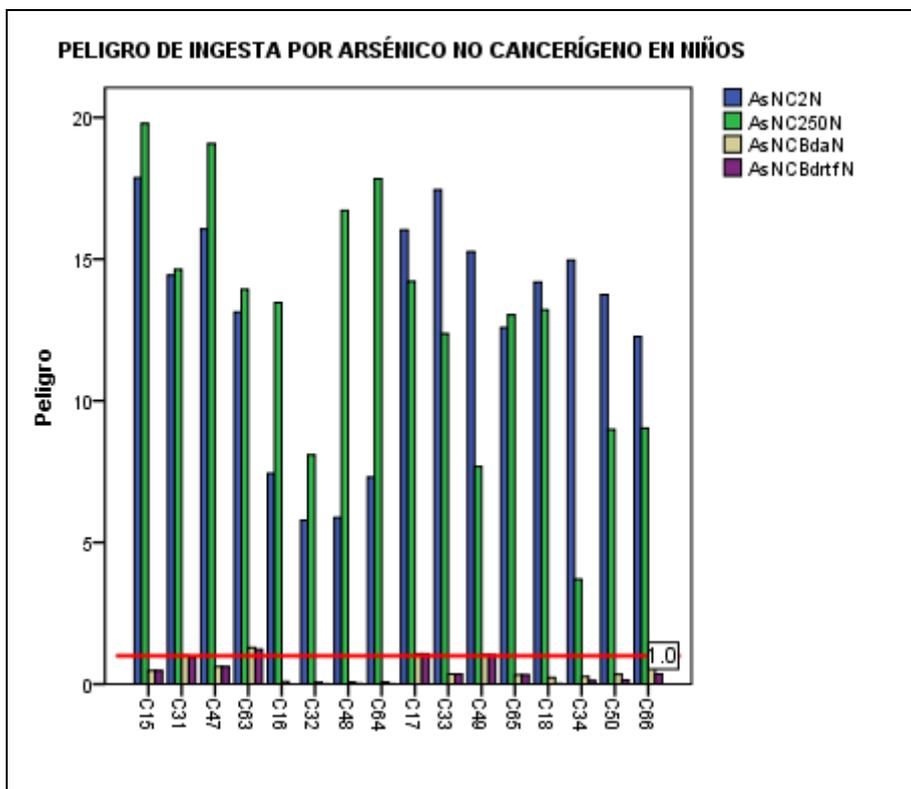


Figura 4. 28.- Peligro por ingesta de arsénico no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

4.4.1.2.- Riesgo/Peligro por ingesta de plomo.

En las figuras 4.29, 4.30, 4.31 y 4.32, se presentan los resultados referentes al riesgo/peligro por ingesta de plomo. En relación a los riesgos cancerígenos por ingesta se observa que es aceptable para todos los suelos, incluso con la mezcla de carbonatos.

Si nos referimos al peligro no cancerígeno, vemos que para niños los suelos B son inaceptables, ya que presentan alta concentración de Pb biodisponible. El resto de suelos (A, C y D) son aceptables.

En cuanto a los tratamientos suelo contaminado-carbonato cálcico, en el caso del peligro no cancerígeno de los suelos B se observa una disminución del riesgo con la carbonatación. Esto puede deberse a que, siendo suelos con granulometría gruesa, con pH básicos y baja conductividad eléctrica, por lo tanto baja cantidad de sales solubles, se produzca una dilución por mezcla de materiales.

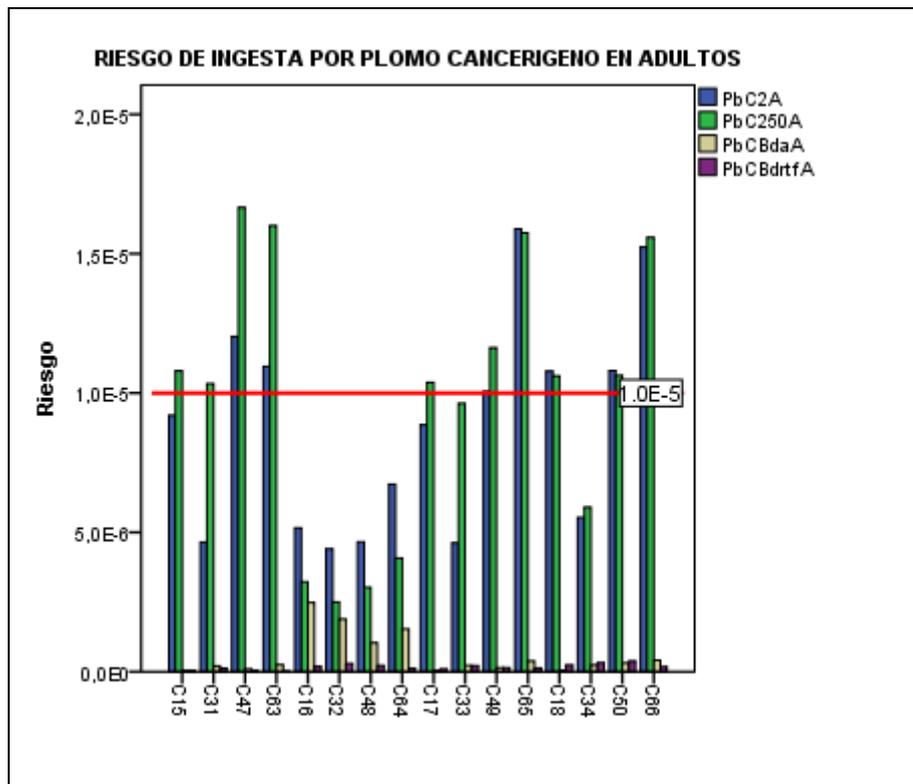


Figura 4. 29.- Riesgo por ingesta de plomo cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

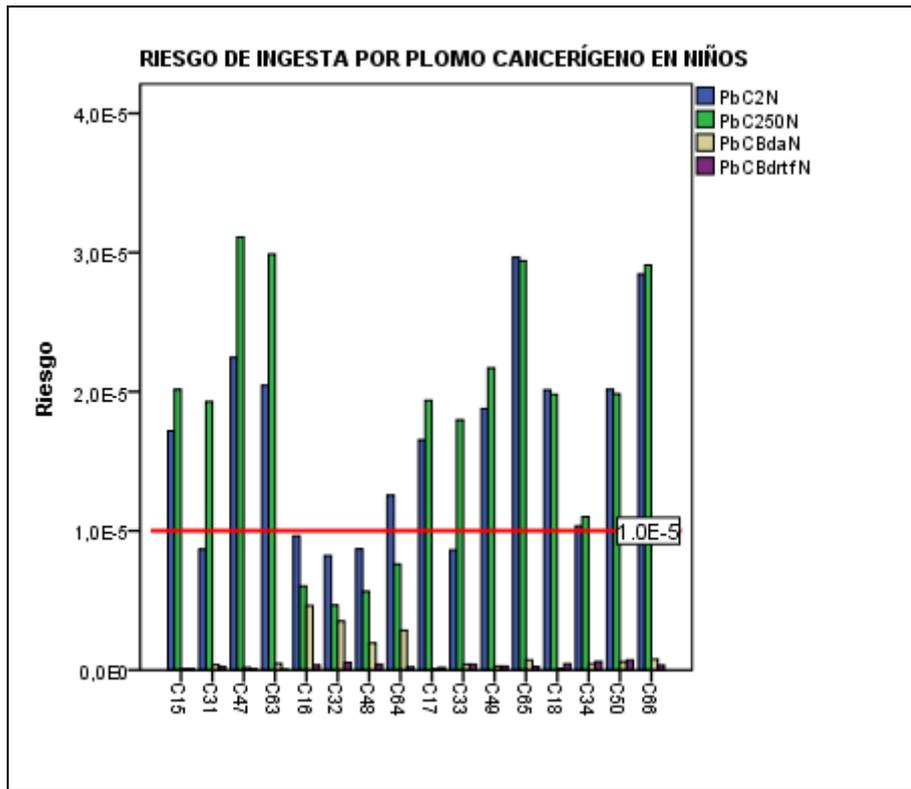


Figura 4. 30.- Riesgo por ingesta de plomo cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

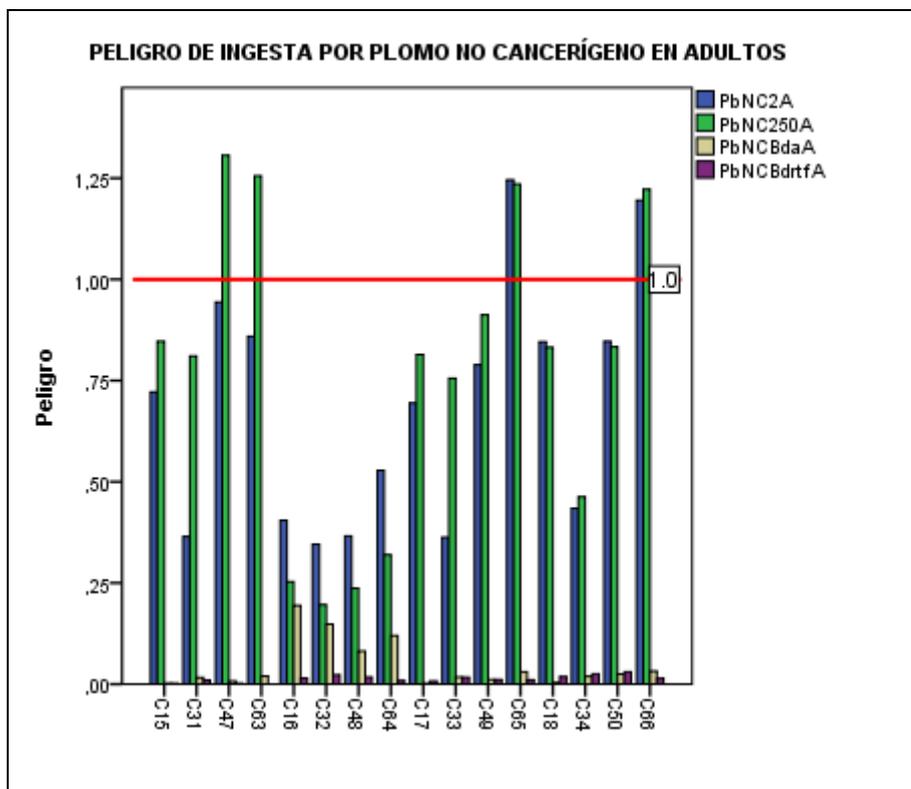


Figura 4. 31.- Peligro por ingesta de plomo no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

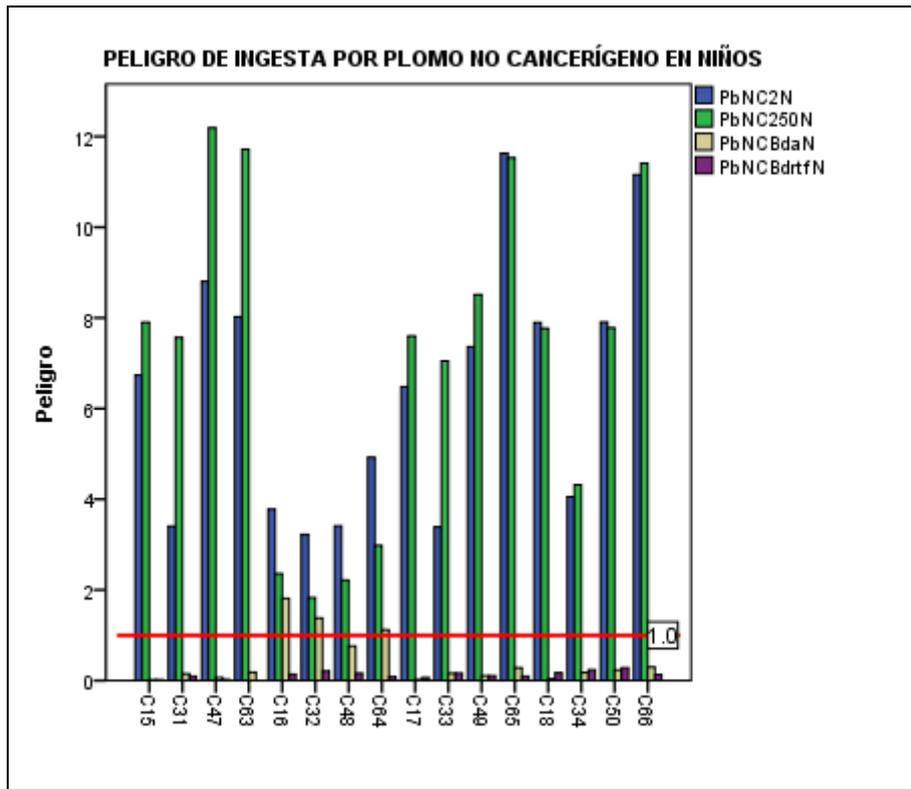


Figura 4. 32.- Peligro por ingesta de plomo no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

4.4.1.3.- Peligro por ingesta de cadmio.

Referido al peligro por ingesta de cadmio no cancerígeno y considerando que las concentraciones de cadmio son bajas en todos los suelos, en las figuras 4.33 y 4.34 se observa que el peligro es aceptable para todos los suelos tanto en niños como en adultos.



Figura 4. 33.- Peligro por ingesta de cadmio no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

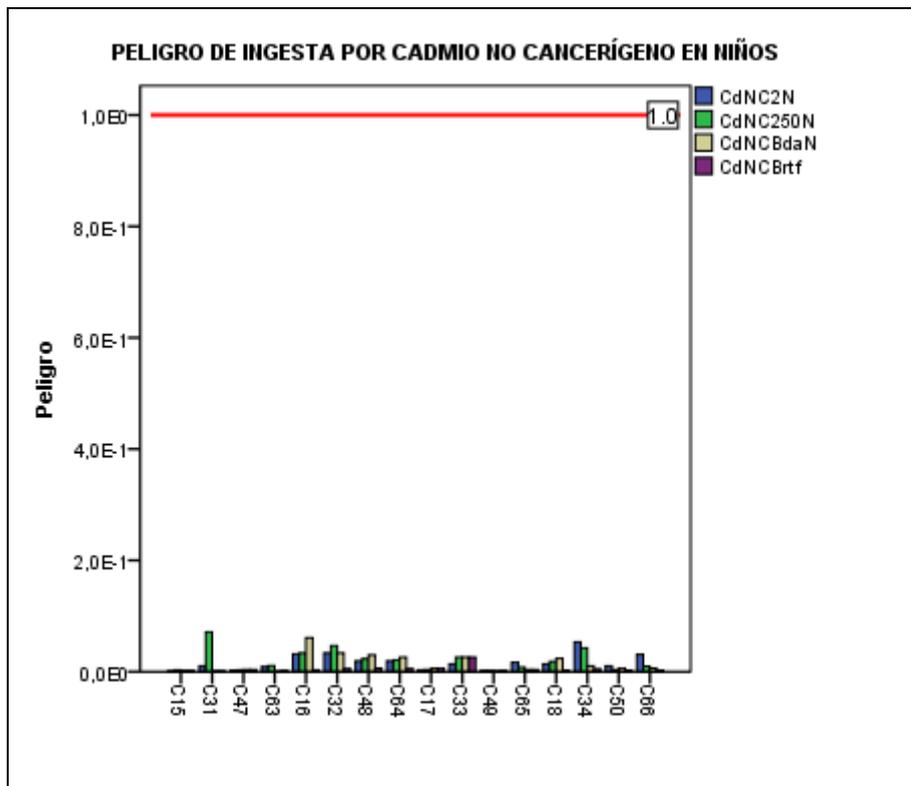


Figura 4. 34.- Peligro por ingesta de cadmio no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.

4.4.1.4.- Peligro por ingesta de cobre.

Al igual que para el Cd, el peligro por ingesta de cobre no cancerígeno (Figuras 4.35 y 4.36) es aceptable, tanto en adultos como en niños.

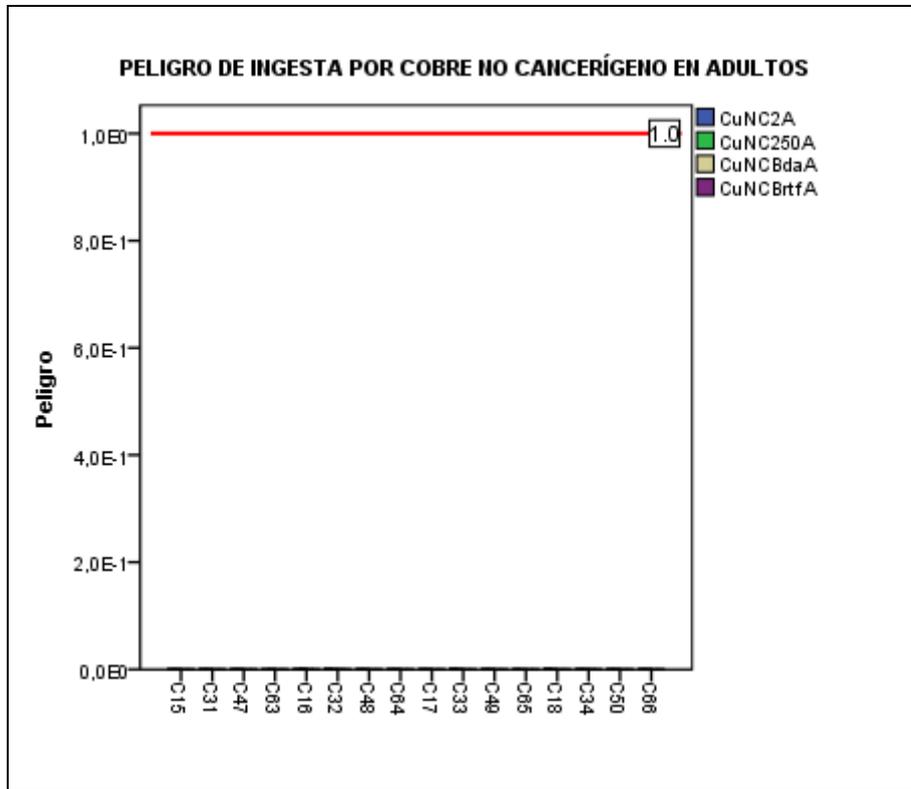


Figura 4. 35.- Peligro por ingesta de cobre no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones

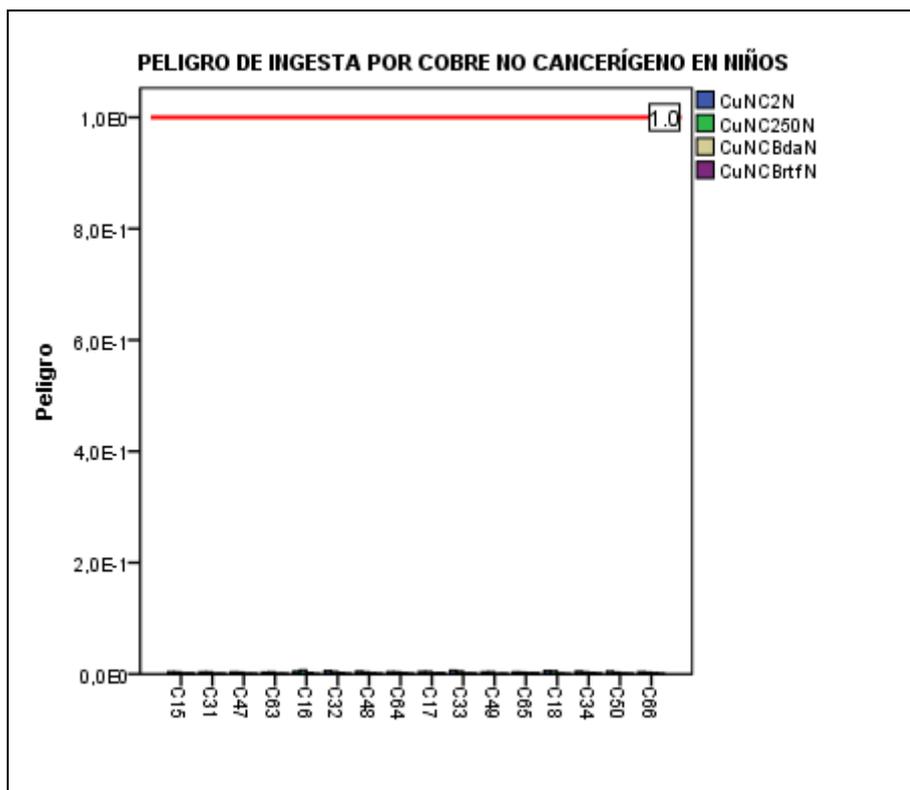


Figura 4. 36.- Peligro por ingesta de cobre no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones

4.4.1.5.- Peligro por ingesta de cinc.

En las figuras 4.37 y 4.38, se presentan los gráficos correspondientes al peligro por ingesta de cinc en adultos y niños, sucesivamente. En ambos casos el riesgo es aceptable para todos los suelos y sus tratamientos.

Podemos destacar que, aunque el riesgo es aceptable, los suelos B son los más elevados, esto se debe a la cantidad de Zn biodisponible en estas muestras. También se observa que al igual que para el plomo no cancerígeno, el peligro disminuye con la carbonatación, por una dilución por mezcla de sólidos.

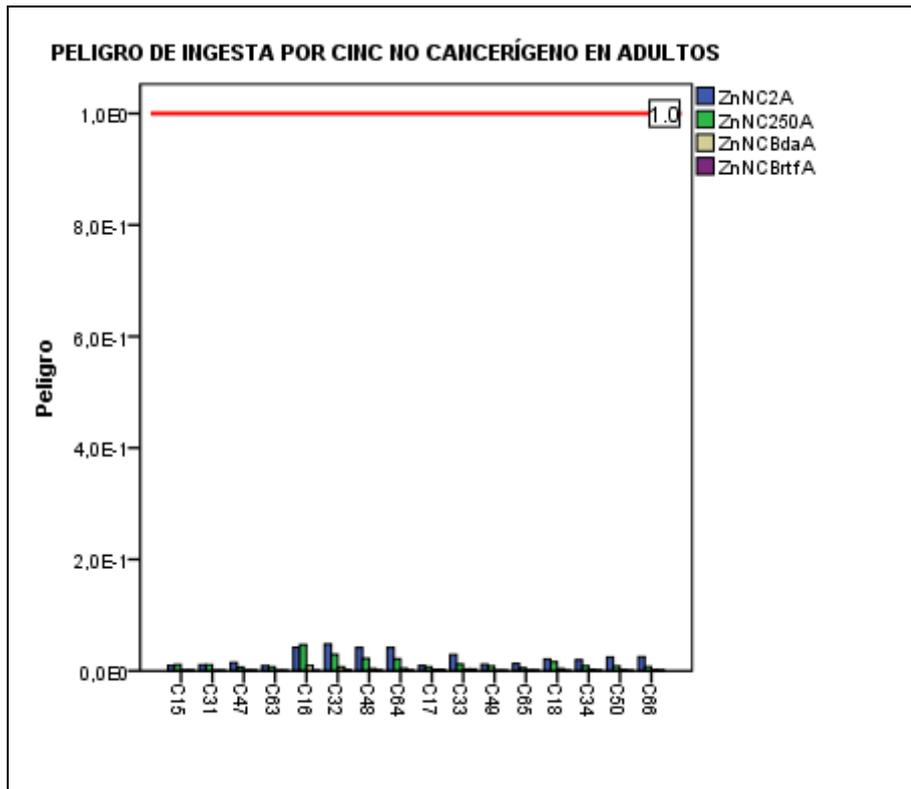


Figura 4. 37.- Peligro por ingesta de cinc no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones

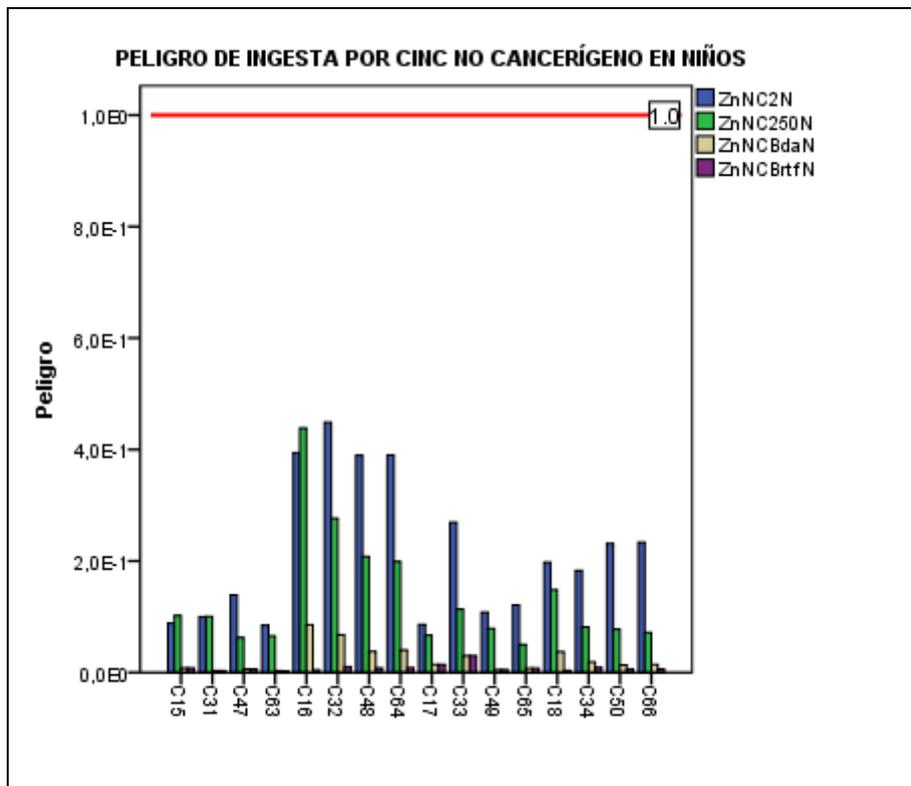


Figura 4. 38.- Peligro por ingesta de cinc no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.

4.4.1.6.-Análisis de componentes principales para el riesgo de ingesta.

Se ha realizado un análisis de componentes principales con el fin de reducir todas estas variables y comprobar la distribución de las muestras en función de las mismas. Aunque la matriz de las muestras estudiadas es muy compleja, mediante esta herramienta estadística tratamos de agrupar las muestras en función de su composición mineralógica, fracción granulométrica y el riesgo/peligro de ingesta de estos suelos, para poder evaluar posteriormente si su comportamiento, en lo que respecta al riesgo/peligro de los EPTs está condicionado por estas variables. Se han obtenido cuatro factores que explican el 83% de la varianza:

Tabla 4. 56.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales

FACTOR	VARIABLES	% VARIANZA
F1	Peligro ZnBda, Peligro CdBda, Siderita, Fracc 250µm-2mm, Peligro de CuBda, -Peligro As, -Riesgo As, -Fracc<5µm, -Fracc 250µm, -Natrojarosita	46.63
F2	pH, Calcita, Riesgo Pb, Peligro Pb, -Hematites, -CE, -Copiapita	16.81
F3	Peligro ZnBrtf, Peligro CdBrtf, Peligro CuBrtf	11.82
F4	Riesgo PbBrtf, Peligro PbBrtf, Pirita, -Goethita	7.82

La Tabla 4.57 representa las puntuaciones de cada uno de los factores sobre cada muestra, que a continuación se representa en la Figura 4.38.

Tabla 4. 57.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras

Muestra	F1	F2	F3	F4
Suelo A C15	-0.18882	-1.66235	0.14832	-1.42568
A + 10% C31	-1.06932	0.33590	-1.20441	-0.01157
A + 20% C47	-0.60030	-0.12761	0.16596	-0.95232
A + 30% C63	-1.15478	0.44275	-0.91932	-2.02407
Suelo B C16	1.93170	0.15784	-0.91056	-0.46761
B + 10% C32	1.44267	0.84462	0.35814	-0.27039
B + 20% C48	1.23222	0.72857	0.12465	-0.64278
B + 30% C64	1.10621	0.73833	0.30092	-0.26028
Suelo C C17	-0.24393	-2.17518	1.51237	-0.18920
C + 10% C33	-0.25048	0.07182	1.99358	0.62061
C + 20% C49	-1.33781	0.31853	-1.09520	0.51031
C + 30% C65	-0.73675	1.17854	1.07948	0.06792
Suelo D C18	0.83697	-1.85051	-1.59442	1.34134
D + 10% C34	-0.13811	0.09616	0.50563	1.28185
D + 20% C50	-0.25069	0.33036	-0.40417	1.46573
D + 30% C66	-0.57878	0.57223	-0.06097	0.95614

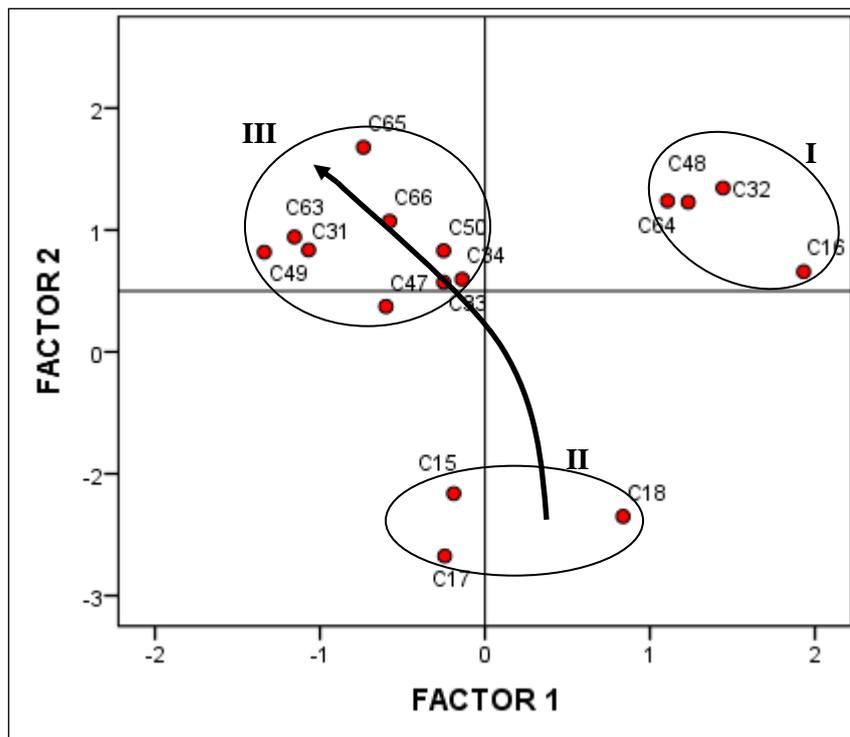


Figura 4. 39.- Representación gráfica de los factores para el riesgo por ingesta oral.

Si analizamos el eje del factor 1 observamos, que cuanto más negativo es el F1 mayores son el riesgo/peligro de As tanto en niños como en adultos. Además está relacionado con materiales de fracción fina muy abundante y natrojarosita como mineral dominante. Por el contrario, cuanto más positivo es el F1 mayor es el peligro de Cd, Cu y Zn tanto en niños como en adultos, y está relacionado con materiales de fracción gruesa y minerales como siderita.

En el factor 2 se representa el riesgo/peligro de Pb tanto en adultos como en niños. Está asociado a un mayor porcentaje de calcita y pH más elevado en su eje positivo. En el eje negativo del F2 predominan minerales solubles como la copiapita y alta conductividad.

En la figura 4.39 se observan las distintas agrupaciones que siguen las muestras en función de las variables predominantes. Distinguimos tres agrupaciones: I) Suelos B, II) Sedimentos originales A, C y D, y III) Muestras carbonatadas. La flecha nos indica un aumento de la contaminación cuando hablamos de riesgo por ingesta.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

Dado que los factores F1 y F2 representan un número elevado de la varianza (64%), para explicar la contaminación de estas muestras se propone un índice global de riesgo/peligro por ingesta de EPTs (IRPG).

Para calcular este índice global, se hace uso de los porcentajes de varianza de la tabla 4.56 y las puntuaciones factoriales dadas en la tabla 4.57, la ecuación a seguir sería:

$$IRPG = \frac{(F1 \times \% \text{varianza } F1) + (F2 \times \% \text{varianza } F2)}{(\% \text{varianza } F1 + \% \text{varianza } F2)} \quad \text{ECUACIÓN 4.1}$$

Tabla 4. 58.- Índice de riesgo peligro global de ingesta.

Muestra		IRPG
Suelo A	C15	-0.58
A + 10%	C31	-0.70
A + 20%	C47	-0.48
A + 30%	C63	-0.73
Suelo B	C16	1.46
B + 10%	C32	1.28
B + 20%	C48	1.10
B + 30%	C64	1.01
Suelo C	C17	-0.76
C + 10%	C33	-0.17
C + 20%	C49	-0.90
C + 30%	C65	-0.23
Suelo D	C18	0.12
D + 10%	C34	-0.08
D + 20%	C50	-0.10
D + 30%	C66	-0.27

La interpretación que hacemos es la siguiente, hemos tenido en cuenta que en el factor F2 negativo no hay representado ningún riesgo/peligro, por lo tanto:

Cuanto más negativo o menos positivo sea IRPG tanto mayor será el riesgo/peligro de ingesta por As. Va asociado a Tecnosoles con pHs básicos donde predominan las fracciones finas, con natrojarosita procedente del material contaminado y con alta concentración de calcita procedente del filler calizo. Son las muestras que se encuentran en el segundo cuadrante. También estos valores negativos pueden ir asociados a suelos de mina con pHs muy ácidos, sales solubles como la copiapita y natrojarosita, corresponde con las muestras del tercer cuadrante y presentan riesgo/peligro por ingesta de As.

Cuanto más positivo sea IRPG mayor será el peligro por Cu, Cd y Zn. Esto va asociado a fracciones gruesas con minerales como siderita y magnetita. Cuando se

añade el carbonato cálcico, aumenta el pH, aumenta la calcita y también aumenta el riesgo/peligro por Pb. Son las muestras situadas en el primer cuadrante. Si el índice IRPG es menos positivo es posible que contenga altas concentraciones de sales solubles como la copiapita y pH muy ácidos, serán las muestras del cuarto cuadrante.

Modelo de contaminación riesgo/peligro por ingesta de EPTs

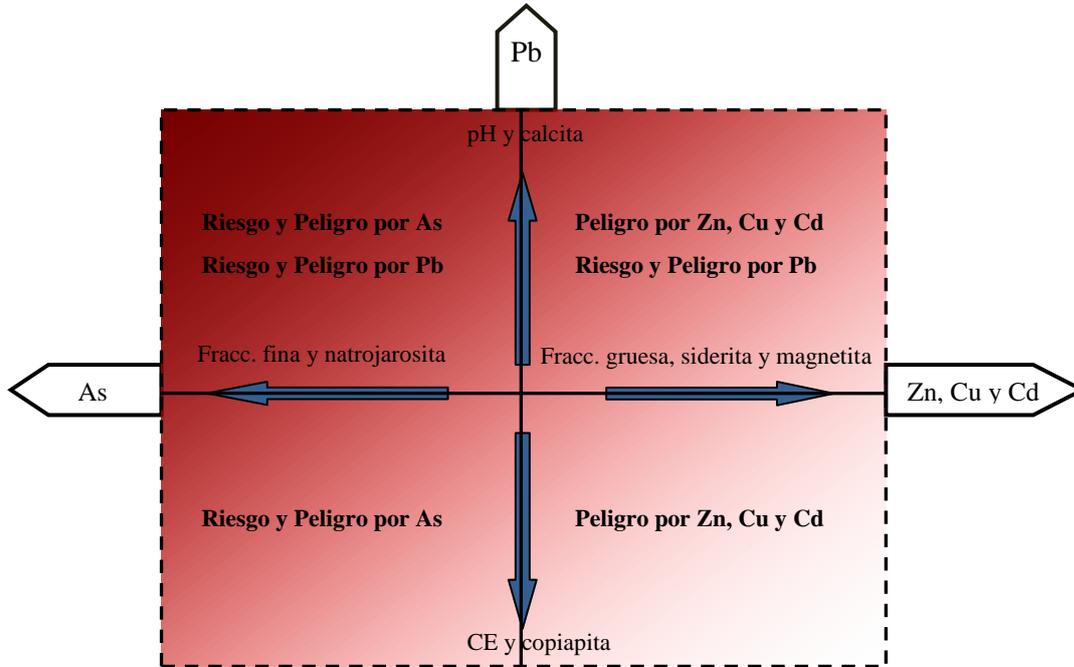


Figura 4. 40.- Modelo de contaminación riesgo/peligro por ingesta de EPTs.

4.4.2.- Caracterización del riesgo por inhalación.

Los resultados obtenidos tras aplicar las ecuaciones del riesgo dadas en la metodológica (apartado 3.4.1.4), considerando la fracción menor de 250 micras como aquella con el mayor tamaño de partícula que puede adherirse a la piel, y una fracción inhalable para cada tipo de suelo, se muestran a continuación.

4.4.2.1.- Riesgo por inhalación de arsénico y cadmio cancerígenos, para adultos y niños.

En la figura 4.41, se presentan los datos del riesgo por inhalación de contaminantes cancerígenos (As y Cd). En ambos casos tanto para adultos como niños, el riesgo es aceptable.

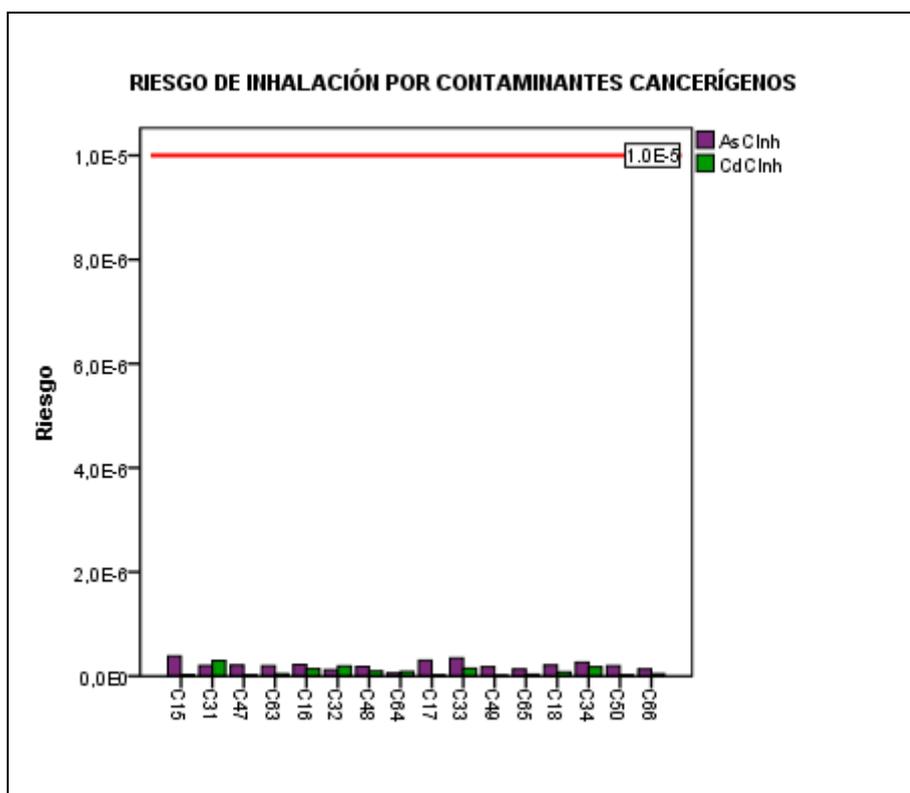


Figura 4. 41.- Riesgo de inhalación por As y Cd cancerígenos, tanto en niños como en adultos.

4.4.2.2.- Riesgo por inhalación de arsénico, plomo y cadmio no cancerígenos, para adultos y niños.

En cuanto a los riesgos por inhalación de partículas en suspensión y debido a que el 50% de los contenedores tienen un diámetro aerodinámico de partícula igual o superior a 100 μm (lo que provoca una rápida sedimentación) podemos decir, que tras aplicar las ecuaciones correspondientes el riesgo/peligro es aceptable en todos los casos (Figura 4.42).

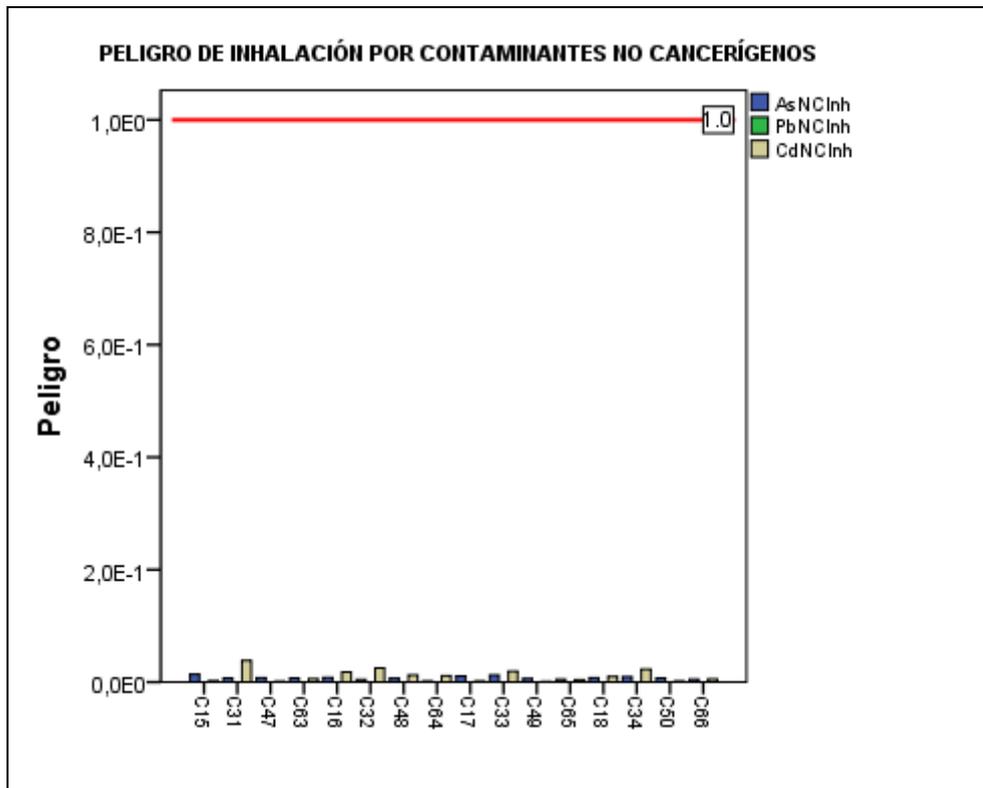


Figura 4. 42.- Riesgo de inhalación por As, Pb y Cd no cancerígenos, tanto en niños como en adultos.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

4.4.2.3.-Análisis de componentes principales para el riesgo de inhalación.

Se han obtenido cuatro factores que explican el 79% de la varianza:

Tabla 4. 59.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales

FACTOR	VARIABLES	% VARIANZA
F1	Natrojarosita, Yeso, -Siderita, Riesgo AsInh, Peligro AsInh, CE	31.50
F2	Riesgo CdInh, Peligro CdInh	22.08
F3	Fracc<5µm, -Hematites, Calcita, -Magnetita, pH	14.82
F4	Cuarzo, Moscovita, Goethita, -Pirita, -Riesgo Pb Inh	10.67

La Tabla 4.60 representa las puntuaciones de cada uno de los factores sobre cada muestra, que están representadas en las figura 4.42.

Tabla 4. 60.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras

Muestra	F1	F2	F3	F4
Suelo A C15	1.19125	-1.25687	-0.48735	0.67899
A + 10% C31	0.62194	1.29425	1.37562	-0.08156
A + 20% C47	0.16637	-1.06550	0.62879	0.22144
A + 30% C63	0.28702	0.02859	1.47804	0.97861
Suelo B C16	0.04351	0.77291	-1.37124	1.39879
B + 10% C32	-1.15560	0.94492	-0.85431	1.11768
B + 20% C48	-0.24836	0.41304	-0.28738	2.02550
B + 30% C64	-2.57024	0.21675	-0.82474	-1.14289
Suelo C C17	1.09809	-1.38500	-1.63027	-0.45318
C + 10% C33	0.80420	0.80994	0.51545	-0.70295
C + 20% C49	-0.65103	-1.84145	0.85643	0.08460
C + 30% C65	-0.87921	-0.49208	1.05734	-0.29707
Suelo D C18	0.80986	0.43988	-1.35002	-1.48228
D + 10% C34	0.99686	1.52215	0.30199	-0.77396
D + 20% C50	0.09446	-0.42757	0.13211	-0.58007
D + 30% C63	-0.60911	0.02604	0.45953	-0.99165

El factor 1 lo podemos llamar el factor riesgo de arsénico, ya que discrimina las muestras según está variable, contiene además la natrojarosita en el eje positivo junto con la conductividad eléctrica y en su eje negativo encontramos la siderita. El Factor 2 es el factor riesgo de cadmio.

Si observamos la figura 4.42 (A) observamos como el primer cuadrante contiene la mayoría de contenedores que llevan un 10% de carbonato cálcico lo que nos indica que estas muestras son las que mayor riesgo y peligro de inhalación de arsénico y cadmio presentan.

La figura 4.43 (B) representa el F1 vs F3. El Factor 3 sería el factor textura, en el observamos claramente la tendencia que tienen todas las muestras originales cuando se

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

carbonatan siguiendo la dirección que muestra la flecha representativa. Las muestras de sedimento B con una fracción de tamaño arenoso junto con los sedimentos originales A, C y D, son los que mayor granulometría tienen y se encuentran en los cuadrantes 3 y 4, mientras que el resto de contenedores que poseen la textura más fina se encuentran en los cuadrantes 1 y 2.

El peligro de plomo aumenta con el contenido en pirita y con respecto a la granulometría, aumenta el riesgo de arsénico con el contenido de natrojarosita y no para todos los suelos.

Los suelos que contienen siderita presentan menor riesgo de As.

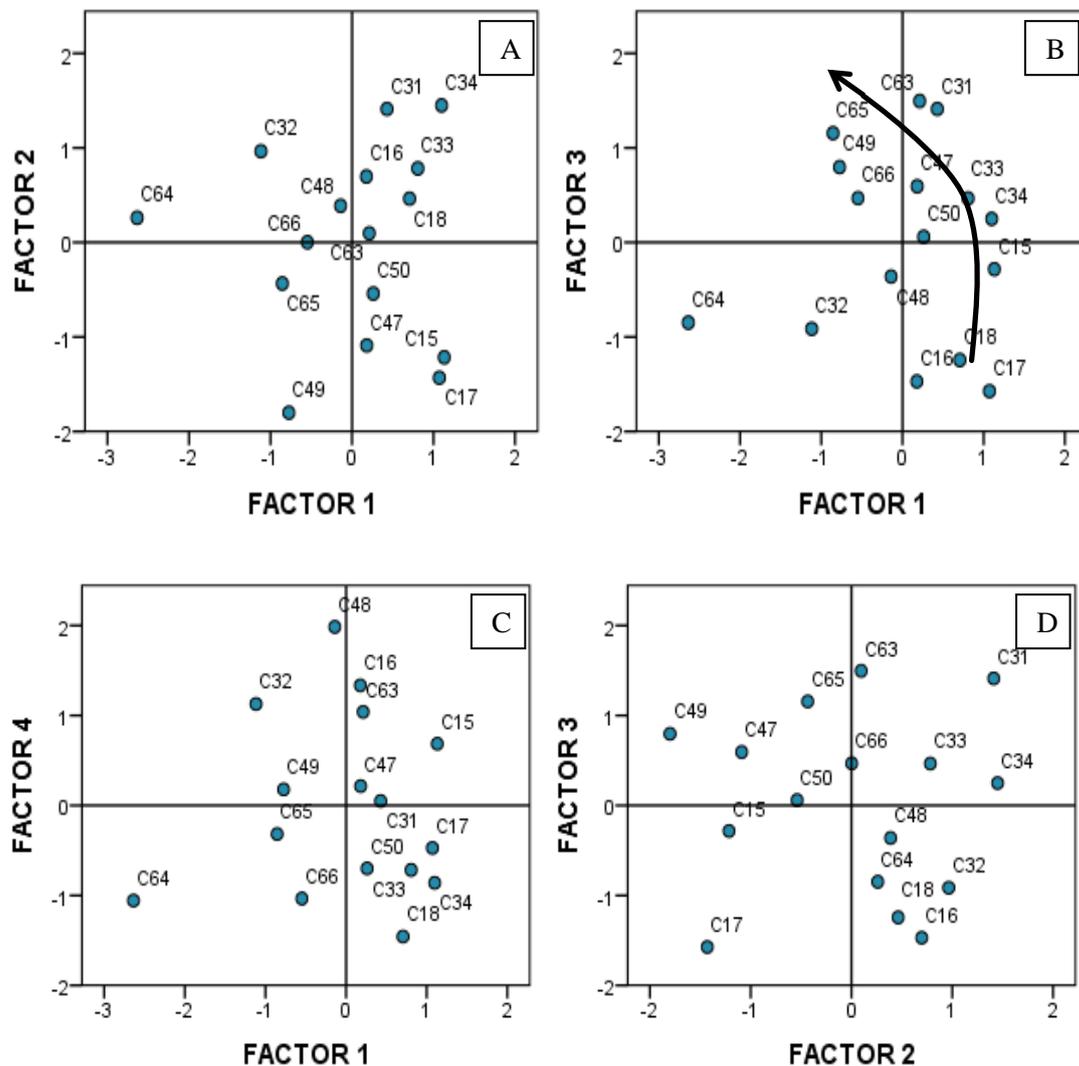


Figura 4. 43.- Representaciones gráficas de los factores para el riesgo por inhalación

4.4.3.- Caracterización del riesgo por contacto dérmico.

Los resultados obtenidos para el riesgo/peligro por contacto dérmico con los contaminantes cancerígenos y no cancerígenos, teniendo en cuenta los efectos sistémicos que estos pueden provocar en la salud de las personas, se presentan en las figuras 4.44 y 4.45.

En ambos casos, el riesgo por contacto dérmico es inaceptable para los suelos originales A, C y D, ya que estos son los únicos suelos que presentan metales solubles. Por lo tanto, cuando mezclamos con los carbonatos el riesgo pasa a ser aceptable, tanto en niños como adultos.

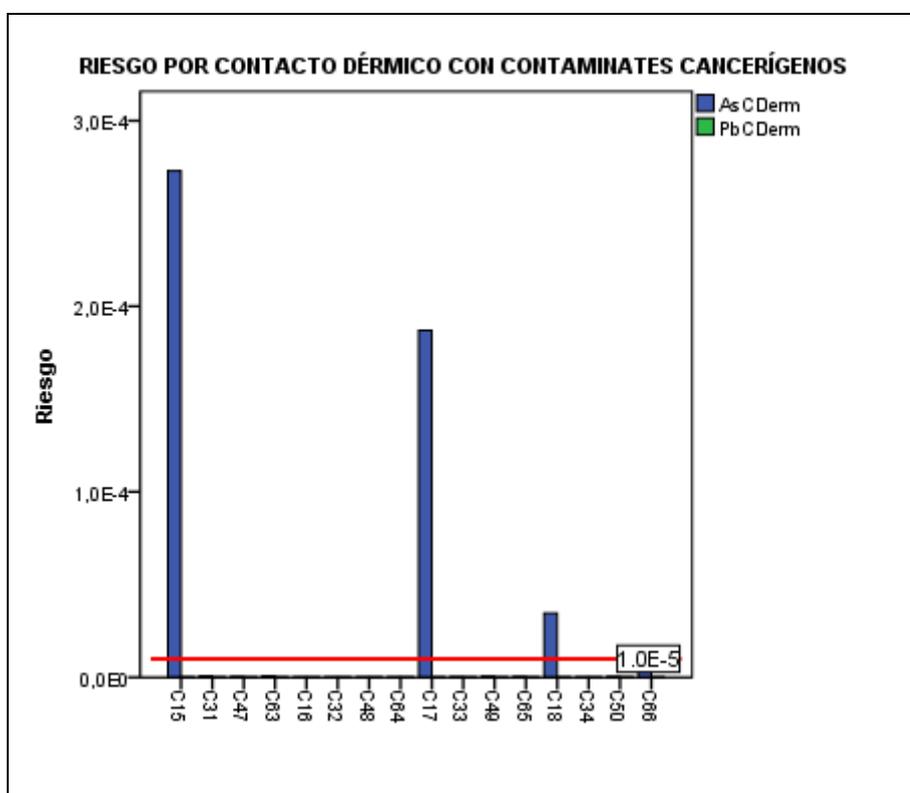


Figura 4. 44.- Riesgo por contacto dérmico con contaminantes cancerígenos, para niños y adultos.

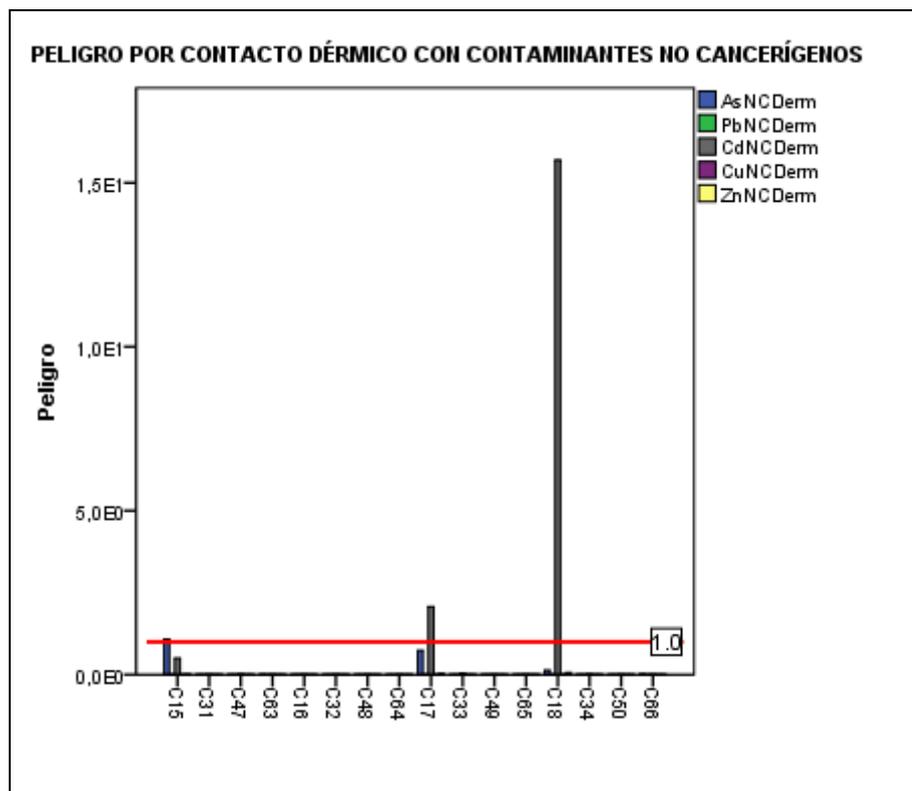


Figura 4. 45.- Peligro por contacto dérmico con contaminantes no cancerígenos, para niños y adultos.

4.4.3.6.-Análisis de componentes principales para el riesgo dérmico teniendo en cuenta sus efectos sistémicos.

Se ha llevado a cabo un análisis de componentes principales con el fin de reducir en número de variables que están implicadas en esta matriz (análisis mineralógico, análisis general, tamaños de partícula y riesgo/peligro dérmico cancerígeno/no cancerígeno).

Se han obtenido cuatro factores que explican el 78.70% de la varianza:

Tabla 4. 61.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales

FACTOR	VARIABLES	% VARIANZA
F1	Hematites, -Calcita, Copiapita, -pH, CE Riesgo AsDerm, Peligro AsDerm, Riesgo PbDerm, Peligro PbDerm, Peligro CdDerm, Peligro CuDerm, Peligro ZnDerm	52.01
F2	Fracc <5µm, Fracc <250µm, Natrojarosita, -Siderita	18.26
F3	-Cuarzo, -Moscovita, -Goethita, Pirita	8.43

La Tabla 4.62 representa las puntuaciones de cada uno de los factores sobre cada muestra, y se representan en la figura 4.45.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

Tabla 4. 62.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras

Muestra	F1	F2	F3
Suelo A C15	1.87612	0.28555	-1.32547
A + 10% C31	-0.14717	1.18449	-0.98680
A + 20% C47	-0.27104	0.57757	-0.42900
A + 30% C63	-0.26305	1.28719	-0.99245
Suelo B C16	-0.40931	-1.80542	-0.98544
B + 10% C32	-0.71431	-1.50963	-0.43208
B + 20% C48	-0.55284	-1.11438	-1.51253
B + 30% C64	-0.88304	-1.17919	0.83872
Suelo C C17	1.84812	-0.03919	-0.06589
C + 10% C33	-0.27732	0.41562	0.63499
C + 20% C49	-0.28006	1.14845	-0.19927
C + 30% C65	-0.66322	0.78970	0.54877
Suelo D C18	2.19555	-0.88571	1.55484
D + 10% C34	-0.51772	0.02001	1.21573
D + 20% C50	-0.54453	0.17565	1.18300
D + 30% C63	-0.39618	0.64929	0.95286

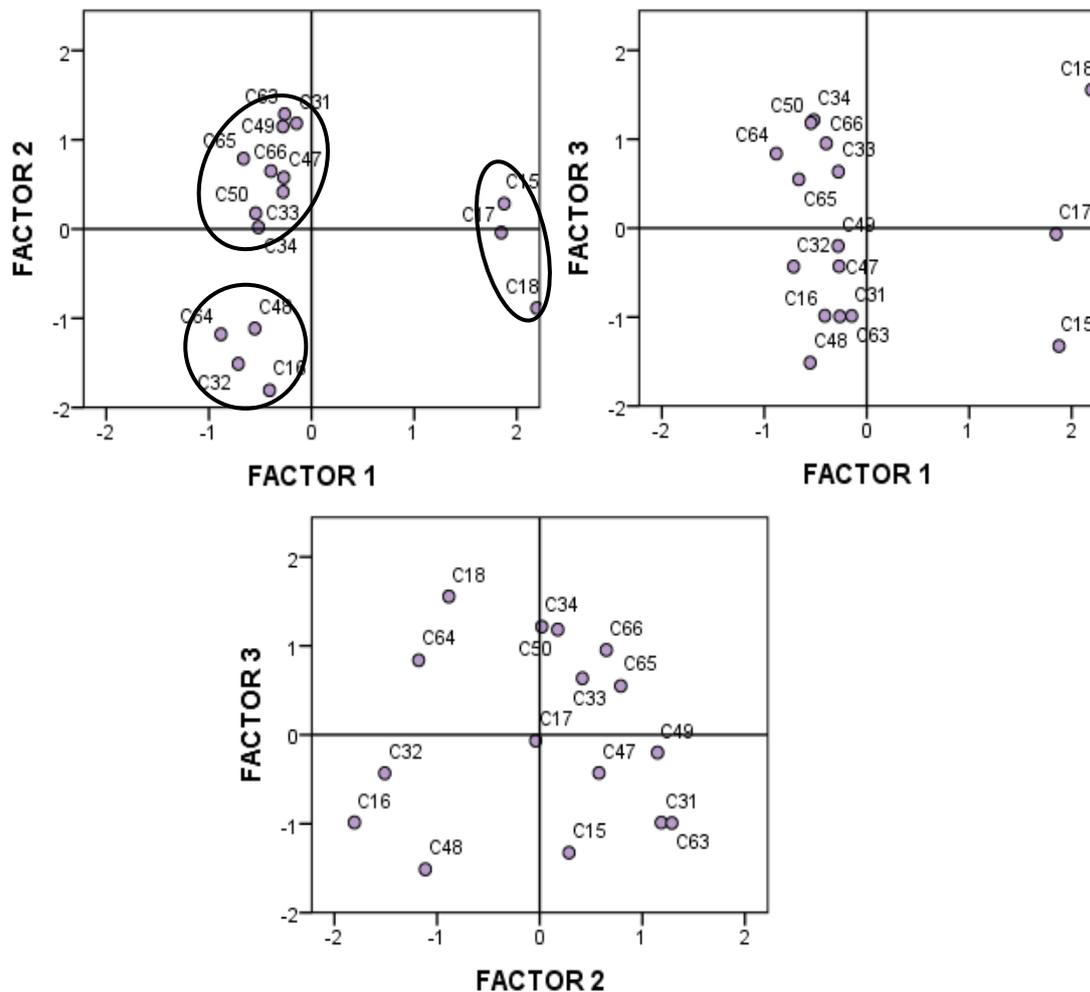


Figura 4. 46.- Representación gráfica de los factores representativos del riesgo dérmico.

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

Como podemos ver en la tabla 4.61 el F1 sería el factor determinante del riesgo/peligro para cada una de los elementos por contacto dérmico, este factor nos representa el 50 % de la varianza resultante. El F2 sería el factor tamaño granulométrico.

En la figura 4.46 hemos señalado con círculos las tres agrupaciones en las que se distribuyen los 16 tipos de suelos. Entre el primer y cuarto cuadrante se encuentran los contenedores más contaminados con metales solubles como son C15, C17 y C18. Estos contenedores están bastante unidos al F1 positivo lo que nos indica, alto riesgo cancerígeno y peligro no cancerígeno para todos los elementos estudiados. En el segundo cuadrante se encuentran el resto de mezclas a excepción de los suelos B que se agrupan en el tercer cuadrante. En ambos casos las muestras se discriminan en función del tamaño de partícula y la cantidad de calcita. Podemos decir que las únicas muestras que podrían presentar riesgo/peligro por contacto dérmico serían los sedimentos originales A, C y D.

4.4.4.- Riesgo /Peligro estimado de exposición por vía dérmica (Dde).

Según la estimación realizada en función de los factores anteriormente descritos podemos observar (Tabla 4.64), que si tenemos en cuenta cada uno de ellos, el riesgo/peligro local, es mayor que el riesgo/peligro sistémico calculado aplicando las ecuaciones recomendadas por la EPA.

Cabe destacar que la metodología de la EPA como ya comentamos en el capítulo 1 referido a riesgo por contacto dérmico, está basada en riesgos sistémicos (en el interior del cuerpo) y las estimaciones hay que utilizadas, son referidas al riesgos/peligro de causar daños locales (en el punto de contacto). De este modo no solo los contenedores con alta cantidad de metales solubles son los que presentarían riesgos sino que también aquellos suelos con un pH bajo, tamaño de partícula <100µm y gran adherencia serían necesarios de evaluar.

Tabla 4. 63.- Puntuación final para la estimación de la dosis de exposición dérmica.

Dde	Dosis estimada
<2	ACCEPTABLE
>2	INACCEPTABLE

Tabla 4. 64.- Dosis de exposición por vía dérmica (Dde)

Muestra		Dde
Suelo A	C15	3.90
A + 10%	C31	2.53
A + 20%	C47	2.03
A + 30%	C63	2.03
Suelo B	C16	1.15
B + 10%	C32	1.00
B + 20%	C48	1.00
B + 30%	C64	1.00
Suelo C	C17	3.85
C + 10%	C33	2.61
C + 20%	C49	2.20
C + 30%	C65	1.87
Suelo D	C18	2.27
D + 10%	C34	1.43
D + 20%	C50	1.47
D + 30%	C66	1.50

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

Los resultados obtenidos muestran un riesgo inaceptable para la salud de las personas en relación con los suelos originales A, C y D.

Si tenemos en cuenta el tratamiento, los suelos A y los suelos C siguen siendo inaceptables aun cuando los mezclamos con carbonatos. No pasa lo mismo con el suelo D, ya que el riesgo/peligro pasa a ser aceptable con la carbonatación.

En general podemos decir que los suelos con pHs más ácidos, granulometría más fina, mayor adherencia y minerales más solubles serían los que mayor riesgo/peligro presentan.

4.4.5.- Riesgo/Peligro acumulado global.

Se ha calculado/estimada el riesgo/peligro global para todos los contaminantes y los tres vías de exposición, tanto para adultos como niños de cada uno de los suelos originales y tratados. En los gráficos siguientes se presenta un comparativo riesgo-tratamiento. Hay que tener en cuenta que todos los contenedores se han sometidos a las mismas condiciones de humedad y temperatura durante 2 años.

4.4.5.1.- Riesgo global cancerígeno para adultos.

En la figura 4.47 se representan los gráficos correspondientes al riesgo global cancerígeno y el parcial para las tres vías de exposición a adultos, para cada tipo de suelo. En general se observa que los riesgos por inhalación y dérmicos son aceptables para la salud en todos los casos, pero el riesgo por ingesta no tiene el mismo comportamiento, siendo variable en función del tipo de material contaminado (A, B, C y D) y del tratamiento (+10%, +20% y +30% de carbonato cálcico).

Podemos decir que los suelos originales que presentan mayor riesgo cancerígeno son el suelo C seguido del A, mientras que los suelos B y D son muy similares y no tienen riesgo cancerígeno global. En dichos suelos la vía de exposición con mayor riesgo es la de ingesta oral, que sigue el mismo comportamiento que el riesgo global. En cuanto al riesgo por inhalación, es muy similar en todos los suelos. El riesgo dérmico es mayor que el de inhalación, menos en el suelo D que es similar y mucho menor en el suelo B.

Con respecto a la relación riesgo-tratamiento, en el suelo A hay una ligera tendencia a aumentar con el aumento en porcentaje de carbonatos.

El riesgo cancerígeno en el suelo A y D, tienen tendencia a aumentar a medida que aumenta el porcentaje en carbonatos, mientras que los suelos C disminuyen ligeramente y B disminuyen ligeramente.

De forma global podemos decir, que los suelos originales con granulometría más fina, pHs más ácidos, CE más altas (mayor cantidad de sales solubles) mayor cantidad de As biodisponible y natrojarosita como componente mineralógico

Capítulo 4.- Resultados y Discusión.: Caracterización del Riesgo

mayoritario junto con la copiapita como mineral soluble sería los que mayor riesgo cancerígeno presentan.

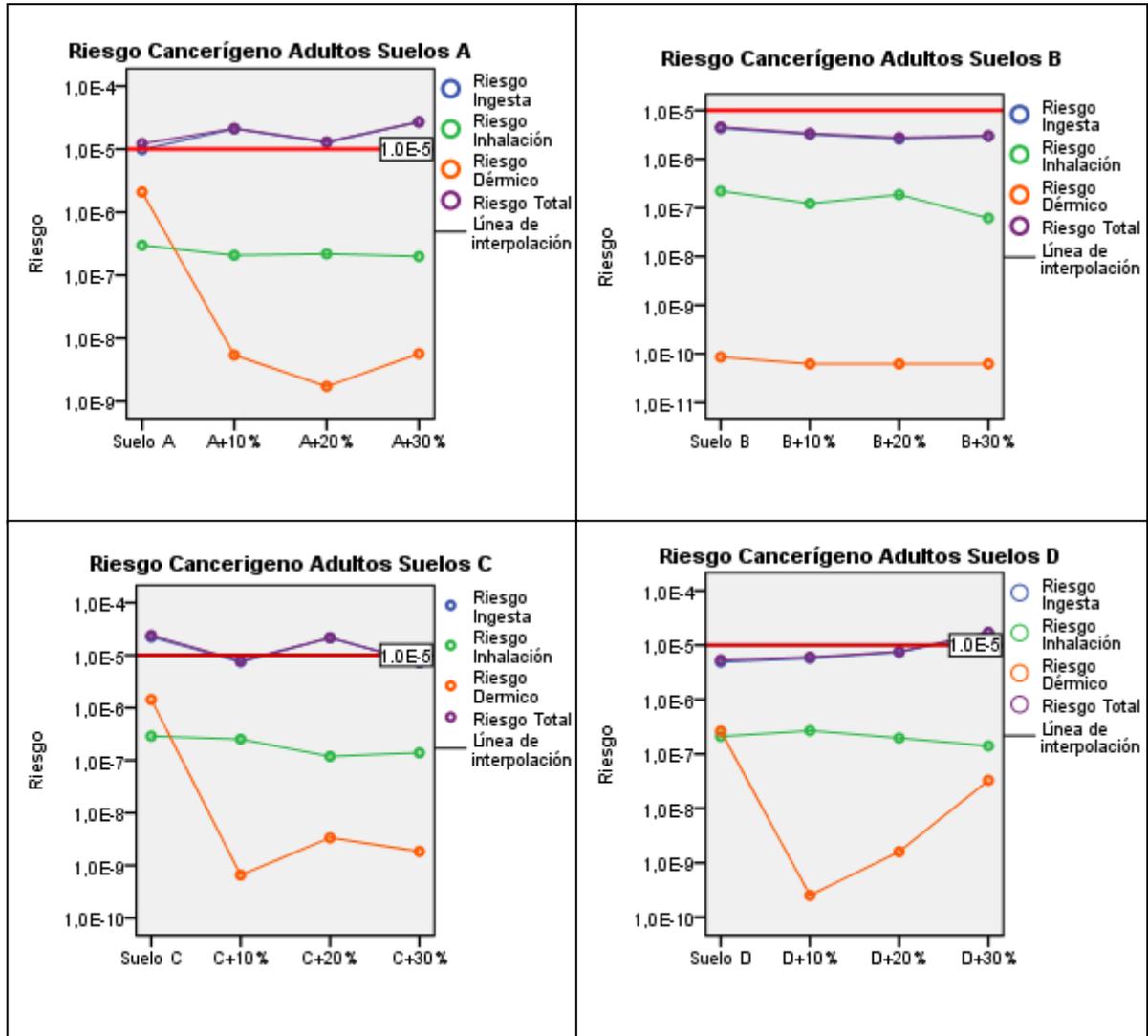


Figura 4. 47.- Representación gráfica de la suma del riesgo cancerígeno en adultos para cada tipo de suelos.

4.4.5.2.- Riesgo global cancerígeno para niños.

En cuanto al riesgo global cancerígeno en niños (Figura 4.48), observamos que con respecto a la figura anterior (Figura 4.47), presenta valores más altos en niños que en adultos, ya que los niños son más sensibles, pero el efecto del tratamiento es el mismo que en adultos.

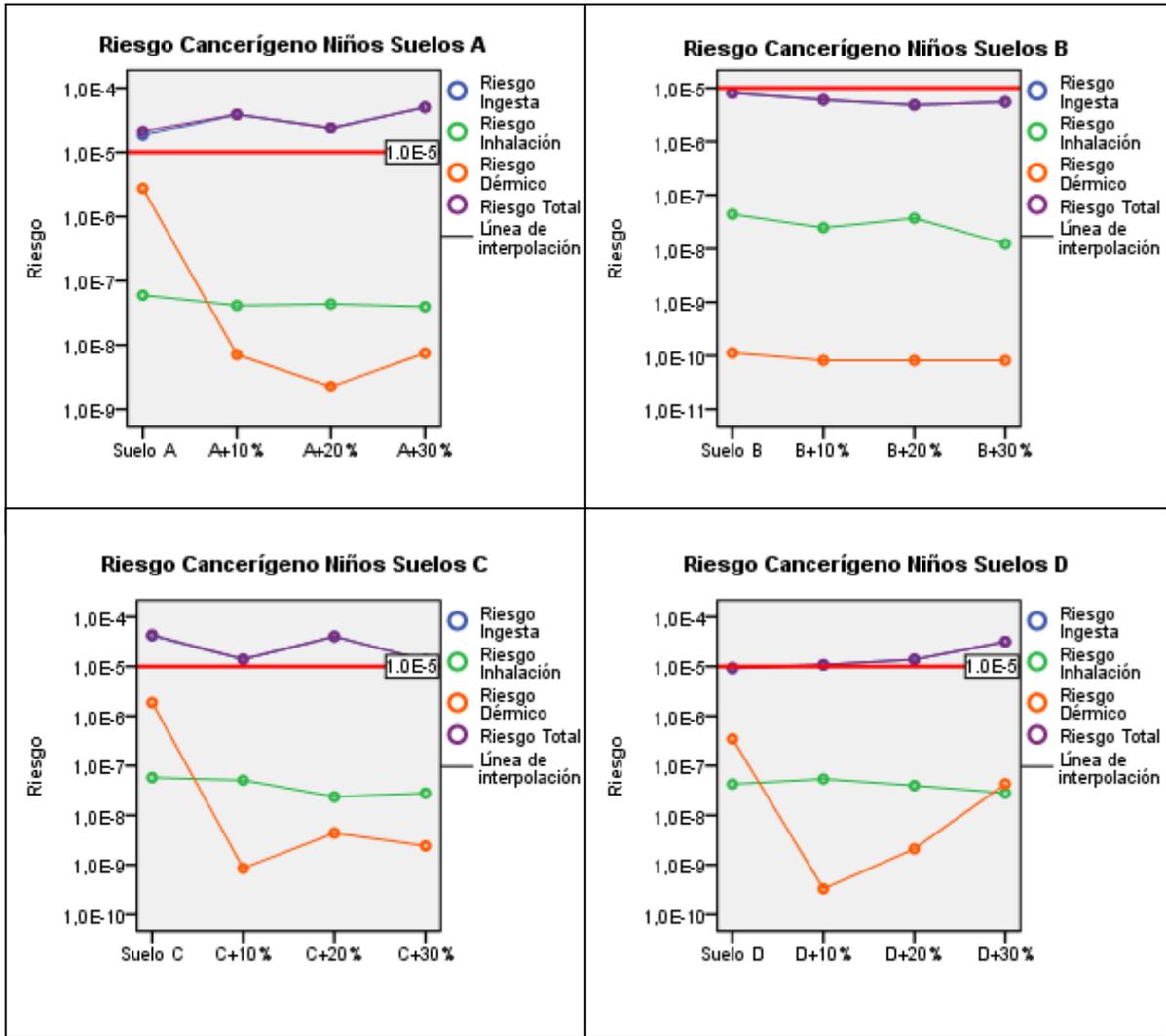


Figura 4. 48.- Representación gráfica de la suma del riesgo cancerígeno en niños para cada tipo de suelos.

4.4.5.3.- Peligro global no cancerígeno para adultos.

En cuanto al peligro no cancerígeno global en adultos, como se observa en la figura 4.49, no existe peligro ni parcial ni global. Se observa que en este caso, el suelo B original sería el que tiene los valores más altos (con respecto a la vía ingesta), seguido del suelo D.

Esto nos refleja que las muestras originales de granulometría más gruesa, con pH más básicos, CE más bajas (menor contenido en sales solubles), siderita como componente mineralógico mayoritario y con con altos valores de Zn y Pb biodisponible, para un uso residencial, son las que podrían tener más peligro.

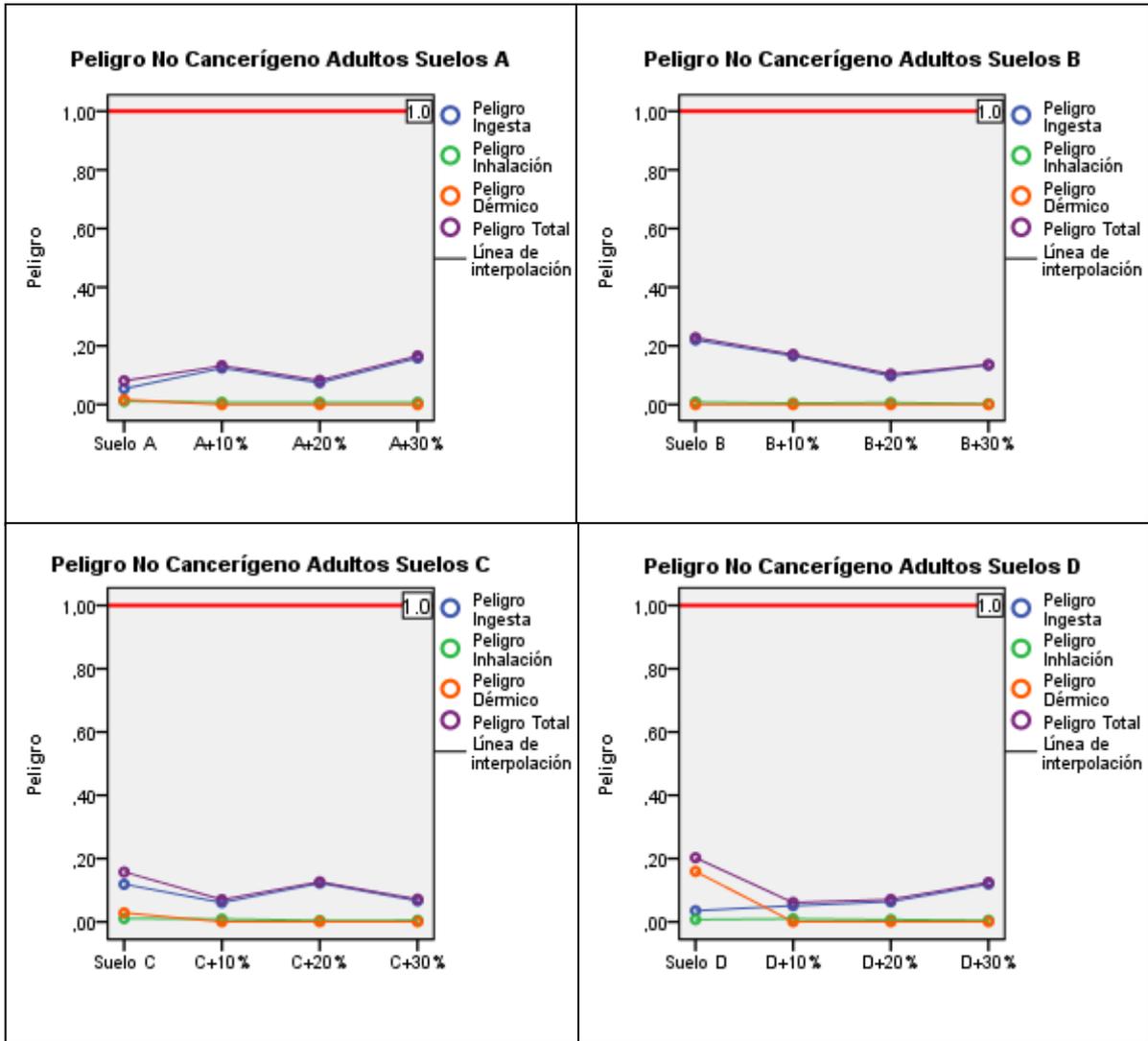


Figura 4. 49.- Representación gráfica de la suma del peligro no cancerígeno en adultos para cada tipo de suelos.

4.4.5.4.- Peligro global no cancerígeno para niños.

Si nos referimos al peligro global no cancerígeno en niños (Figura 4.50), el comportamiento es similar al de adultos, pero con unos valores más altos que hacen que se supere el valor límite de aceptación. Es de notar el cambio de escala referido a los suelos B.

Respecto a la relación peligro-tratamiento, en el suelo A se observa un ligero aumento a medida que adicionamos los carbonatos, el suelo B tiene una pendiente negativa muy pronunciada los suelos C y D disminuyen también pero más ligeramente.

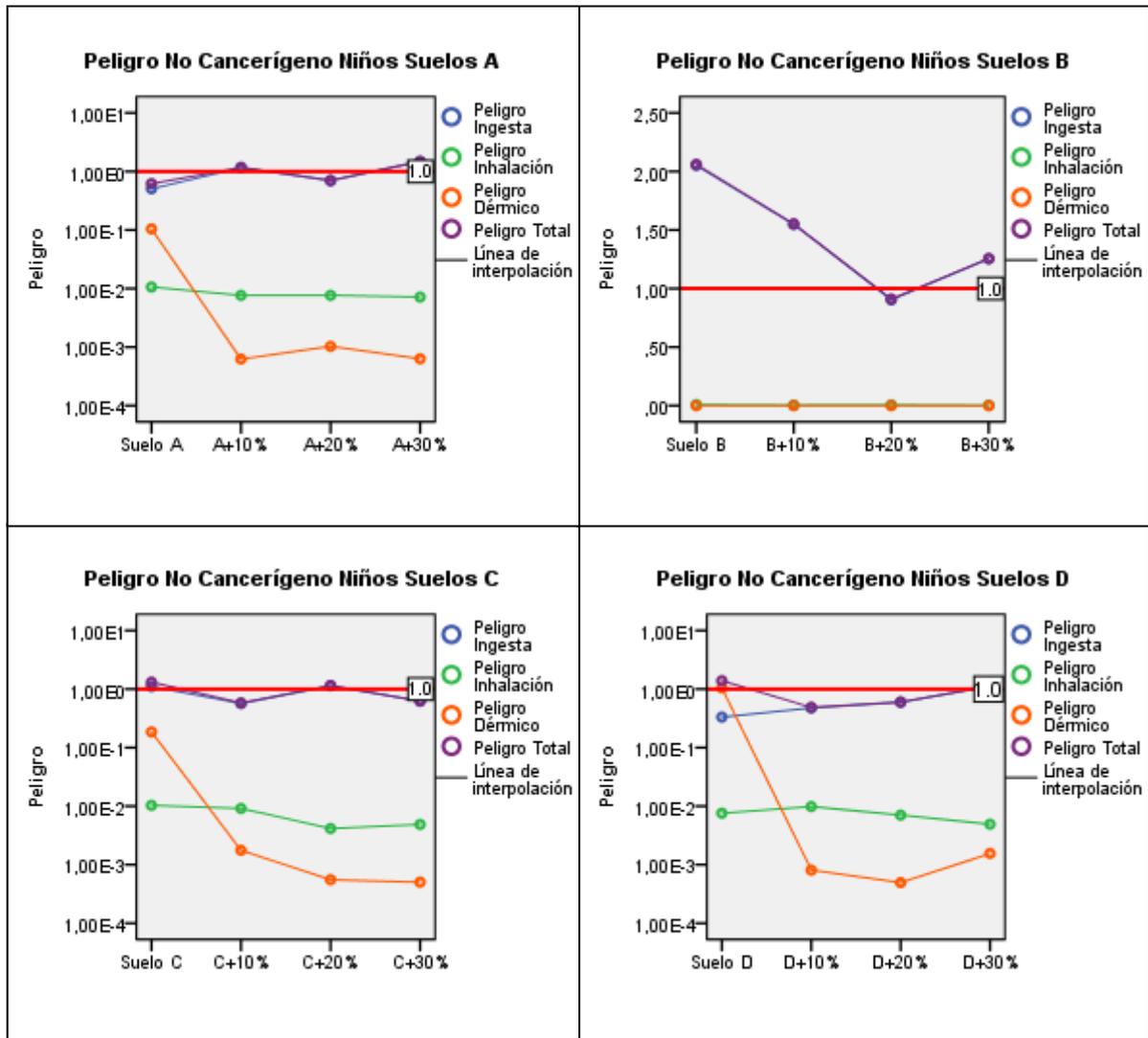


Figura 4. 50.- Representación gráfica de la suma del peligro no cancerígeno en niños para cada tipo de suelos.

Las pendientes pronunciadas referentes a la vía dérmica se deben, a que cuando mezclamos con el carbonato cálcico los metales precipitan, por lo que no están solubles para poder ejercer efecto tóxico sobre el organismo.



CAPÍTULO V
Conclusiones

5.- CONCLUSIONES.

Los resultados anteriormente expuestos permiten deducir las siguientes conclusiones.

Los materiales seleccionados de la bahía para este estudio (A, B, C y D) muestran unas características físicas y fisico- químicas que permiten distinguir dos tipos de materiales, por un lado materiales finos muy alterados de vertido directo a la bahía desde el lavadero Roberto, y por otro, sedimentos gruesos que han sido vertidos al mar y granoseleccionados, poco alterados. Los materiales de granulometría más fina corresponden a los suelos A y C, los de tamaño de partícula más gruesa son los de tipo B; el cuarto grupo, tipo D, aunque también presentan granulometría gruesa, por las demás características, podemos decir que son una mezcla de ambos. Los pHs más ácidos se dan en los suelos originales A, C y D; el suelo B original está más cerca de la neutralidad (pH 5.87).

En cuanto a las características mineralógicas, observamos que los sedimentos C y A, presentan como componente mayoritario la natrojarosita y en el caso de los suelos C, además contienen sales muy solubles como es la copiapita, apareciendo gran

cantidad de eflorescencias con el paso del tiempo, lo que nos indica que estos materiales siguen estando muy reactivos, constituyen una etapa avanzada de la alteración supergénica a la que están asociados los materiales de vertido directo de las balsas de flotación. Si se estudia la influencia del tamaño de partícula se puede comprobar un aumento de natrojarosita en las fracciones más finas (mineralogía fracción $<250\mu\text{m}$), lo mismo ocurre con la copiapita.

Si nos referimos a la mineralogía de los suelos tipo B, son sedimentos lavados y depositados en la playa por la acción del mar, presentan elevada concentración de siderita, clinocloro y moscovita, que corresponde a los llamados minerales heredados duros, de ahí su tamaño grueso, fracción arena. La presencia de calcita en el material original puede justificarse por una aportación de material carbonatado procedente de ramblas no afectados por el drenaje ácido de mina (AMD).

En cuanto a la mineralogía de los suelos D, contienen natrojarosita (la parte más fina está enriquecida en este mineral), y fases heredadas como filosilicatos, magnetita, pirita y hematites, todos ellos de tamaño grueso predominante.

En cuanto a los Tecnosoles construidos con estos dos tipos de sedimentos, el comportamiento observado es un aumento de la calcita en las fracciones más finas, además de una neutralización del hidroxisulfato (copiapita), desapareciendo del suelo. Esto nos indica que, con la mezcla de carbonato cálcico-suelo contaminado, precipitan las sales solubles y por tanto, evita la formación de eflorescencias por lavado ascendente.

Tras aplicar el análisis de correlación entre las características físicas, químicas y mineralógicas, y los diferentes tratamientos, se observa una fuerte relación entre natrojarosita, la fracción fina, y el contenido total en Pb y As. Por otra parte, los minerales como siderita, magnetita y clinocloro, se asocian a tamaños más gruesos y mayor contenido en Zn total. El pH aumenta en los Tecnosoles con el aumento del porcentaje en filler calizo.

El carbonato cálcico es un enmendante efectivo en los procesos de inmovilización de EPTs, ya que actúa dando formas más estables por precipitación y/o adsorción, aumenta el pH, disminuye la movilidad de los metales pesados y por tanto su posible transferencia a otros medios como puede ser el agua.

Cuando se trata de uso residencial del suelo, en el que puede existir un riesgo de ingesta en niños y/o adultos, sobre todo vía estomacal, donde los carbonatos, y otras especies mineralógicas, son solubles a pH ácido en estómago, o básico (intestino), la biodisponibilidad humana puede variar en función de la forma en que se encuentre el metal. Dentro de la biodisponibilidad asociada a cada tipo de material original, aquellos materiales finos, que contienen natrojarosita en su composición mineralógica, presentan concentraciones biodisponibles de As y Fe más elevadas. Por otro lado, los suelos de granulometría más gruesa y siderita como mineral mayoritario, presentan mayor contenido de Pb y Zn biodisponibles. Las fracciones de Cd y Cu biodisponible son también más elevadas en los suelos tipo B pero aun así, las concentraciones totales de estos ETPs son bajas.

La componente más importante del riesgo cancerígeno y peligro no cancerígeno, tanto en adultos como en niños, es la vía de ingesta oral, seguido del dérmico y por último inhalación.

En cuanto a la metodología empleada para el cálculo de la dosis de ingesta y por tanto para el cálculo del riesgo/ peligro asociado, varía en función de las concentraciones a que estén referidas las dosis. Los riesgos y peligros asociados a la vía de ingesta, disminuyen drásticamente si consideramos en la dosis, las concentraciones del suelo correspondientes a la concentración biodisponible absoluta o la biodisponible relativa a la tierra fina, que si utilizamos la concentración total del contaminante en la fracción menor de 2mm o la concentración total en la fracción menor de 250 μm . Consideramos que el uso de la concentración biodisponible o biodisponible relativa a la tierra fina, nos proporciona unos datos de riesgo/peligros más reales de lo que sucede en el escenario real, ya que la forma mineralógica y el tamaño de partícula, así como su porcentaje, son determinantes para que el EPT pueda estar bioaccesible y ser ingerido.

El modelo de contaminación/riesgo peligro por ingesta de EPTs, concluye que tanto para niños como para adultos, los suelos y Tecnoles referentes a los suelos tipo B presentan un mayor peligro de Pb, Zn, Cu y Cd, y un mayor riesgo de Pb que el resto de suelos. Por otra parte, los suelos originales de granulometría más fina y sales solubles presentan un mayor riesgo de As y peligro de As, Zn, Cu y Cd.

Si nos referimos a los Tecnoles, podemos decir que cuando mezclamos suelos originales que contienen natrojarosita como mineral principal con carbonato

cálcico, se produce un aumento del riesgo y peligro de As y Pb. Todo esto referido tanto a niños como adultos, viéndose incrementado siempre en los niños por su mayor actividad mano-boca.

El peligro de suelos B, disminuye con el aumento de carbonato cálcico en el tratamiento, el efecto del filler es de dilución de concentración de contaminantes, pero no hay formación de especies minerales que aumenten el peligro de ingesta sobre todo, porque el material original es estable y sufre una escasa alteración.

Los riesgos y peligros referidos a la inhalación de partículas sólidas que pueden ponerse en suspensión, son insignificantes en niños y adultos, tanto en los contaminantes cancerígenos como en los no cancerígenos. Podemos destacar que tras aplicar el análisis de componentes principales, se observa que los suelos con un 10% de CaCO₃, son los que mayor peligro de As y Cd podrían presentar.

Cabe destacar que el alto porcentaje de partículas de tamaño superior a 100 µm de los suelos B y D, también evitan que estas partículas se mantengan en suspensión, y por tanto puedan ser inhaladas.

En cuanto a los riesgos por contacto dérmico referidos a los efectos en el interior de cuerpo (sistémicos), únicamente los suelos que contienen metales solubles son inaceptables, tanto en niños como en adultos, para todos los contaminantes estudiados.

La estimación del riesgo/peligro local por contacto dérmico se ha realizado en base al riesgo/peligro de la fuente. Si tenemos en cuenta el pH y la forma mineralógica en la que se encuentran los suelos, podemos decir que aquellos suelos que tienen metales solubles, pH ácidos y sulfatos solubles son más susceptibles de atravesar el estrato corneo y por tanto aumentar el riesgo/peligro por contacto dérmico con los EPTs.

En cuanto al riesgo acumulado global por las tres vías de exposición, ingesta, inhalación y dérmica, los resultados muestran que:

- ✓ Los suelos con una composición mineralógica rica en natrojarosita y copiapita, junto con una fracción granulométrica fina, pH ácidos y alta concentración de As biodisponible, presenta un riesgo cancerígeno global alto. Si tenemos en cuenta los diferentes tratamientos con

carbonato cálcico, observamos que para este tipo de materiales el riesgo aumenta con la carbonatación.

- ✓ Por otro lado, los suelos con una granulometría más gruesa, pH básico, con siderita como mineral mayoritario y mayores concentraciones de Zn y Pb biodisponibles, presentan un peligro no cancerígeno alto. Se observa que con el tratamiento con filler calizo, el peligro disminuye.

Los resultados obtenidos con la investigación realizada, aportan luz a las incertidumbres de partida en cuanto al diseño de Tecnosoles para la recuperación de espacios mineros polimetálicos contaminados para uso residencial. Confirma el diseño de la recuperación de los suelos contaminados de la Bahía de Portmán, que se llevó a cabo por el Grupo de Investigación de Contaminación de Suelos E0848 de la Universidad de Murcia en el Proyecto Piloto, en el que se proponía una sucesión de capas u horizontes de diferente granulometría y materiales carbonatados, pero nunca Tecnosoles sin cubierta.

Es preciso tener precauciones en el uso de la tecnología de recuperación in situ con materiales carbonatados para uso residencial, si se construyen Tecnosoles de mezclas de suelo contaminado-carbonato cálcico sin la cubrición adecuada, ya que en función de las características físico-químicas y mineralógicas del suelo contaminado, el riesgo cancerígeno y el peligro no cancerígeno por elementos potencialmente peligrosos pueden aumentar.



CAPÍTULO VI

Bibliografía

6.- BIBLIOGRAFÍA.

- Abdel-Rahman, M.S., Skowronski G.A. y Turkall R.M., (1999). Decreased dermal bioavailability of chemicals aged in soil: arsenic, nickel, and phenanthrene as models. In: Kostecki P.T., E.J. Calabrese, and M. Bonazountas (eds). Contaminated Soils, Vol 4. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, 173–183.
- Abdel-Rahman, M.S., Skowronski, G.A. yTurkall, R.M., (2005). In vitro penetration of pig skin by heavy metals in soil. *Soil & Sediment Contamination*. 14: 123-134.
- Abrahams, P.W., (2002). Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment*, 291: 1-32.
- Abrahams, P.W., (2012). Involuntary soil ingestion and geophagia: A source and sink of mineral nutrients and potentially harmful elements to consumers of earth materials. *Applied Geochemistry* 27: 954–968.

- Acosta, J.A., Faz, F., Kalbitz, K., Jansen, B. y Martínez-Martínez, S., (2011). Heavy metal concentrations in particle size fractions from street dust of Murcia (Spain) as the basis for risk assessment. *J. Environ. Monit.*, 13, 3087-3096.
- Acosta, J.A., Faz, F., Kalbitz, K., Jansen, B., Martínez-Martínez, S. (2014). Partitioning of heavy metals over different chemical fraction in street dust of Murcia (Spain) as a basis for risk assessment, *J. Geochem. Explor.* Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.004>.
- Adriano, D. C., (1986). *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer-Verlag. New York. 553 pp.
- Adriano, D.C., (2001). *Trace Elements in terrestrial Environments. Biogeochemistry. Bioavailability and Risk of Metals*. Springer-Verlag, New York, USA. 866pp.
- Aelion, C.M., Davisa, H.T., McDermottb, S. y Lawson, A.B., (2009). Soil metal concentrations and toxicity: associations with distances to industrial facilities and implications for human health. *Sci. Total Environ.* 407: 216–223.
- Ajmone-Marsan, F., Biasioli, M., Kralj, T., Grcman, H., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Madrid, L. y Rodrigues, S. (2008). Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities. *Environmental Pollution* 152, 73-81.
- Alloway, B. J. 1995. The origins of heavy metals in soils. En: *Heavy Metals in Soils*. Ed. Alloway B. J. Blackie Academic and Professional Publ. New York. 368 pp.
- Alloway, B.J. (1997). The mobilization of trace elements in soils. En: *Contaminated soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*. Ed. INRA, Paris, 525 pp.
- Anderson, A.C., (1994). Iron poisoning in children. *Curr. Opin.Pediatr.* 6, 289–294.
- Anderson, R.H. y Kravitz, M.J. (2010). Evaluation of geochemical associations as a screening tool for identifying anthropogenic trace metal contamination. *Environ Monit Assess*, 167:631–641.
- Arimoto R. (2001) Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition. *Earth-Science Reviews* 54, 29-42.
- Armbruster, L., & Breuer, H. (1982). Investigations into defining inhalable dust. In W. H. Walton (Ed.), *Inhaled particles V*. Oxford: Pergamon Press.
- Asensio, V., Vega, F.A., Andrade, M.L. y Covelo, E.F. (2013). Technosols Made of Wastes to Improve Physico-Chemical Characteristics of a Copper Mine Soil. *Pedosphere*. 23: 1–9.

- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1997a). Toxicological Profile for Lead (Update). Draft for Public Comment. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1997b). Toxicological Profile for Cadmium. Draft for Public Comment. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1992). Case Studies in Environmental Medicine, Lead Toxicity. Public Health Services, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Ga. USA.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1998). Toxicological Profile for Arsenic (Draft). U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. USA.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (1994) Toxicological Profile for Zinc. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2007). Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta: US Department of Health and Human. Disponible en URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>. (Última revisión 4/4/2014).
- ASTM, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2006). Contaminated Sediments: Evaluation and Remediation Techniques. Ed. ASTM. 384 pp.
- Bacigalupo, C. y Hale, B., (2012). Human health risks of Pb and As exposure via consumption of home garden vegetables and incidental soil and dust ingestion: A probabilistic screening tool. *Science of the Total Environment*, 423: 27–38.
- Bacon, B.R., Olynck, J.K., Brunt, E.M., Britton, R.S., Wolff, R.K., (1999). HFE genotype in patients with hemochromatosis and other liver diseases. *Ann. Intern. Med.* 130, 953–962.
- Bae, S., Inyang, H.I., De Brito, T.C. y Mbamalu, G.E., (2006). Soil desiccation rate integration into empirical dust emission models for polymer suppressant evaluation. *J. Hazard. Mater.* 132, 111–117.
- Banerjee, A.D.K., (2003). Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environ. Pollut.* 123: 95–105.

- Baños Páez, P., (2012). Recorrido histórico sobre la degradación de la Bahía de Portmán. Documentos de Trabajo de Sociología Aplicada, 1. Disponible en: <http://revistas.um.es/dtsa/article/view/152751> (Consultado el 31/03/2014).
- Barra, C.M., Cervera, M.L., Miguel De la Guardia, M. y Santelli, R.E., (2000). Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation. *Analytica Chimica Acta* 407 (2000) 155-163.
- Barry, B.W., (2002). Drug delivery routes in skin: a novel approach. *Adv Drug Deliv Rev* 54: 31–40.
- Basta, N. T., Rodriguez, R. R. y Casteel, S.W. (2001). Bioavailability and risk of arsenic exposure by the soil ingestion pathway. In: W T Frankenberger Jr (ed): *Environmental Chemistry of Arsenic*. Marcel Dekker, New York, 2001, 117-139.
- Batelle y Exponent., (2000). Guide for Incorporating Bioavailability Adjustments into Human Health and Ecological Risk Assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities. Part 1: Overview of Metals Bioavailability. Port Hueneme, CA: Naval Facilities Engineering Command. Disponible en: <http://www.cprm.gov.br/pgagem/usnavy1.pdf>.
- Bates, T.S., Quinn, P.K., Coffman, D.J., Jonson, J.E. y Middlebrook, A.M.. (2005). Dominance of organic aerosols in the marine boundary layer over the Gulf of Maine during NEAQS 2002 and their role in aerosol light scattering. *J Geophys Res*;110:D18202.
- Benigni, R. y Passerini, L.. (2002). Carcinogenicity of the aromatic amines: from structure–activity relationships to mechanisms of action and risk assessment. *Mutat. Res.* 511, 191–206.
- Bilos, C., Colombo, J.C., Skorupka, C.N. y Rodriguez, M.J.. (2001). Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution* 111, 149-158.
- Boveris, A., Musacco-Sebio, R., Ferrarotti, N., Saporito-Magriñá, C., Torti, H., Massor, F. y Repetto, M.G., (2013). The acute toxicity of iron and copper: Biomolecule oxidation and oxidative damage in rat liver. *Journal of Inorganic Biochemistry* 116: 63–69.
- Bolzinger, M-A., Briançon, S., Pelletier, J., Chevalier, Y., (2012). Penetration of drugs through skin, a complex rate-controlling membrane. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 17, Issue 3,156-165.

- Bourg, A. C. M., (1995). Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility. En: Heavy metals. Problems and solutions. Eds. Salomons, W.; Förstner, U. y Mader, P. Springer-Verlag. Berlin. 412 pp.
- Bradham, K.D., Dayton, E.A., Basta, N.T., Schroder, J., Payton, M. y Lanno, R.P., (2006). Effect of Soil Properties on Lead Bioavailability and Toxicity to Earthworms, *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 769-775.
- Bright, D.A., Richardson, G.M. y Dodd, M., (2006). Do current standards of practice in Canada measure what is relevant to human exposure at contaminated sites? I: A discussion of soil particle size and contaminant partitioning in soil. *Hum Ecol Risk Assess* 12:591–605.
- Brunekreef, B. y Russell, A., (2009). Particulate matter and human health focus issue. *Environmental Science and Technology* 43, 4613-4614.
- Brunekreef, B., Janssen, N.A.H., Harssema, H., Knape, M. y Vliet P.V. (1997) Air Pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8, 8.
- Budtz-Jørgensen, E., Keiding, N. y Grandjean, P. (2001). Benchmark dose calculation from epidemiological data. *Biometrics*, 57: 698-706.
- Bunge, A.L., Touraille, G.D., Marty, J.P. y Guy, R.H., (2005). Modeling dermal absorption from soils and powders using stratum corneum tape-stripping in vivo. In: *Models in Toxicology and Pharmacology*. Eds: Riviere, J.E. Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 191–212pp.
- Burgos, P., Madejón, P., Cabrera, F. y Madejón E., (2010). By-products as amendment to improve biochemical properties of trace element contaminated soils: effects in time. *Int Biodeterior Biodegrad* 64: 481–488.
- Burgos, P., Madejón, P., Cabrera, F. y Madejón E., (2010). By-products as amendment to improve biochemical properties of trace element contaminated soils: effects in time. *Int Biodeterior Biodegrad* 64: 481–488.
- Butler, J.N., (1991). *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications*, Lewis Publishers, 259 pp.
- Calabrese, E.J., Stanek, E.J. y Barnes, R., (1996). Methodology to estimate the amount and particle size of soil ingested by children: implications for exposure assessment at waste sites. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 24: 264–8.

- Calace, N., Campisi, T., Iacondini, A., Leoni, M., Petronio, B. M. y Pietroletti, M., (2005). Metal-contaminated soil remediation by means of paper mill sludges addition: chemical and ecotoxicological evaluation. *Environ. Pollut.* 136: 485–492.
- Cambier, P. y Charlatchka, R., (1997). Influence of reducing conditions on the mobility of divalent trace metals in soils. En: *Fate and Transport of Heavy metals in the Vadose Zone*. Eds. Selim, H. M. e Iskandar, I. K. Lewis Publishers. 328pp.
- Camps, M., Madinabeitia, Z., Anza, M., Macias Garcia, F., Virgel, s. y Macias, F., (2008). Extractability and leachability of heavy metals in Technosols prepared from mixtures of unconsolidated wastes. *Waste Management* 28: 2653–2666.
- Carvacho, O.F., Ashbaugh, L.L., Brown, M.S. y Flocchini, R.G., (2004). Measurement of PM2.5 emission potential from soil using the UC Davis resuspension test chamber. *Geomorphology* 59, 75-80.
- Casas, J.S., Moreno, V., Sánchez, A., Sánchez, J.L., Sordo, J., (2002). *Química Bioinorgánica*. Ed. Síntesis. Madrid. España.
- Causy, D., Gochfeld, M., Gurzau, D., Neagu, C. y Ruedel, H., (2003). Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 45-51.
- CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment (2006). A Protocol for the Derivation of Environmental and Human Health Soil Quality Guidelines Report CCME PN 1332. Disponible en: http://www.ccme.ca/assets/pdf/sg_protocol_1332_e.pdf.
- CE (Comisión Europea), (2004). Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de abril de 2004 sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales.
- CE (Comisión Europea), (2006a). Estrategia temática para la protección del suelo. COM 231 final.
- CE (Comisión Europea), (2006b). Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, por la que se establece un marco para la protección del suelo y se modifica la Directiva 2004/35/CE. COM 232 final.
- CE (Comisión Europea), (2012). Informe de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Aplicación de la Estrategia Temática para la Protección del Suelo y actividades en curso. COM 46 final.

- Cesar, A., Marín, A., Marín-Guirao, L., Vita, R., Lloret, J., Del Valls, T.A., (2009). Integrative ecotoxicological assessment of sediment in Portma'n Bay (southeast Spain) *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72: 1832–1841.
- Chabukdhara, M. y Nema, A.K., (2013). Heavy metals assessment in urban soil around industrial clusters in Ghaziabad, India: Probabilistic Health Risk approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87: 57-64.
- Chai, L., Wang, Z., Wang, Y., Yang, Z., Wang, H. y Wu, X., (2011). Ingestion risks of metals in groundwater based on TIN model and dose-response assessment — A case study in the Xiangjiang watershed, central-south China *Science of the Total Environment* 408: 3118–3124.
- Chen, J.Q., Wang, Z.X., Wu, X., Zhu, J.J y Zhou, W.B., (2011). Source and hazard identification of heavy metals in soils of Changsha based on TIN model and direct exposure method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 21. 642–651.
- Chen, T.B., Zheng, Y.M., Lei, M., Huang, Z.C., Wu, H.T., Chen, H., Fan, K.K., Yu, K., Wu, X. y Tian, Q.Z. (2005). Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China. *Chemosphere*, 60: 542-551.
- Choate, L.M., Ranville, J.F., Bunge, A.L. y Macalady, D.L., (2006). Dermally adhered soil: 1. Amount and particle-size distribution, 2: 375–384.
- Clemente, R., Hartley, W., Riby, P., Dickinson, N. M. y Lepp, N. W., (2010). Trace element mobility in a contaminated soil two years after field-amendment with a greenwaste compost mulch. *Environ. Pollut.* 158: 1644–1651.
- Conder, J. M., Lanno, R. P. y Basta, N. T., (2001). Assessment of Metal Availability in Smelter Soil Using Earthworms and Chemical Extractions. *J. Environ. Qual.* 30: 1231-1237.
- Cronin, M.T., Jaworska, J.S., Walker, J.D., Comber, M.H., Watts, C.D., Worth, A.P., (2003). Use of QSARs in international decision-making frameworks to predict health effects of chemical substances. *Environ. Health Perspect.* 111: 1391–1401.
- Crump, K.S., (1984). A new method for determining allowable daily intakes. *Fundam Appl Toxicol*, 4: 854–71.
- Cuesta, R.M., (1997). Biodisponibilidad de Metales Pesados en Suelos de una Cantera Calcárea Enmendado con dosis Crecientes de Lodos de Depuradora Urbana. Proyecto Fin de Carrera. Universidad Autónoma de Barcelona.

- Davis, A., Drexler, J. V., Ruby, M. y Nicholson, A., (1993). Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana. *Environ. Sci. Technol.* 27: 1415-1425.
- Davis, A., Ruby, M., Goad, P., Eberle, S., y Chryssouliss, S., (1997). Mass Balance on Surface-Bound, Mineralogic, and Total Lead Concentrations as Related to Industrial Aggregate Bioaccessibility. *Environ. Sci. Technol.* 31: 37-44.
- De Miguel, E., Iribarren, I., Chacón, E., Ordóñez, S. y Charlesworth, S., (2007). Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, 66: 505-513.
- Desaules, A., (2012). Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals. *Science of the Total Environment* 426: 120-131.
- Desoille, H., Mercadell, J.A., Scherrer, J., Truhaut, R., (1986). *Medicina en el trabajo*. Ed Manson S.A. España.
- Dirección General del Medio Natural, Región de Murcia., (1998). Parque minero y ambiental Cabezo Rajao, una propuesta para su recuperación. *Ouverture Project: Green Actino II*. Consejería de Agricultura, Agua y Medio Ambiente.
- DIRECTIVA 1999/30/CE DEL CONSEJO de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.
- DIRECTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.
- Dockery D. y Pope A., (1996). Epidemiology of acute health effects: Summary of timeseries studied. En *Particles in our air: concentration and health effects* (ed. Spengler J.D. Wilson R.), pp. 123-147. Harvard University Press.
- Dong, J., Yang, Q. W., Sun, L. N., Zeng, Q., Liu, S. J., Pan, J. y Liu, X.L., (2011). Assessing the concentration and potential dietary risk of heavy metals in vegetables at a Pb/Zn mine site, China. *Environ. Earth Sci.* 64, 1317–1321.
- Driver, J., Konz, J. y Whitmyre G., (1989). Soil adherence to human skin. *Bull Environ Contam Toxicol* 43: 814–820.
- Duggan, M.J., Inskip, M.J., Rundle, S.A. y Moorcroft, J.S., (1985). Lead in playground dust and on the hands of schoolchildren. *Sci Total Environ.*, 44: 65–79.

- Duong, T.T.T. y Lee, B.K., (2009). Partitioning and mobility behavior of metals in road dusts from national-scale industrial areas in Korea, *Atmospheric Environment*. 43: 3502-3509.
- Eastern Research Group, (1994). Report on the Exposure Factors Handbook Workshop, 68D9-0133, Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Egal, M., Casiot, C., Morin, G., Parmentier, M., Bruneel, O., Lebrun, S. y Elbaz-Poulichet., (2009). Kinetic control on the formation of tooeleite, schwetmannite and jarosita by *Acidithiobacillus ferrooxidans* strains in an As (III)-rich acid mine water. *Chemical Geology* 265: 432-441.
- Egea Bruno, P. M., (1999). Cartagena. Imagen y Memoria. Tomo III: Transformaciones económicas. Artelibro. 256 pp.
- Egiarte, G., Corti, G., Pinto, M., Arostegui, J., Macías, F., Ruíz- Romero, E. y Arbestain, M. C., 2009. Fractionation of Cu, Pb, Cr, and Zn in a soil column amended with an anaerobic municipal sewage sludge. *Water Air Soil Poll.* 198:133-148.
- Elias, P.M., (1983). Epidermal lipids, barrier function, and desquamation. *J Invest Dermatol.* 80: 44-49.
- Ellikson, K.M., Meeker, R. J., Gallo, M.A., Buckley, B.T. y Lioy, P.J., (2001). Oral Bioavailability of Lead and Arsenic from a NIST Standard Reference Soil Material. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40: 128-135.
- Emami, J., (2006). In vitro-in vivo correlation: from theory to applications. *J Pharm Sci.* 9: 169-89.
- EN12457-1, (2002). Characterization of waste- Leaching-Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges -Part 1:One sate batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction). European Standard.
- Environment Agency, (2009). Human health toxicological assessment of contaminants in soil. Science Report-Final SC050021/SR2. Environment Agency. Bristo. Disponible en:
https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/291011/scho0508bnqy-e-e.pdf
- Escudero, M., Querol, X., Pey, J., Alastuey, A., Pérez, N., Ferreira, F., Alonso, S., Rodríguez, S. y Cuevas, E., (2007). A methodology for the quantification of the

- net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmos Environ.* 41:5516–5524.
- Faiz, Y., Tufail, M., Tayyeb Javed, M., Chaudhry, M.M. y Naila-Siddique, (2009). Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan. *Microchem. J.* 92: 186–192.
- FAO, (1977). *Guía para la descripción de perfiles de suelos*. Roma. 70 pp.
- Fernandez, A. y Casan, P., (2012). Depósito pulmonar de partículas inhaladas Arch Bronconeumol; 48: 240–246.
- Fernández-Caliani, J.C. y Barba-Brioso, C., (2010). Metal immobilization in hazardous contaminated mine soils after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 181, 817–826.
- Ferreira-Baptista, L. y De Miguel, E., (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmospheric Environment*, 39: 4501–4512.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I. y Bendicho, C., (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4: 823–857.
- Finlayson-Pitts, B.J. y Pitts J.N. Jr., (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- Fleming, T.P. y Richards, K.S., (1982). Localization of adsorbed heavy metals on the earthworm body surface and their retrieval by chelation. *Pedobiologia*, 23: 415–8.
- Förstner, U., (1995). Land contamination by metals. Global scope and magnitude of problem. En: *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Eds. Allen, H. E., Huang, C. P., Bailey, G. W. y Bowers, A. R. Lewis Publishers and CRC Press. Boca Raton. Florida. 358 pp.
- Foulkes, E.C. y Bergman, D., (1993). Inorganic mercury absorption in mature and immature rat jejunum: transcellular and intercellular pathways in vivo and in everted sacs. *Toxicol Appl Pharmacol.*, 120: 89–95.
- Fubini, B. y Otero Areán, C., (1999). Chemical aspects of the toxicity of inhaled mineral dust. *Chem. Soc. Rev.* 28, 373–381.
- Galán Huertos, E y Romero Baena, A., (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. Conferencia. *Macla* 10:48–60pp.

- García Lorenzo, M.L., (2009). Evaluación de la contaminación por vía hídrica de elementos traza en áreas con influencia de actividades minero-metalúrgicas. Aplicación a la sierra minera de Cartagena- La Unión. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, M.J., Martínez-Sánchez, M.J. y Molina-Ruiz, J., (2012a). Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone. *Geochemical Exploration*. 113: 23-35.
- García-Lorenzo, M.L., Pérez-Sirvent, M.J., Martínez-Sánchez, M.J., Molina-Ruiz, J. y Tudela, M.L., (2012b). Spatial distribution and sources of trace elements in sediments affected by old mining activities. *Environmental Monitoring and Assessment*. 184: 7041–7052.
- García-Rizo, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J. y Marimón, J., (1999). Environmental transfer of zinc in calcareous soils in zones near old mining with semi-aridic climate. *Chemosphere*, 39: 209-227.
- García-Vargas, G., Cebrian, M.E., Chang, L.W., (1996). *Toxicology of Metals*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Giller, K.E., Witter, E. y Mcgrath, S.P., (1998). Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A Review. *Soil Biol. Biochem*. 30: 1389-1414.
- Goldhaber, Susan B., (2003). Trace element risk assessment: essentiality vs. Toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38: 232–242.
- González, I., López, M., Romero, A., Fernández Caliani, J.C., Aparicio, P. y Galán, E., (2008). Influencia de la composición mineralógica sobre la movilidad de elementos traza en suelos agrícolas afectados por explotaciones mineras de la Faja Pirítica Ibérica. *Geotemas*, 10: 977-980.
- Granero, S. y Domingo, J.L., (2002). Levels of metals in soils of Alcala de Henares, Spain: Human health risks. *Environ Int*. 28: 159–164.
- Gron, C. y Andersen, L., (2003). Human Bioaccessibility of Heavy Metals and PAH from Soil, Environmental Project No. 840, Technology Programme for Soil and Groundwater Contamination, Danish Environmental Protection Agency
- Guney, M., Zagury, G.J., Dogan, N. y Onay, T.T., (2010). Exposure assessment and risk characterization from trace elements following soil ingestion by children exposed to playgrounds, parks and picnic areas. *Journal of Hazardous Materials*, 182: 656-664.

- Hadgraft, J., Guy, R. H., (1989). Eds. *Transdermal Drug Delivery: Developmental Issues and Research Initiatives*; Marcel Dekker: New York.
- Hair, J.F., Anderson, R.E., Tatham, R.L. y Black, W.C., (1999). *Análisis multivariante*. Quinta Edición. Prentice Hall. Madrid. 545 pp.
- Hamel, S. C., Ellickson, K. M. y Lioy, P. J., (1999). The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *The Science of the Total Environment*. 243/244: 273-283.
- Hamilton, E. I., (2000). Environmental variables in a holistic evaluation of land contaminated by historic mine wastes: a study of multi-element mine wastes in West Devon, England using arsenic as an element of potential concern to human health. *The Science of the Total Environment*. 249: 171-221.
- Han, F. X., Kingery, W. L. y Selim, H. M., (2001). Accumulation, Redistribution, Transport and Bioavailability of Heavy Metals in Waste-Amended Soils. En: *Trace elements in soil. Bioavailability, Flux and Transfer*. Eds. Iskandar, I. K. y Kirkham, M. B. CRC Press. 287 pp.
- Hardy, M. y Cornu, S., (2006). Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma* 133, 295-308.
- He, L., Huang, G.H., Zeng, G.M. y Lu, H.W., (2008). An integrated simulation, inference, and optimization method for identifying groundwater remediation strategies at petroleum-contaminated aquifers in western Canada. *Water Research*. 42: 2629-2639.
- Health Canada, (2004a). Contaminated Sites Program. Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada. Part I: Guidance on Human Health Preliminary Quantitative Risk Assessment PQRA. Disponible en: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contamsite/index-eng.php>.
- Health Canada, (2009a). Contaminated Sites Program. Federal Contaminated Site Risk Assessment in Canada. Part I, Version 2.0: Guidance on Human Health Preliminary Quantitative Risk Assessment (PQRA). Draft; 2009a.
- Higueras, P. y Oyarzum, R., (2002). *Minería y Medio Ambiente*. Universidad de Castilla-La Mancha. Disponible en: <http://www.uclm.es/users/higueras/MAM/InicioMAM.htm>.
- Holmes, K.K., Kissel, J.C. y Richter, K.Y., (1996). Investigation into the influence of oil on soil adherence to skin. *J. Soil Contam.*, 5: 301–308.

- Hopke, P.K., Lamb, R.E. y Natusch, D.F.S., (1980). Multielemental characterization of urban roadway dust. *Environ. Sci. Technol.* 14, 164–172.
- Hughes M.F., Mitchell C.T., Edwards C. y Rahman M.S., (1995). In vitro percutaneous absorption of dimethylarsinic acid in mice. *J Toxicol Environ Health* 45: 279–290.
- Hunt, A., Johnson, D.L. y Thornton, I., (1993). Apportioning the sources of lead in house dusts in the London borough of Richmond, England. *Sci. Total Environ.* 138, 183–206.
- IHOBE, S. A., (1994). Guía metodológica de investigación de la contaminación del suelo. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.
- IHOBE, S. A., (1998a). Manual Práctico. Investigación de la contaminación del suelo. Departamento de Ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.
- IHOBE, S. A. (1998b). Guía metodológica de estudio histórico y diseño de muestreo. Departamento de ordenación del Territorio, Vivienda y Medio Ambiente, Gobierno Vasco, Vitoria-Gasteiz.
- Illel, B., Schaefer, H., Wepierre, J. y Doucet, O., (1991). Follicles play an important role in percutaneous absorption. *J. Pharm. Sci.* 80: 424–427.
- INE: Cifras de población y Censos demográficos. Series históricas. Disponible en: http://www.ine.es/inebmenu/mnu_cifraspob.htm (Consultado el 31/03/2014)
- INSTH, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (2005). NTP 697: Exposición a contaminantes químicos por vía dérmica. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/601a700/ntp_697.pdf
- Institute of Medicine, (2001). Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc . A Report of the Panel of Micronutrients, Subcommittees on Upper Reference Levels of Nutrients and of Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes and the Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. National Academy Press, Washington, DC.

- Instrucción Técnica, (2011). Instrucciones técnicas para el análisis de riesgos para la salud humana en el ámbito del RD 9/2005 del 14 de enero en la Comunidad de Madrid. Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Julio 2011.
- IRIS, Integrated Risk Information System, (2000). U.S. EPA.
- IRIS, Integrated Risk Information System. Tabla de valores Toxicológicos (2013): http://www.epa.gov/reg3hscd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/docs/ressoil_sl_table_run_NOV2013.pdf).
- ISO/TS 17924, (2007). Soil quality-Assessment of human exposure from ingestion of soil and soil material-Guidance on the application and selection of physiologically based extraction methods for the estimation of the human bioaccessibility/bioavailability of metals in soil. First edition.
- Intawongse, M y Dean, J.R., (2006). In vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples. *Trends in Analytical Chemistry*.25: 876-886.
- IUSS Working Group WRB, (2006). World Reference Base for Soil Resources 2006, World Soil Resources Reports No. 1032nd edition. FAO, Rome92-5-105511-4.
- James, K., Farrell, R.E. y Siciliano, S.D., (2012). Comparison of human exposure pathways in an urban brownfield: Reduced Risk from Paving Roads. *Environ. Toxicology and Chemistry*. 31: 2423–2430.
- Jaworska, J.S., Comber, M., Auer, C., Van Leeuwen, C.J., (2003). Summary of a workshop on regulatory acceptance of (Q)SARs for human health and environmental endpoints. *Environ. Health Perspect*. 111: 1358–1360.
- J.C.P.D.S, Joint Committee on Powder Diffraction Standard, (1980). Mineral Powder Diffraction File. Search Manual. J.C.P.D.S. 484 pp.
- Juhasz, A. L., Smith, E., y Naidu, R., (2003a). Estimation of Human Availability of Arsenic in Contaminated Soils. *Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of site Contamination*. National Environmental Protection Council Service Corporation. Environment Protection & Heritage Council. 183-194 pp. Disponible en: <http://www.scew.gov.au/system/files/resources/27b740ab-880f-d7f4-d10e-bab0fa964e48/files/asc-wkshoppaper-12-bio-naidu-arsenic-soils200301.pdf>.
- Juhasz, A. L., Smith, E., Smith, J. y Naidu, R., (2003b). Influence of Soil pH and Iron Content on Arsenic Bioaccessibility. *Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements*. Uppsala. 106-107 pp.

- Juhasz, A. L., Smith, E., Smith, J. y Naidu, R., (2003c). In Vitro estimation of As Bioaccessibility in Contaminated Soils-Influence of As Source Bioaccessibility. Proc. 7th Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trace Elements. Uppsala. 158-159 pp.
- Juhasz, A.L., Smith, E., Weber, J., Rees, M., Rofe, A., Kuchel, T., Samson, L. y Naidu, R., (2007). Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. *Chemosphere*. 69: 961–966.
- Kabata-Pendias, A., (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. En: *Heavy metals. Problems and solutions*. Eds. Salomons, W.; Förstner, U. y Mader, P. Springer-Verlag. Berlin. 412 pp.
- Kabata-Pendias, A., (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd Edition. CRC Press. Inc. Boca Raton, Florida. 411 pp.
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H., (1992). *Trace elements in soils and plants*. 2nd edn. Boca Raton, CRC Press.
- Kaifer M. J., Aguilar, A., Arana, E., Baleriola, G., Torá, I., Castillo, I., De la Torre, A., Muñoz, M. J., Carballo, M., Roset, J., Aguayo, S., Grønlund, B., Peace, E. y Lud, D., (2004). *Guía de análisis de riesgos para la salud humana y los ecosistemas* Madrid: Comunidad de Madrid, Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio.
- Kelley, M. E., Brauning, S. E., Schoof, R. A. y Ruby, M. V., (2002). Assessing oral bioavailability of metals in soil. Battelle Press. Columbia, Ohio. 124 pp.
- Kelley, M. E., Brauning, S. E., Schoof, R. A. y Ruby, M. V., (2002). Assessing oral bioavailability of metals in soil. Battelle Press. Columbia, Ohio. 124 pp.
- Kennedy, N.J. y Hinds, W.C., (2002). Inhalability of large solid particles. *Aerosol Science* 33, 237–255.
- Kientz, K., Jiménez, B. D., Pérez, L. y Rodríguez-Sierra, C. J., (2003). In Vitro Bioaccessibility of Metals in Soils from a Superfund Site in Puerto Rico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 70: 927-934.
- Kim, E.J., Yoo, J.C. y Baek, K. (2014) .Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation. *Environmental Pollution*. 186: 29–35
- Kim, M.J., Ahn, K-H. y Jung, Y., (2002). Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea. *Chemosphere* 49: 307-312.

- Kissel J.C., Shirai J.H., Richter K.Y. y Fenske R.A., (1998). Investigation of dermal contact with soil in controlled trials. *J Soil Contam* 7: 737–752.
- Kissel, J., Richter, K.Y. y Fenske, R.A., (1996a) Field measurement of dermal soil loading attributed to various activities: implications for exposure assessment. *Risk Anal*: 16: 115–125.
- Kissel J.C., Richter K.Y. y Fenske R.A., (1996b). Factors affecting soil adherence to skin in hand-press trials. *Bull Environ Contam Toxicol* 56: 722–728.
- Kong, S., Lu, B., Ji, Y., Zhao, X., Bai, Z., Xu, Y., Liu, Y. y Jiang, H., (2012). Risk assessment of heavy metals in road and soil dusts within PM_{2.5}, PM₁₀ and PM₁₀₀ fractions in Dongying city, Shandong Province, China. *J. Environ. Monit.*, 14: 791–803.
- Künzli, N., Kaier, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Jr F.H., Puybonnieux-Textier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud J.C. y Sommer, H., (2000). Public health impact of outdoor and traffic related air pollution: a European assessment. *The Lancet* 356, 795-801.
- Lai, H.Y., Hseu, Z.Y., Chen, T.C., Chen, B.C., Guo, H.Y. y Chen, Z.S., (2010). Health risk-based assessment and management of heavy metals-contaminated soil sites in Taiwan. *Int J Environ Res Publ Health* 7:3595–3614.
- Laidlaw, M.A.S. y Filippelli, G.M., (2008). Resuspension of urban soils as a persistent source of lead poisoning in children: a review and new directions. *Applied Geochemistry* 23: 2021-2039.
- Laidlaw, M.A.S., Mielke, H.W., Filippelli, G.M., Johnson, D.L., Gonzales, C.R., (2005). Seasonality and children's blood lead levels: developing a predictive model using climatic variables and blood lead data from Indianapolis, Indiana, Syracuse, New York, and New Orleans, Louisiana (USA). *Environmental Health Perspectives* 113, 793-800.
- La Verdad, (2013). Una bahía sepultada por metales pesados. Disponible en: <http://www.laverdad.es/murcia/v/20131110/local/region/bahia-sepultada-metales-pesados-201311100209.html>
- Layton, D.W. y Beamer, P.I., (2009). Migration of contaminated soil and airborne particulates to indoor dust. *Environmental Science and Technology* 43, 8199-8205.

- Lee, C.S., Li, X., Shi, W., Cheung, S.C. y Thornton, I., (2006). Metal contamination in urban, suburban and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of the total Environment*, 356: 45-61.
- Lee, J.J., Jang, C.S., Wang, S.W. y Liu, C.W., (2007). Evaluation of potential Health Risk of arsenic-affected groundwater using indicator kriging and dose response model. *Science of the Total Environment*, 384: 151-162.
- Lee, S.-H., Lee, J.-S., Jeong Choi, Y. y Kim, J.G., (2009). In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments. *Chemosphere*, 77, 1069-1075.
- Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos, (1998). BOE núm. 96 de 22 abril 1998, 13372-13384 pp. Madrid, España.
- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, (2011). BOE nº181 de 29 de julio de 2011, 85650-85705 pp. Madrid, España.
- Lim, H.S., Lee, J.S., Chon, H.T. y Sager, M., (2008). Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 223-230.
- Link, T. E., Ruby, M., Davis, A. y Nicholson, A., (1994). Soil Lead Mineralogy by Microprobe: An Interlaboratory Comparison. *Env. Sci. Technol.* 28: 985-988.
- Lippmann, M., Yeates, D.B. y Albert, R.E., (1980). Deposition, retention and clearance of inhaled particles. *Br J Ind Med.* 37: 337–362.
- Ljung, K., Otabbong, E. y Selinus, O., (2006a). Natural and anthropogenic metal inputs to soils in urban Uppsala, Sweden. *Environmental Geochemistry and Health* 28, 353-364.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E. y Berglund, M., (2006b). Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry* 21: 1613–1624.
- Lowney, Y.W., Ruby M.V., Wester R.C., Schoof R.A., Holm S.E., Hui X.Y., Barbadillo S. y Maibach H.I., (2005). Percutaneous absorption of arsenic from environmental media. *Toxicol Ind Health* 21: 1–14.
- Lowney, Y.W., Wester, R.C., Schoof, R.A., Cushing, C.A., Edwards, M. y Ruby, M.V., (2007). Dermal absorption of arsenic from soils as measured in the rhesus monkey. *Toxicol Sci* 100: 381–392.

- Luo, X., Yu, S. y Li, X., (2011). Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: Implications for assessing the risk to human health. *Environ. Pollution*. 159, 5, Pages 1317–1326.
- Luo, X.S., Ding, J., Xu, B., Wang, Y.J., Li, H.B. y Yu, S., (2012) Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Science of The Total Environment*, 424: 88–96.
- Luo, X.S., Yu, S. y Li, X.D., (2011). Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: implications for assessing the risk to human health. *Environ. Pollut.* 159: 1317–1326.
- Madrid, F., Biasioli, M. y Ajmone-Marsan, F., (2008). Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 21-32.
- Magrisso, S., Belkin, S. y Erel, I., (2009). Lead Bioavailability in Soil and Soil Components. *Water Air Soil Pollut.* 202: 315-323.
- Man, Y.B., Sun, X.L., Zhao, Y.G., Lopez, B.N, Chung, S.S., Wu, S.C, Cheung, K.C. y Wong, M.H., (2010). Health risk assessment of abandoned agricultural soils based on heavy metal contents in Hong Kong, the world's most populated city. *Environment International*, 36: 570-576.
- Man, Y.B., Kang, Y., Wang, H.S., Lau, W., Li, H. Sun, X.L., Giesy, J.P., Chow, K.L. y Wong, M.H., (2013). Cancer risk assessments of Hong Kong soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*. 261: 770–776.
- Manteca, J. I. y Ovejero, G., (1992). Los yacimientos de Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero La Unión-Cartagena. En: *Recursos Minerales de España*. Eds. García Guinea, J. y Martínez Frías, J. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1448 pp.
- Mark, A.S.L y Filippelli, G.M., (2008). Resuspension of urban soils as a persistent source of lead poisoning in children: A review and new directions. *Applied Geochemistry*. Volume 23, Issue 8, Pages 2021–2039.
- Marsan, F.A., Biasioli, M., Kralj, T., Grčman, H., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Madrid, L. y Rodrigues, S., (2008). Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities, *Environmental Pollution*, 152: 73-81.

- Martín, D., (2004). Qualitative, quantitative and microtextural powder X-ray diffraction analysis. Disponible en: <http://www.xpowder.com/>.
- Martínez López, S., (2010). El arsénico en suelos con influencia minera en ambientes semiáridos. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Martínez Sánchez, M.J y Pérez Sirvent, C., (2013). Diagnostico y recuperación de la contaminación del suelo en Portmán- Sierra Minera. En: I. Banos González y P. Baños Páez (Eds.), Portmán: De el Portus Magnus del Mediterráneo Occidental a la Bahía Aterrada (pp 313-340). Murcia: Editum.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C., (2004). Desertificación: monitorización mediante indicadores de degradación química. Proyecto Desernet. Interreg IIIB Espacio Medocc. 37 pp.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C., (2007). Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia. Universidad de Murcia y Consejería de Desarrollo Sostenible y Ordenación del Territorio, CARM. Murcia. 306 pp.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez Sirvent, C., (2008a). La delimitación de las zonas con influencia minera. Informe Técnico. Fundación Cluster.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C., (2008b). Caracterización y Análisis de Riesgos de los materiales de la Bahía de Portmán. Informe técnico privado. Universidad de Murcia- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino- TRAGSA.
- Martínez Sánchez, M.J. y Pérez-Sirvent, C., (2009). Proyecto Piloto de la Bahía de Portmán. Informe técnico privado. Universidad de Murcia- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino-TRAGSA.
- Martínez Sánchez, M.J., Martínez López, S., Martínez Martínez, L.B. y Pérez Sirvent, C. (2013). Importance of the oral arsenic bioaccessibility factor for characterising the risk associated with soil ingestion in a mining-influenced zone. *Journal of Environmental Management*, 116: 10-17.
- Martínez Sánchez, M.J., Navarro, M.C., Pérez Sirvent, C., Marimón, J., Vidal, J., García Lorenzo, M.L. y Bech, J., (2008). *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 171-182.
- Martínez-Gómez, C., Fernández, B., Benedicto, J., Valdés, J., Campillo, J.A., León, V.M., Vethaak; A.D., (2012). Health status of red mullets from polluted areas of

- the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portmán (SE Spain). *Marine Environmental Research* 77: 50-59.
- Mayes, B.A., Brown, G.L., Mondello, F.J., Holtzclaw, K.W., Hamilton, S.B. y Ramsey A.A., (2002). Dermal absorption in rhesus monkeys of polychlorinated biphenyls from soil contaminated with Aroclor 1260. *Regul Toxicol Pharmacol* 35: 289–295.
- McKenzie, E.R.; Wong, C.M.; Green, P.G.; Kayhanian, M. y Young, T.M., (2008). Size dependent elemental composition of road-associated particles. *Sci. Total Environ.* 398, 145–153.
- McLaughlin, M.J., (2001). Mechanisms of metal uptake by plants. In: Allen HE, editor. *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems; importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes and plants*. Pensacola, FL, USA7 SETAC-press.
- Meidan, V.M, Bonn, M.C., Michniak, B.B., (2005). Transfollicular drug delivery—is it a reality? *Int. J. Pharm.* 306:1–14.
- Melgar-Ramírez, R., González, V., Sánchez, J. y García, I., (2012). Effects of Application of Organic and Inorganic Wastes for Restoration of Sulphur-Mine Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223: 6123-6131.
- Melgar-Ramírez, R., González, V., Sánchez, J. y García, I., (2012). Effects of Application of Organic and Inorganic Wastes for Restoration of Sulphur-Mine Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223: 6123-6131.
- Mercier, G., Duchesne, J. y Carles-Gibergues, A., (2002). A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead. *Environmental pollution*. 118: 285-296.
- Mészáros, E., (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.
- Meunier, L., Koch, I., Reimer, K.J., (2011). Effects of organic matter and ageing on the bioaccessibility of arsenic. *Environmental Pollution* 159, 2530-2536.
- Meunier, L.; Walker, S.R., Wragg, J., Parson, M.B., Koch, I., Jamieson, H.E. y Reimer, K.J., (2010). Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2667-22674.
- Miller, E.R. y Ullrey, D.E., (1987). The pig as a model for human nutrition. *Annu Rev Nutr.* 7: 361–82.

- Morales, W. y Carmona, I., (2007). Estudio de algunos elementos traza en la cuenca Cesar-Rancheira, Colombia. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, Núm. 20, junio 2007, 75-88 pp.
- Moreno Grau, M.D., (2003). Toxicología ambiental. Evaluación de riesgos para la salud humana. A, García Brage (Ed.). Mc Graw Hill. Madrid. 370pp.
- Mossetti, S., Angius, S.P. y Angelino, E., (2005). Assessing the impact of particulate matter sources in the Milan urban area. *International Journal of Environment and Pollution* 24, 247-259.
- Muchuweti, M., Birkett, J.W., Chinyanga, E., Zvauya, R., Scrimshaw, M.D. y Lester, J.N., (2006). Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: implications for human health, *Agric. Ecosyst. Environ.* 112: 41–48.
- Munsell. (1992). *Soil Color Charts*. Newbuurgh. Nueva York.
- Nabulo, G., Young, S.D. y Black, C.R., (2010). Assessing risk to human health from tropical leafy vegetables grown on contaminated urban soils. *Sci. Total Environ.* 408: 5338–5351.
- Naidu, R., Krishnamurti, G. S. R., Wenzel, W., Megharaj, M. y Bolan, N. S., (2001). Heavy Metal Interactions in Soils and Implications for Soil Microbial Biodiversity. En: *Metals in the Environment. Analysis and Biodiversity*. Ed. Prasad, M. N. V. Marcel Dekker, Inc. 487 pp.
- Navarro Hervás, M. C., (2004). Movilidad y biodisponibilidad de metales pesados en el emplazamiento minero Cabezo Rajao (Murcia). Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Navarro Hervás, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., y Marimón, J., (2006). Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere*, 63. Issue 3, 99. 484-489.
- Navarro, M.C., Pérez-Sirvent, C., Martínez-Sánchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. y Bech, J., (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96:183-193.
- Navarro-Hervás, C., Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, M.J. García-Lorenzo, M.L. y Molina, J., (2012). Weathering processes in waste materials from a mining area in a semiarid zone. *Applied Geochemistry*, 27: 1991-2000.

- NEPC, National Environment Protection Council, (2003). Estimation of human availability of arsenic in contaminated soils. Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination. Editors: Langley, A.; Gilbey, M. and Kennedy, B. 183-194pp. Disponible en: <http://www.scew.gov.au/system/files/resources/27b740ab-880f-d7f4-d10e-bab0fa964e48/files/asc-wkshoppaper-12-bio-naidu-arsenic-soils200301.pdf>.
- Nordberg, G., Jin, T., Leffler, P., Svensson, M., Zhou, T., Nodberg, M., (2000). Metallothioneins and diseases with special reference to cadmium poisoning. *Analisis*. 28: 396-400.
- NRC, National Research Council, (1983). Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process. National Academy Press, Washington. Disponible en: http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=366&page=R1.
- NRC, National Research Council. (2003). Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools and Applications. ISBN: 0-309-50578-X. The National Academies Press. 432 pp. Disponible en: <http://www.nap.edu/catalog/10523.html>
- NRC, National Research Council. (2009). Science and decisions: Advancing risk assessment. Washington, DC: National Academies Press. Disponible en: <http://www.nap.edu/catalog/12209.html>.
- NTP 334.090:2001. Cementos. Cementos Portland adicionados. Requisitos. (2001).
- OECD, guideline for the testing of chemicals. N° 428; (2004).
- Ogden, T. L., y Birkett, J. L., (1977). The human head as a dust sampler. In: W. H. Walton (Ed.), *Inhaled particles IV*. Oxford: Pergamon Press.
- Okorie, A., Entwistle, J. y Dean, J.R., (2012). Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing. *Chemosphere*, 86: 460-467.
- Ollson, C.A., Koch, I., Smith, P., Knopper, L.D., Hough, C. y Reimer, K.J., (2009). Addressing arsenic bioaccessibility in ecological risk assessment: a novel approach to avoid overestimating risk. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 38: 668-675.
- Oomen, A.G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van de Wiele, T., Wragg, J., Rompelberg, C.J.M., Sips, A.J.A. y Van Wijnen, J.H., (2002). Comparison of Five In Vitro Digestion Models To

- Study the Bioaccessibility of Soil Contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3326-3334.
- Oomen, A.G., Rompelberg, C.J.M., Bruil, M.A., Dobbe, C.J.G., Pereboom, D.P.K.H. y Sips, A.J.A.M., (2003a). Development of an In Vitro Digestion Model for Estimating the Bioaccessibility of Soil Contamination. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44: 281-287.
- OPS-OMS, Organización Panamericana de la Salud, (2000). *La Salud y el Ambiente en el Desarrollo Sostenible. Publicación Científica No. 572*, Washington DC.
- Oyarzun, R., Manteca Martínez, J.I., López García, J.A., Carmona, C., (2013). An account of the events that led to full bay infilling with sulfide tailings at Portman (Spain), and the search for “black swans” in a potential land reclamation scenario. *Science of the Total Environment* 454–455: 245–249.
- Pasariello, B., Giuliano, V., Quaresima, S., Barbaro, M., Caroli, S., Forte, G., Carelli, G. y Iavicoli, I., (2002). Evaluation of the environmental contamination at abandoned mining site. *Microchemical Journal.* 73: 245-250.
- Paustenbach, D.J., (2002). *Human and Ecological Risk Assessment: Theory and Practice.* John Wiley and Sons, New York.
- Peijnenburj, W.J.G.M. y Jager, T., (2003). Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matriz issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 56: 63-77.
- Peng, J.F., Song, Y.H., Yuan, P., Cui, X.Y. y Qiu, G.L., (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* 161: 633–640.
- Pérez González, G., (2005). Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- Pérez López, R., (2006). Estudio Experimental de la Atenuación de la Oxidación de un Lodo Pirítico Mediante la Adición de Cenizas Volantes. *Macla* nº 8: 56 -61.
- Pérez Sirvent, C., Martínez Sánchez, J. y García Rizo, C., (1999). En: *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose zone.* Eds: Selim, H.M.y Iskandar, K.K.CRC Press. USA.
- Pierzynski, G.M., Sims, J. T. y Vance, G.F., (2000). *Soils and Environmental Quality.* CRC Press. 459 pp.
- Pinedo Alonso, J., (2014). Evaluación de riesgos en suelos afectados por hidrocarburos de petróleo. Tesis Doctoral. Universidad de Cantabria.

- Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A. (2013). Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. *J. Environ. Manage.* 130, 72-79.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B. y Williams, L., (2001): Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, 16: 1291-1308.
- Poet, S.P. y McDougal, J.N., (2002). Skin absorption and human risk assessment. *Chemico-Biological Interactions* 140: 19–34.
- Poet, T.S., Corley, R.A., Thrall, K.D., Edwards, J.A., Tanojo, H., Weitz, K.K., Hui, X., Maibach, H.I. y Wester R.C., (2000a). Assessment of the percutaneous absorption of trichloroethylene in rats and humans using MS/MS real-time breath analysis and physiologically based pharmacokinetic modeling. *Toxicol. Sci.* 56: 61–72.
- Poet, T.S., Thrall, K.D., Corley, R.A., Hui, X., Edwards, J.A., Weitz, K.K., Maibach H.I. y Wester R.C., (2000b). Utility of real time breath analysis and physiologically based pharmacokinetic modeling to determine the percutaneous absorption of methyl chloroform in rats and humans. *Toxicol Sci* 54: 42–51.
- Poet, T.S., Weitz, K.K., Gies, R.A., Edwards, J.A., Thrall, K.D., Corley, R.A., Tanojo, H., Hui, X., Maibach, H.I. y Wester R.C., (2002). PBPK modeling of the percutaneous absorption of perchloroethylene from a soil matrix in rats and humans. *Toxicol Sci* 67: 17–31.
- Potts, R.O., Buras, E.M. y Chrisman, D.A., (1984). Changes with age in the moisture content of human skin. *J Invest Dermatol.*, 82: 97–100.
- Pozo Rodriguez, M. y Carretero León, M.I., (2007). *Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente*. Eds. Thomson Editores Spain Paraninfo, S. A. Madrid. 406 pp.
- Quevauviller, Ph., (2002). Quality control in speciation studies for environmental monitoring. En: *Chemical speciation in the environment*. Eds. Ure, A. M. y Davison, C. M. Blackwell Science. 451 pp.
- RAIS, The Risk Assessment Information System. http://rais.ornl.gov/cgi-bin/tools/TOX_search?select=chem.
- Ramis, G. y García, M.C., (2001). *Quimiometría*. Editorial Síntesis. Madrid. 238 pp.
- RD 9/2005 de 14 de enero, Por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la

- declaración de suelos contaminados. BOE nº 15 de 18 de enero de 2005, pp. 1833-1844. Madrid, España.
- Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- Reddy, K. R., Admas, J. F., y Richardson, C., (1999). Potential technologies for remediation of Brownfield. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 3 (2): 61-68.
- Región de Murcia Digital. La minería en la Unión. Fundación Integra. Región de Murcia. Disponible en: http://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=c,373,m,2910&r=ReP-25326-DETALLE_REPORTAJESABUELO (Última visita 2014)
- Reis, M.A., Oliveira, O.R., Alves, L.C., Rita, E.M.C., Rodríguez, F., Fialho, P., Pio, C.A., Freitas, M.C. y Soares, J.C., (2002). Comparison of continental Portugal and Azores islands aerosol during a Sahara dust storm. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 189: 272–278.
- Reilly, C. y Henry, J., (2000). Geophagia: why do humans consume soils?. *BNF Nutrition Bulletin*, 25: 141–144.
- Richardson, G.M., Bright, D.A., Dodd, M., (2006). Do current standards of practice in Canada measure what is relevant to human exposure at contaminated sites? II: oral bioaccessibility of contaminants in soil. *Hum Ecol Risk Assess.* 12: 606–616.
- Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E. y Ashmoret, M. R., (1999). Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 10: 61-75.
- Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Kallos G. y Kakaliagou O., (2001) Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and E. Spain. *Atmospheric Environment* 35: 2433-2447.
- Rodríguez, R., Basta, N., Casteel, S. y Pace, L., (1999). An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. *Environ. Sci. Technol.* 33: 642-649.
- Roels, H.A., Buchet, J.P., Lauwerys, R.R., Braux, P., Claeys-Thoreau, F., Lafontaine, A. y Verduyn, G., (1980). Exposure to lead by the oral and pulmonary routes of

- children living in the vicinity of a primary lead smelter. *Environmental Research*. 22: 81-94.
- Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S. y Sellstone, C. M., (1996). Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environ. Sci. Technol.* 30: 422-430.
- Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., y Chappell, W. (1999) Advances in Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3697-3705.
- Salvador Martínez, P., (2004). Caracterización de la contaminación atmosférica producida por partículas en suspensión en Madrid. Tesis doctoral.
- Sánchez, J., Alto, M., López, J.A. y Velandrino, A.P., (1989). Estadística exploratoria y confirmatoria con el paquete SYSTAT. Volumen 2. Secretariado de publicaciones. Universidad de Murcia. 156 pp.
- Sandstead, H.H., Evans, G.W., Present Knowledge in Nutrition. (1984). 5th Ed. Nutrition Foundation, Whashington D.C. USA.
- Santacatalina, M., Reche, C., Minguillón, M.C., Escrig, A., Sanfelix, V., Carratalá, A. y Nicolás, J.F., (2010). Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition A case study in Southeast Spain. *Science of the Total Environment*, 408: 4999–5009.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M. y Rauret, G., (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 462: 59-72.
- Saunders, J.R., Knopper, L.D., Koch, I. y Reimer, K.J., (2011). Inclusion of soil arsenic bioaccessibility in ecological risk assessment predicts biological effects. *Science of the Total Environment*, 412-413: 132–137.
- Sauquillo, A., Rigol, A. y Rauret, G., (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*. 22: 152-159.
- SCCS, Scientific committee on consumer safety, (2010). Basic criteria for the in vitro assessment of dermal absorption of cosmetic ingredients. 14 pp.
- Schmidt, C.W., (2010). Lead in air adjusting to a new standard. *Environmental Health Perspectives* 118, A76-A79.

- Schwartz, J., Dochery D.W. y Neas L.M., (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of Air and Waste Management Association* 46: 927-939.
- Seinfeld ,J.H. y Pandis, S.N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., pp 1323.
- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N., (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change* (2nd ed., p. 1225). Hoboken, EE.UU: John Wiley & Sons, Inc.
- Sharma, R.K., Agrawal, M. y Marshall, F., (2007). Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66: 258–266.
- Sheppard, S.C. y Evenden,W.G., (1994). Contaminant enrichment and properties of soil adhering to skin. *Journal of Environmental Quality* 23: 604-613.
- Siciliano, S.D., James, K., Zhang, G., Schafer. A.N. y Peak, J.D., (2009). Adhesion and enrichment of metals on human hands from contaminated soil at an arctic urban brownfield. *Environ Sci Technol*, 43: 6385–90.
- Siegel, F. R., (2002). *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer.
- Sing, D. y Sing C.F. (2010). Impact of direct soil exposures from airborne dust and geophagy on human health. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 7:1205–1223.
- Singh, R.P. y Agrawal, M., (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag.* 28: 347–358.
- Sipter, E., Rózsa, E., Gruiz, K., Tátrai, E., Morvai, V., (2008). Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens. *Chemosphere*, 71: 1301–1307.
- Skinner, H.C.W., (2007). The earth, source of health and hazards: An introduction to medical geology. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 35: 177–213.
- Spalt, E.W., Kissel, J.C., Shirai, J.H. y Bunge, A.L, (2009). Dermal absorption of environmental contaminants from soil and sediment: a critical review. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*. 19: 119–148.
- Speir T. W., Kettles H. A., Parshotam A., Searle P. L. and Vlaar L. N. C., (1995). A simple kinetic approach to derive the ecological dose value, ED(50), for the assessment of Cr(VI) toxicity to soil biological properties. *Soil Biology and Biochemistry*. 27: 801-810.

- Sracek, O., Choquette, M., Gélinas, P., Lefebvre, R. y Nicholson, R.V., (2004). Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*. 69: 45– 71.
- Summers, Q.A., (1991). Inhaled drugs and the lung. *Clin Exp Allergy*. 21: 259–68.
- Sun, Y.B., Sun, G.H., Xu, Y.M., Wang, L., Liang, X.F. y Lin, D.S., (2013). Assessment of sepiolite for immobilization of cadmiumcontaminated soils. *Geoderma* 193–194: 149–155.
- Suter, G.W., (2007). *Ecological risk assessment*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis.
- Swackhamer, D.L., Paerl, H.W., Eisenreich, S.J., Hurley, J., Hornbuckle, K.C., McLachlan, M., Mount, D., Muir, D. y Schindler, D., (2004). Impacts of atmospheric pollutants on aquatic ecosystems. *Issues in Ecology*. 12: 2-23.
- Swaine D.J., (2000). Why Trace Elements are important. *Fuel Processing Technology*, 6566: 21-33.
- Tang, X.Y., Cui, Y.S., Duan, J. y Tang, L., (2008). Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some chinese soils. *J Hazard Mater*. 160:29–36.
- Timbrell, J.A., (2002). *Introduction to toxicology*. 3rd ed. Florida: Boca Raton.
- Touraille, G.D., McCarley, K.D., Bunge, A.L., Marty, J.P. y Guy R.H., (2005). Percutaneous absorption of 4-cyanophenol from freshly contaminated soil in vitro: effects of soil loading and contamination concentration. *Environ Sci Technol*. 39: 3723–3731.
- Tsolova, V.T., Blagoeva, M., Bech, J., Roca, N. y Dimitrov, M., (2014). Pb, Cu and Zn geochemistry in reclaimed soils (Technosols) of Bulgaria, *J. Geochem. Explor.*, Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.019>.
- U.S. EPA, United States Environmental Protection Agency (1984). *Health Assessment Document for Inorganic Arsenic*. EPA7540/1-86/020. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. USA.
- U.S. EPA, (1989). *Risk assessment guidance for superfund*. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency EPA. Disponible en: <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/index.htm>.
- U.S. EPA, (1992). *Dermal Exposure Assessment: Principles and Applications*. Office of Health and Environmental Assessments, EPA-600-8-91-011B. Washington, DC.

- U.S. EPA, (1996a). Soil Screening Guidance: User's Guide. Office of Emergency and Remedial Response. Washington, DC.
- U.S. EPA, (1996b). Air Quality Criteria for Particulate Matter. Vol. 1. Disponible en: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=2832>.
- U.S. EPA, (1999). Deposition of Air Pollutants to the Great Waters. First Report to Congress. EPA-453/R.93-055. Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC. USA.
- U.S. EPA, (2000). Short Sheet: TRW Recommendations for sampling and analysis of soil at lead (Pb) sites. Washington, DC, USA: Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA #540-F-00-010. OSWER #9285.7-38. Disponible en: <http://www.epa.gov/superfund/lead/products/sssiev.pdf> (Consultado en marzo 2014).
- U.S. EPA, (2001). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume 1: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). Interim Review Draft for Public Comment EPA/540/R/99/005. Office of Solid Waste and Emergency Removal, Washington, DC, USA.
- U.S. EPA, (2002). Third external review draft of air quality criteria for particulate matter.
- U.S. EPA, (2003). Recommendations of the Technical Review Workgroup for Lead for an Approach to Assessing Risks Associated with Adult Exposures to Lead in Soil. EPA-540-R- 03-001, OSWER Dir #9285.7-54. USEPA, RAGS 2004.
- U.S. EPA, RAGS (2004). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) EPA/540/R/99/005 OSWER 9285.7-02EP PB99-963312.
- U.S. EPA, (2006). 40 CFR Parts 53 and 58, revisions to ambient air monitoring regulations, final rule. Disponible en: <http://epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/pt535806.pdf>.
- U.S. EPA, (2007a). Dermal exposure assessment: A summary of EPA approaches. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-07/040F. Available from the National Technical Information Service, Springfield, VA. Disponible en: <http://www.epa.gov/ncea>.
- U.S. EPA, (2007b). Guidance for evaluating the oral bioavailability of metals in soils for use in human health risk assessment. OSWER 9285.7-80. Disponible en: http://www.epa.gov/superfund/bioavailability/bio_guidance.pdf.

- USEPA, 2009. Update of the Adult Lead Methodology's Default Baseline Blood Lead Concentration And Geometric Standard Deviation Parameters. Prepared by the Lead Committee of the Technical Review Workgroup for Metals And Asbestos Office Of Superfund Remediation And Technology Innovation. OSWER 9200.2-82.
- Ulrich, M., (1999). Non-metallic carbonous minerals in the passive treatment of mining wastewater in Slovenia. *Chemical Engineering and Processing*. 39: 249-258.
- UNE-EN 481:1995. Atmósferas en los puestos de trabajo. Definición de las fracciones por el tamaño de las partículas para la medición de aerosoles.
- Ure, A. M. y Davidson, C. M., (2002). Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction. En: *Chemical speciation in the environment*. Eds. Ure, A. M. y Davison, C. M. Blackwell Science. 451 pp.
- Van Berg, R., Denneman, C. A. J. y Roels, J. M. (1993). Risk assessment of contaminated soil: Proposal for adjusted, toxicologically based Dutch clean-up criteria. In *Contaminated Soil '93*, eds. F. Arendt, G. J. Annokke, R. Bosman and W. J. van den Brink, pp. 349-364. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Van Gestel, C.A.M., (2008) .Physico-chemical and Biological Parameters Determine Metal Bioavailability in Soils, *Sci. Total Environ*. 406: 385-395.
- Vaufleury, A.G y Pihan, F., (2002). Methods for Toxicity Assessment of Contaminated Soil by Oral or Dermal Uptake in Land Snails: Metal Bioavailability and Bioaccumulation, *Environ. Toxicol. Chem*. 21: 820-827.
- Veiga del Baño, J.M., (2011). Análisis, reactividad y optimización de filler calizo como enmendante en suelos contaminados por metales pesados. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Viana Rodríguez, M.M., (2004) Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona. (<http://hdl.handle.net/10803/1972>)
- Vidal Otón, J., (2002). Evaluación de los principales procesos de degradación en Fluvisoles calcáricos de la Huerta de Murcia. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Vijver, M.G., Wolterbeek, H.T., Jos P.M. Vink y Van Gestela, C.A.M., (2005). Surface adsorption of metals onto the earthworm *Lumbricus rubellus* and the isopod

- Porcellio scaber is negligible compared to absorption in the body. *Science of the Total Environment* 340: 271–280.
- Vincent, J. H. y Mark, D., (1982). Application of blunt sampler theory to the definition and measurement of inhalable dust. In: *Inhaled particles*. Eds: Walton (Ed.), V. Oxford: Pergamon Press.
- Vincent, J. H., Mark, D., Miller, B. G., Armbruster, L. , y Ogden, T. L., (1990). Aerosol inhalability at higher wind speeds. *Journal of Aerosol Science*, 21, 577–586.
- Vittori Antisari, L., Lo Papa, G., Ferronato, C., Falsone, G., Vianello, G. y Dazzi, C., (2014). In situ remediation of polluted Spolic Technosols using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and smectitic marlstone. *Geoderma* 232–234: 1–9.
- Waalkes, M.P., (2000). Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of Inorganic Biochemistry* 79: 241–244.
- Waisberg, M., Black, W.D., Waisberg, C.M. y Hale, B., (2004). The effect of pH, time and dietary source of cadmium on the bioaccessibility and adsorption of cadmium to/from lettuce (*Lactuca sativa* L. Cv. Ostinata). *Food Chem Toxicol.* 42: 835–842.
- Wang, Q.R., Dong, Y., Cui, Y., Liu, X., (2001). Instances of soil and crop heavy metal contamination in China. *Soil Sediment Contam.* 10: 497–510.
- Wang, X., Chen, T., Ge, Y. y Jia, Y., (2008). Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 554-558.
- Wang, S. y Mulligan, C.N., (2009). Effect of natural organic matter on arsenic mobilization from mine tailings. *J. Hazard. Mater.* 168: 721-726.
- Wang, F., Ouyang, W., Hao, F., Lin, C. y Song, N., (2014). In situ remediation of cadmium-polluted soil reusing four by-products individually and in combination. *Journal of Soils and Sediments*, 14: 451-461.
- Wei, B.G. y Yang, L.S., (2010). A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchem. J.* 94: 99–107.
- Wester, R.C., Maibach, H.I., Sedik, L., Melendres, J. y Wade M., (1993). In vivo and In vitro percutaneous absorption and skin decontamination of arsenic from water and soil. *Fundam. Appl. Toxicol.* 20: 336–340.
- Wester, R.C., Maibach, H.I., Sedik, L., Melendres, J., DiZio, S. y Wade M., (1992). In vitro percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. *Fundam Appl Toxicol* 19: 1–5.

- Wester, R.C., Melendres, J., Logan, F., Hui, X. y Maibach H.I., (1996). Percutaneous absorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from soil with respect to the soil load and skin contact time: in vivo absorption in rhesus monkey and in vitro absorption in human skin. *J Toxicol. Environ Health.* 47: 335–344.
- WHO World Health Organization, (1993). Guidelines for drinking-water quality, Volume 1 — recommendations. World Health Organization. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq2v1/en/.
- WHO, (2002) Guidelines for concentration and exposure-response measurement of fine and ultra fine particulate matter for use in epidemiological studies. WHO Dietrich Schwela, Lidia Morawska, QUT, Dimitrios Kotzias, EC JRC. Published on behalf of the European Commission.
- WHO, (2003). Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. World Health Organization.
- Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K. y Van de Wiele, T., (2011). An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of the Total Environment.* 409: 4016–4030
- Xue-Song, W., Yong, Q. y Yong-Kang, C., (2006). Heavy metals in urban roadside soils, part 1: effect of particle size fractions on heavy metals partitioning. *Environ. Geol.* 50: 1061–1066.
- Yakovleva, E., Hopke, P.K. y Wallace, L., (1999). Receptor modeling assessment of particle total exposure assessment methodology data. *Environmental Science and Technology* .33: 3645-3652.
- Yamamoto N, Takahashi Y, Yoshinaga J, Tanaka A, Shibata Y., (2006). Size distributions of soil particles adhered to children's hands. *Arch Environ Contam Toxicol.* 251: 157–63.
- Yang, J.K., Barnett, M.O., Jardine, P.M. y Brooks, S.C., (2003). Factors controlling the bioaccessibility of arsenic (V) and lead (II) in soil. *Soil Sediment Contam.* 12: 165–79.
- Yay, O.D., Algha, O. y Tuncel, G., (2010). Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *Journal of Environmental Management.* 86: 586-594.

- Young, T.M., Heeraman, D.A., Sirin, G. y Ashbaugh, L.L., (2002). Resuspension of soil as a source of airborne lead near industrial facilities and highways. *Environmental Science and Technology* 36, 2484-2490.
- Younger, (1997). The Longevity of Minewater Pollution: A Basis for Decisión-Making. *Science of the Total Environment*. 194/195: 457-466.
- Zhang J.Y., Zheng C.G., Ren, D.Y., Chou, C.-L., Liu, J., Zeng, R.S., Wang, Z.P., Zhao, F.H. y Ge, Y.T., (2004). Distribution of Potentially Hazardous Trace Elements in Coals from Shanxi Province, China. *Fuel* 83: 129-135.
- Zhang, H., Huang, G.H. y Zing, G.M., (2009). Health risks from arsenic-containted soil in Flin Flon-Creighton, Canada: Integrating geostatistical simulation and dose-response model. *Environmental Pollution*. 157: 2413-2420.
- Zheng, N., Liu, J., Wang, Q. y Liang, Z., (2010). Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast of China. *Science of the Total Environment*, 408: 726-733.
- Zhi-Guo, C., Gang, Y., Yong-Shan, C., Qi-Ming, C., Heidelore, F., Shu-Bo, D., Jun, H. y Bin. W., (2012). Particle size: A missing factor in risk assessment of human exposure to toxic chemicals in settled indoor dust. *Environment International*. 49: 24–30.
- Zhu, Y.G., Williams, P.N. y Meharg, A.A., (2008). Exposure to inorganic arsenic from rice: a global health issue?. *Environ. Pollut.* 154: 169–171.

ÍNDICES DE FIGURAS Y TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. 1.- Medios potencialmente afectados por la contaminación del suelo. Modificado de IHOBE 1998a.	15
Figura 1. 2.- Tabla periódica de elementos en la biosfera, los que están en rojo se consideran elementos potencialmente tóxicos (Galán y Romero, 2008).	16
Figura 1. 3.- Ciclo de los elementos traza en el suelo (modificado de Vidal 2002).	17
Figura 1. 4.- Transformación del paisaje como consecuencia de la actividad minera (Martínez López, 2010).....	21
Figura 1. 5.- Clasificación de los distintos tratamientos para suelos contaminados.	23
Figura 1. 6.- Diferentes capas de tratamiento del Tecnosol piloto.	29
Figura 1. 7.- Vista aérea de la Bahía con las parcelas recuperadas y monitorizadas.	30
Figura 1. 8.- Evaluación del riesgo.	33
Figura 1. 9.- Análisis de riesgos general.....	34
Figura 1. 10.- Esquema genérico del modelo conceptual (Adaptado de Kaifer et al., 2004).....	35
Figura 1. 11.- Datos típicos dosis- respuesta (Environment Agency, 2009).....	39
Figura 1. 12.- Dosis de referencia (Modificado de Environment Agency, 2009).....	41
Figura 1. 13.- Esquema de la exposición por ingesta de suelo.	49
Figura 1. 14.- Esquema de los procesos que intervienen en la biodisponibilidad de un contaminante en el suelo (Modificado de NRC, 2003).	50
Figura 1. 15.- Esquema de los ensayos <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i> desarrollados para evaluar la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo. (Modificado de NEPC, 2003).....	63
Figura 1. 16.- Esquema de la exposición por inhalación.	66
Figura 1. 17.- Distribución del número de partículas en función del diámetro (modificado de EPA, 1996).	67
Figura 1. 18.- Convenio para la toma de muestras de las fracciones inhalable, torácica, respirable, PM10 y PM2.5 según la norma UNE-EN 481:1995.	69
Figura 1. 19.- Interacción entre el material particulado atmosférico y el clima, considerando la influencia del factor antropogénico (según Arimoto, 2001).....	71
Figura 1. 20.- Maniquí (A) y túnel de viento (B) (Modificado de Kennedy y Hinds, 2002).	74
Figura 1. 21.- Representación de las diversas regiones del aparato respiratorio humano (según EPA, 2002).....	75
Figura 1. 22.- Proceso de evaluación del riesgo por contacto dérmico (Modificado de EPA, 1992).	78
Figura 1. 23.- Esquema de la exposición con contacto dérmico.....	79
Figura 1. 24.- Boceto de las tres vías de penetración: intracelular, intercelular y folicular. La imagen superior derecha es un primer plano de la capa córnea que muestra las vías intracelulares e intercelulares (Bolzinger et al., 2012).....	81

CAPÍTULO 3

Figura 3. 1.- Panorámica general de la zona de estudio en el año 1840 (Egea, 1999).	102
Figura 3. 2.- Vista aérea de la Bahía de Portmán. (Modificado de Oyarzun et al., 2013).	106
Figura 3. 3.- Imagen de la bahía de Portmán a finales del siglo XIX. (Fuente: Región de Murcia Digital).	107
Figura 3. 4.- Foto del lavadero Roberto en 1950 (Baños Páez, 2012).	108
Figura 3. 5.- Tubería de descarga de residuos del lavadero. Imagen procedente de (La Verdad, 2013). .	108
Figura 3. 6.- Materiales y procesos en la Bahía de Portmán (Modificado de Martínez Sánchez y Pérez Sirvent, 2013)	109
Figura 3. 7.- Diseño experimental.	111
Figura 3. 8.- Seguimiento de las labores de llenado de los contenedores.	112
Figura 3. 9.- Nave con los contenedores de experimentación.	113
Figura 3. 10.- Imagen de uno de los suelos en el momento de toma de muestras (A) y en la actualidad (B).	114
Figura 3. 11.- Imagen de contenedor y parte superficial de dos suelos de estudio.	114
Figura 3. 12.- A) Medidor de pH y conductividad eléctrica y B) Tamiz de 2mm de luz de malla.	115
Figura 3. 13.- Difractómetro de Rayos X.	116
Figura 3. 14.- Analizador de tamaño de partículas LS 13320 Beckman Coulter (para trabajar en líquido)	118
Figura 3. 15.- Analizador de tamaño de partículas LS 13320 Beckman Coulter (para trabajar en seco) .	119
Figura 3. 16.- Baño termostático con agitación.	122
Figura 3. 17.- PSA Millenium Excalibur, montaje instrumental comercial.	123
Figura 3. 18.- Contra AA700: Espectrómetro de absorción atómica en llama y gráfico.	126
Figura 3. 19.- Atomizador de tubo de grafito en el compartimento de muestras.	126
Figura 3. 20.- Tecnología de llama, introducción de muestras manual.	127
Figura 3. 21.- Etapas del análisis de riesgos.	129

CAPÍTULO 4

Figura 4. 1.- Modelo conceptual.	148
Figura 4. 2.- Imagen de las muestras de estudio tamizadas a 2mm.	149
Figura 4. 3.- Representación grafica de la textura de las muestras de suelos, según USDA. Fuente: http://soils.usda.gov/technical/aids/investigations/texture/ (accedido el 20 de abril de 2013).	151
Figura 4. 4.- Composición mineralógica (%) del sedimento A y sus tratamientos en la fracción <2mm.	154
Figura 4. 5.- Composición mineralógica (%) del suelo A y sus tratamientos en la fracción <250µm.	155
Figura 4. 6.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <2mm.	156
Figura 4. 7.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <250µm.	157
Figura 4. 8.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <2mm.	158
Figura 4. 9.- Eflorescencias salinas.	159
Figura 4. 10.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <250µm.	159

Figura 4. 11.- Composición mineralógica (%) del sedimento D y sus tratamientos en la fracción <2mm.	160
Figura 4. 12.- Composición mineralógica (%) del sedimento D y sus tratamientos en la fracción <250µm.	161
Figura 4. 13.- Diagramas de cajas de las concentraciones de los elementos traza/ metales por tipos de suelos para la fracción menor de 2 mm.	164
Figura 4. 14.- Diagramas de cajas de las concentraciones de los elementos traza/ metales por tipos de suelos para la fracción <250µm.....	166
Figura 4. 15.- Representación de los factores para la identificación de peligros.	180
Figura 4. 16.- Queratosis por arsénico en las palmas de las manos de un paciente que consumió agua contaminada por un largo periodo de tiempo. (Fuente: http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf).....	186
Figura 4. 17.- Cáncer de piel en la palma de un paciente que ingirió agua contaminada con arsénico de un pozo por un largo periodo de tiempo. (Fuente: http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf).....	186
Figura 4. 18.- Frecuencia acumulada de la concentración de arsénico cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	214
Figura 4. 19.- Frecuencia acumulada de la concentración de arsénico no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	215
Figura 4. 20.- Frecuencia acumulada de la concentración de plomo cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	216
Figura 4. 21.- Frecuencia acumulada de la concentración de plomo no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	217
Figura 4. 22.- Frecuencia acumulada de la concentración de cadmio no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	218
Figura 4. 23.- Frecuencia acumulada de la concentración de cobre no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	219
Figura 4. 24.- Frecuencia acumulada de la concentración de cobre no cancerígeno en los diferentes suelos comparados con CMAs cancerígenos (niños línea roja, adultos línea azul).	220
Figura 4. 25.- Riesgo por ingesta de arsénico cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	222
Figura 4. 26.- Riesgo por ingesta de arsénico cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.	222
Figura 4. 27.- Peligro por ingesta de arsénico no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	223
Figura 4. 28.- Peligro por ingesta de arsénico no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.	223
Figura 4. 29.- Riesgo por ingesta de plomo cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	224
Figura 4. 30.- Riesgo por ingesta de plomo cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones. ...	225
Figura 4. 31.- Peligro por ingesta de plomo no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	225

Figura 4. 32.- Peligro por ingesta de plomo no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.	226
Figura 4. 33.- Peligro por ingesta de cadmio no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	227
Figura 4. 34.- Peligro por ingesta de cadmio no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.	227
Figura 4. 35.- Peligro por ingesta de cobre no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones	228
Figura 4. 36.- Peligro por ingesta de cobre no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones	229
Figura 4. 37.- Peligro por ingesta de cinc no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones	230
Figura 4. 38.- Peligro por ingesta de cinc no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	230
Figura 4. 39.- Representación gráfica de los factores para el riesgo por ingesta oral.....	232
Figura 4. 40.- Modelo de contaminación riesgo/peligro por ingesta de EPTs.....	234
Figura 4. 41.- Riesgo de inhalación por As y Cd cancerígenos, tanto en niños como en adultos.....	235
Figura 4. 42.- Riesgo de inhalación por As, Pb y Cd no cancerígenos, tanto en niños como en adultos..	236
Figura 4. 43.- Representaciones gráficas de los factores para el riesgo por inhalació.....	238
Figura 4. 44.- Riesgo por contacto dérmico con contaminantes cancerígenos, para niños y adultos.	239
Figura 4. 45.- Peligro por contacto dérmico con contaminantes no cancerígenos, para niños y adultos. .	240
Figura 4. 46.- Representación gráfica de los factores representativos del riesgo dérmico.	241
Figura 4. 47.- Representación gráfica de la suma del riesgo cancerígeno en adultos para cada tipo de suelos.....	246
Figura 4. 48.- Representación gráfica de la suma del riesgo cancerígeno en niños para cada tipo de suelos.	247
Figura 4. 49.- Representación gráfica de la suma del peligro no cancerígeno en adultos para cada tipo de suelos.....	248
Figura 4. 50.- Representación gráfica de la suma del peligro no cancerígeno en niños para cada tipo de suelos.....	249

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1

Tabla 1. 1.- Micronutrientes y macronutrientes para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos (Galán y Romero, 2008).....	16
Tabla 1. 2.- Tecnologías de tratamiento “in situ”.....	23
Tabla 1. 3.- Protocolo general de un análisis de riesgos (Kaifer et al., 2004).	33
Tabla 1. 4.-Etapas del análisis de riesgos.	36
Tabla 1. 5.- Posibles poblaciones humanas expuestas.....	37
Tabla 1. 6.- Resumen de los factores y procesos que intervienen en la biodisponibilidad de los elementos traza en el suelo (Modificado de Batelle y Exponent, 2000).....	54
Tabla 1. 7.- Funciones y condiciones en cada compartimento del proceso de bioaccesibilidad (ISO, 2007).	57
Tabla 1. 8.- Comparación de los distintos métodos gastrointestinales (Modificado de Intawongse y Dean, 2006).....	59
Tabla 1. 9.- Test de bioaccesibilidad correlacionados con los datos de biodisponibilidad “in vivo” de los suelos contaminados (Modificado de ISO, 2007).....	61
Tabla 1. 10.- Valores límite anuales y diarios, así como número de superación del valor límite diario, vigentes en España. VLD: Valor limite diario.....	68
Tabla 1. 11.- Características del material particulado (Seinfeld y Pandis, 2006)	70

CAPTÍTULO 3

Tabla 3. 1.- Acumulación de elementos en el distrito minero de La Unión: ensayo de cuantificación, según Manteca y Ovejero (1992).....	103
Tabla 3. 2.- Tonelaje mineral de las Sierras de Cartagena.....	103
Tabla 3. 3.- Mezclas realizadas en los distintos contenedores.....	113
Tabla 3. 4.- Condiciones instrumentales en el barrido por DRX.....	117
Tabla 3. 5.- Etapas del proceso de digestión.	120
Tabla 3. 6.- Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para la determinación de As mediante GH-AFS.....	123
Tabla 3. 7.- Parámetros instrumentales para la espectrometría de absorción atómica en llama.	125
Tabla 3. 8.- Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito en el análisis de cobre.	125
Tabla 3. 9.- Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito en el análisis de cadmio.....	125
Tabla 3. 10.- Parámetros instrumentales y etapas del proceso para la espectrometría de absorción atómica en horno de grafito en el análisis de cadmio.....	125
Tabla 3. 11.- Tabla resumen de la información toxicológica de los elementos potencialmente tóxicos. .	131
Tabla 3. 12.- Valores toxicológicos obtenidos para GIABS. (Modificado de EPA, 2004)	132
Tabla 3. 13.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la exposición por ingesta.	133

Tabla 3. 14.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la exposición por inhalación de partículas de suelo.	135
Tabla 3. 15.- Ecuación y parámetros para el cálculo del factor de emisión de partículas.	135
Tabla 3. 16.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la fracción inhalable.	136
Tabla 3. 17.- Ecuación y parámetros para el cálculo de la exposición por contacto dérmico.	137
Tabla 3. 18.- Factor de influencia para las partículas de diámetro menor 250µm.	138
Tabla 3. 19.- Factor de influencia del arsénico soluble.	138
Tabla 3. 20.- Factor de influencia del plomo soluble.	138
Tabla 3. 21.- Factor de influencia cadmio soluble.	138
Tabla 3. 22.- Factor de influencia del cobre soluble.	138
Tabla 3. 23.- Factor de influencia del cinc soluble.	139
Tabla 3. 24.- Factor de influencia del pH.	139
Tabla 3. 25.- Factor de influencia de la mineralogía.	139
Tabla 3. 26.- Factor de influencia de la adherencia.	139
Tabla 3. 27.- Puntuaciones para la dosis estimada.	140

CAPÍTULO 4

Tabla 4. 1.- Listado de elementos de potencial interés.	148
Tabla 4. 2.- Morfología de las muestras.	149
Tabla 4. 3.- Fracción granulométrica.	150
Tabla 4. 4.- Porcentaje de arcilla, limo y arena junto con las texturas para cada contenedor.	151
Tabla 4. 5.- Características generales analíticas.	152
Tabla 4. 6.- Composición mineralógica (%) del suelo A y sus tratamientos en la fracción <2mm.	154
Tabla 4. 7.- Composición mineralógica (%) del suelo A y sus tratamientos en la fracción <250µm.	155
Tabla 4. 8.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <2mm.	155
Tabla 4. 9.- Composición mineralógica (%) del suelo B y sus tratamientos en la fracción <250µm.	156
Tabla 4. 10.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <2mm.	157
Tabla 4. 11.- Composición mineralógica (%) del suelo C y sus tratamientos en la fracción <250µm.	159
Tabla 4. 12.- Composición mineralógica (%) del suelo D y sus tratamientos en la fracción <2mm.	160
Tabla 4. 13.- Composición mineralógica (%) del suelo D y sus tratamientos en la fracción <250µm.	161
Tabla 4. 14.- Composición mineralógica del filler.	161
Tabla 4. 15.- Metales totales en la fracción menor de 2mm (Media ± desviación estándar).	162
Tabla 4. 16.- Metales totales en la fracción menor de 250 µm (media ± desviación estándar).	165
Tabla 4. 17.- Metales solubles en agua.	167
Tabla 4. 18.- Matriz de correlación de Pearson entre características generales, composición mineralógica y contenido total de Fe y EPTs en la fracción <2mm.	169
Tabla 4. 19.- Matriz de correlación de Pearson entre características generales, composición mineralógica y contenido total en la fracción <250µm.	170
Tabla 4. 20.- Concentración biodisponible referida a la fracción <250µm.	173
Tabla 4. 21.- Fracción bioaccesible referida a la fracción <2mm.	175
Tabla 4. 22.- Fracción bioaccesible referida a la fracción <250µm.	176

Tabla 4. 23.- Concentración biodisponible relativa a la tierra fina	177
Tabla 4. 24.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales entre la composición mineralógica, contenido total, características generales y contenido biodisponible.	179
Tabla 4. 25.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras	179
Tabla 4. 26.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.....	194
Tabla 4. 27.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	195
Tabla 4. 28.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.	195
Tabla 4. 29.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de arsénico no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	196
Tabla 4. 30.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.....	196
Tabla 4. 31.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	197
Tabla 4. 32.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.....	197
Tabla 4. 33.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de plomo no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	198
Tabla 4. 34.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cadmio no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.....	198
Tabla 4. 35.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cadmio no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	199
Tabla 4. 36.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cobre no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.....	199
Tabla 4. 37.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cobre no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	200
Tabla 4. 38.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cinc no cancerígeno en adultos usando diferentes concentraciones.....	200
Tabla 4. 39.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por ingesta de cinc no cancerígeno en niños usando diferentes concentraciones.....	201
Tabla 4. 40.- Concentración de exposición (mg.m^{-3}) por inhalación de arsénico cancerígeno y no cancerígeno.....	202
Tabla 4. 41.- Concentración de exposición (mg.m^{-3}) por inhalación de arsénico cancerígeno.....	203
Tabla 4. 42.- Concentración de exposición (mg.m^{-3}) por inhalación de arsénico cancerígeno y no cancerígeno.....	204
Tabla 4. 43.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por contacto dérmico con arsénico cancerígeno y no cancerígeno.....	205

Tabla 4. 44.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por contacto dérmico con plomo cancerígeno y no cancerígeno.....	206
Tabla 4. 45.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por contacto dérmico con cadmio no cancerígeno.	206
Tabla 4. 46.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por contacto dérmico con cobre no cancerígeno.	207
Tabla 4. 47.- Dosis de exposición ($\text{mg.kg}^{-1}.\text{día}^{-1}$) por contacto dérmico con cinc no cancerígeno.....	207
Tabla 4. 48.- Puntuaciones factoriales de influencia de la cantidad de partículas menores de 250 micras. FP250 correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.....	208
Tabla 4. 49.- Puntuaciones factoriales de influencia del contenido en metales solubles en agua correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.	209
Tabla 4. 50.- Puntuaciones Factoriales de influencia del contenido total en metales solubles en agua correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.	209
Tabla 4. 51.- Puntuaciones Factoriales de influencia de pH correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.	210
Tabla 4. 52.- Puntuaciones Factoriales de influencia de la mineralogía correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.	210
Tabla 4. 53.- Puntuaciones Factoriales de influencia de la adherencia correspondientes a las dosis estimadas por vía dérmica.	211
Tabla 4. 54.- Dosis de exposición por vía dérmica (Dde)	211
Tabla 4. 55.- Concentraciones máximas admisibles para los EPT	213
Tabla 4. 56.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales	231
Tabla 4. 57.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras	231
Tabla 4. 58.- Índice de riesgo peligro global de ingesta.	233
Tabla 4. 59.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales	237
Tabla 4. 60.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras	237
Tabla 4. 61.- Factores obtenidos tras el análisis de componentes principales	240
Tabla 4. 62.- Puntuaciones factoriales para cada una de las muestras	241
Tabla 4. 63.- Puntuación final para la estimación de la dosis de exposición dérmica.	243
Tabla 4. 64.- Dosis de exposición por vía dérmica (Dde)	243