

## Aplicació d'oliassa al sòl: aspectes ambientals i agrològics

Jordi Sierra i Llopart

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**DEPARTAMENT DE PRODUCTES NATURALS,  
BIOLOGIA VEGETAL I EDAFOLOGIA**

**UNITAT D'EDAFOLOGIA**

**APLICACIÓ D'OLIASSA AL SÒL:  
ASPECTES AMBIENTALS I AGROLÒGICS**

**Jordi Sierra i Llopart  
Juny 2003**

## **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

## 4.1. CARACTERÍSTIQUES DELS SÒLS I LES OLIASSES

### 4.1.1. Caracterització dels sòls utilitzats al laboratori

Les principals característiques físiques, químiques i biològiques dels horitzons A dels sòls emprats en els experiments bàsics de laboratori d'aquest treball (proves d'extracció, simulació en columnes i respirometria) es mostren a la taula 4.1.1. El sòl G únicament s'ha utilitzat en els experiments respiromètrics.

La mostra T correspon a un sòl de naturalesa calcària i per tant es caracteritza per la presència important de carbonats i un pH relativament elevat. Conté valors acceptables de matèria orgànica i granulometria amb elevat contingut en argiles. Presenta moderada capacitat de retenció d'aigua i d'intercanvi catiònic. El complex de canvi en aquest tipus de sòls està pràcticament saturat per ions calci. Presenta baixa activitat biològica.

Taula 4.1.1. Principals característiques dels sòls T, M i G.  
Ild: inferior al límit de detecció.

Paràmetre	T	M	G
<b>Retenció d'aigua a CC (% pes pes<sup>-1</sup> sòl sec)</b>	66,00	19,40	110,00
<b>pH</b>	8,00	5,60	6,00
<b>CE a 25°C (dS m<sup>-1</sup>)</b>	0,13	0,06	0,10
<b>CaCO<sub>3</sub> (%)</b>	23,20	0,10	ild
<b>Carboni oxidable (%)</b>	1,70	0,71	5,00
<b>N-Kjeldahl (%)</b>	0,18	0,07	0,50
<b>C/N</b>	9,44	10,14	10,00
<b>P assimilable (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	88,01	10,00	62,12
<b>Ca<sup>2+</sup> assimilable (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	12.554,80	4.803,60	8.806,00
<b>Mg<sup>2+</sup> assimilable (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	466,10	645,40	1.235,90
<b>K<sup>+</sup> assimilable (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	520,03	36,36	538,01
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	275,23	36,83	1.205,00
<b>Na<sup>+</sup> assimilable (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	23,00	33,35	108,10
<b>Fenols solubles (mg àcid cafeic kg<sup>-1</sup> sòl sec)</b>	5,60	9,00	15,70
<b>Textura (sorra / llim / argila) %</b>	43,4/22,3/34,3	87,2/7,0/5,8	26,7/61,6/11,7
<b>Classe textural</b>	francargilosa	arenosa	francllimosa
<b>CIC (m eq 100 g sòl<sup>-1</sup>)</b>	18,23	16,20	26,50
<b>Activitat biològica (mg O<sub>2</sub> 100 g sòl<sup>-1</sup> en 30 dies)</b>	190,00	212,00	612,00

La mostra M correspon a un sòl de naturalesa granítica i es caracteritza pel pH àcid, absència de carbonats i textura grollera. Conté valors baixos de matèria orgànica i altres nutrients (N,P,K) i presenta baixa capacitat de retenció d'aigua, poca capacitat d'intercanvi de cations i amb activitat biològica baixa.

La mostra G es caracteritza pel pH àcid, l'absència de carbonats i l'elevat contingut en matèria orgànica fet que afavoreix la capacitat de retenció d'aigua, elevada capacitat d'intercanvi catiònic, i en general presenta una major reserva de nutrients que els sòls anteriors. La textura es francclimosa i quant a l'activitat biològica se'l pot catalogar com a sòl força actiu.

Tant el sòl T com M presenten baixa activitat biològica. Cap dels tres sòls presenta valors anòmals de salinitat i la relació C/N és adequada.

Tots tres sòls presenten propietats diferents, la qual cosa pot permetre observar comportaments diversos respecte l'aplicació d'oliassa a diferents dosis.

#### **4.1.2. Caracterització de les oliasses**

En aquest treball s'han emprat dues oliasses (OT i OC) que provenen de molins amb sistemes d'extracció diferents, les principals característiques de les quals s'inclouen en la taula 4.1.2. Aquestes es caracteritzen per ser residus líquids aquosos amb elevada càrrega orgànica (tant soluble com en suspensió) i per tant tenen gran poder reductor (DQO alta), molta salinitat i elevats continguts en compostos fenòlics. Els anions més abundants són els fosfats, clorurs i fluorurs, i pel que fa als cations abunda sobretot el potassi i en menor mesura el calci per a la oliassa OT, mentre que en l'altra el sodi està en quantitats semblants al potassi. Aquestes oliasses també contenen en proporció sulfats i magnesi. El contingut en nitrogen total és baix i la relació C/N és elevada sobretot en OT. En cap dels dos casos s'ha detectat nitrogen en forma nítrica.

En general l'oliassa OT presenta valors més elevats per a la majoria de paràmetres que l'oliassa OC, aquest fet es deu fonamentalment al sistema d'extracció emprat a l'almàssera. L'oliassa OT prové d'un molí tradicional de premsa on pràcticament no s'hi addiciona aigua en el procés d'extracció de l'oli (0,1 L per kg d'oliva), en canvi l'oliassa OC prové d'un molí amb centrífuga contínua que requereix l'addició d'aigua (a raó d' 1-1,5 L per kg d'oliva) amb la qual cosa esdevé més diluïda.

Taula 4.1.2. Principals característiques de les oliasses, (nd: no detectable). R.A.S. Relació d'adsorció de sodi.

<b>Paràmetre</b>	<b>OT</b>	<b>OC</b>
<b>Aigua (%)</b>	90,49	97,70
<b>Matèria seca (%)</b>	9,51	2,30
<b>Sòlids en suspensió (g L<sup>-1</sup>)</b>	5,61	0,83
<b>pH</b>	4,53	8,55
<b>CE a 25°C (dS m<sup>-1</sup>)</b>	16,24	11,58
<b>Carboni oxidable (%)</b>	3,35	1,40
<b>DQO (mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>)</b>	114.156,00	47.641,00
<b>N-Kjeldahl (%)</b>	0,039	0,042
<b>C/N</b>	85	33
<b>Fenols (mg àcid cafeic L<sup>-1</sup>)</b>	8.320,70	987,80
<b>F<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1.395,00	443,70
<b>Cl<sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1.995,00	1.206,20
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	277,00	137,50
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	nd	nd
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1.737,00	177,40
<b>Na<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	76,00	2.000,78
<b>K<sup>+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	10.310,00	2.640,00
<b>Ca<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	787,00	81,90
<b>Mg<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	178,00	81,10
<b>R.A.S</b>	0,63	37,43

En general, tots els valors dels paràmetres analitzats estan dins els valors habituals d'aquest tipus de residus (veure a l'apartat 1.1.2 de la introducció) excepte el pH i el contingut en sodi per a la oliassa OC. El pH d'aquests residus acostuma a ser àcid. L'oliassa OC presenta com a característiques excepcionals, degut a la neutralització amb hidròxid sòdic que ha sofert, pH bàsic i elevat contingut en sodi.

### 4.1.3. Fenols de l'oliassa: polaritat i adsorció al sòl

S'han efectuat una sèrie d'assajos previs amb les oliasses per comprovar quins dissolvents tenen major afinitat pels fenols que contenen. A més, s'han determinat també les isoterms d'adsorció per conèixer la capacitat de retenció dels fenols de l'oliassa per part de la fracció sòlida dels sòls amb diferents característiques.

#### 4.1.3.1. Polaritat

Per tal de conèixer la hidrofília dels compostos fenòlics de l'oliassa, s'han extractat dues oliasses emprant cinc dissolvents orgànics immiscibles en aigua i de polaritat diferent. L'extracció s'ha efectuat en un embut de decantació afegint oliassa i un dissolvent orgànic a parts iguals, i agitant durant 15 minuts. Abans i després de ser extractades les oliasses s'han determinat els fenols presents a la fase aquosa mitjançant el mètode de Folin-Ciocalteu. Per diferència s'ha calculat la fracció de fenols que ha retingut la fase orgànica. Totes les extraccions s'han dut a terme per duplicat. L'assaig s'ha efectuat amb les oliasses OT i OC. L'oliassa OC s'ha acidificat prèviament amb àcid clorhídric per treballar al pH habitual (4) d'aquest tipus de residus.

Els dissolvents emprats per ordre creixent de polaritat (taula 4.1.3) són: ciclohexà, xilè, diclormetà, octanol i acetat d'etil.

Taula 4.1.3. Índex de polaritat relatiu dels dissolvents emprats d'acord amb Snyder (1974).

<b>Dissolvent</b>	<b>Índex de polaritat</b>
Ciclohexà	0,2
Xilè	2,5
Diclormetà	3,1
Octanol	3,7
Acetat d'etil	4,4
Aigua	10,0

A la figura 4.1.1 i taula 4.1.3 es mostra el percentatge de recuperació de fenols obtingut de les dues oliasses amb els diferents dissolvents. Es pot observar com cadascun dels dissolvents extrau un percentatge molt similar de fenols per a les dues classes d'oliassa. Això demostra que els compostos fenòlics

d'oliasses generades per sistemes d'extracció diferents es comporten de forma molt similar enfront un dissolvent concret, per tant la polaritat dels fenols de les dues oliasses també és semblant.

El percentatge de recuperació dels compostos fenòlics de l'oliassa és proporcional a la polaritat dels dissolvents. Amb el ciclohexà i xilè, que són els més apolars, s'extrau menys d'un 10% dels fenols de l'oliassa. Amb els dissolvents més polars (octanol, diclorometà i acetat d'etil) els percentatges recuperació oscil·len entre el 15 i el 30%. L'acetat d'etil és el dissolvent orgànic assajat amb major polaritat i és el que extrau major quantitat de fenols de l'oliassa, però en tot cas no n'extrau més d'un 30%.

Taula 4.1.4. Percentatge de recuperació dels fenols de cadascuna de les oliasses (OT i OC) amb diferents dissolvents i percentatge mitjà d'extracció de les dues oliasses per a cada dissolvent.

Dissolvent	Oliassa tradicional (OT)	Oliassa continua (OC)	Mitjana OT OC
Ciclohexà	9,3 ± 0,5	10,6 ± 0,8	<b>9,9 ± 0,9</b>
Xilè	8,7 ± 1,0	5,7 ± 0,7	<b>7,2 ± 2,1</b>
Diclorometà	14,0 ± 0,7	15,0 ± 0,9	<b>14,5 ± 0,7</b>
Octanol	19,5 ± 1,0	21,9 ± 0,9	<b>20,7 ± 1,7</b>
Acetat d'etil	31,0 ± 0,8	32,2 ± 0,6	<b>31,6 ± 0,9</b>

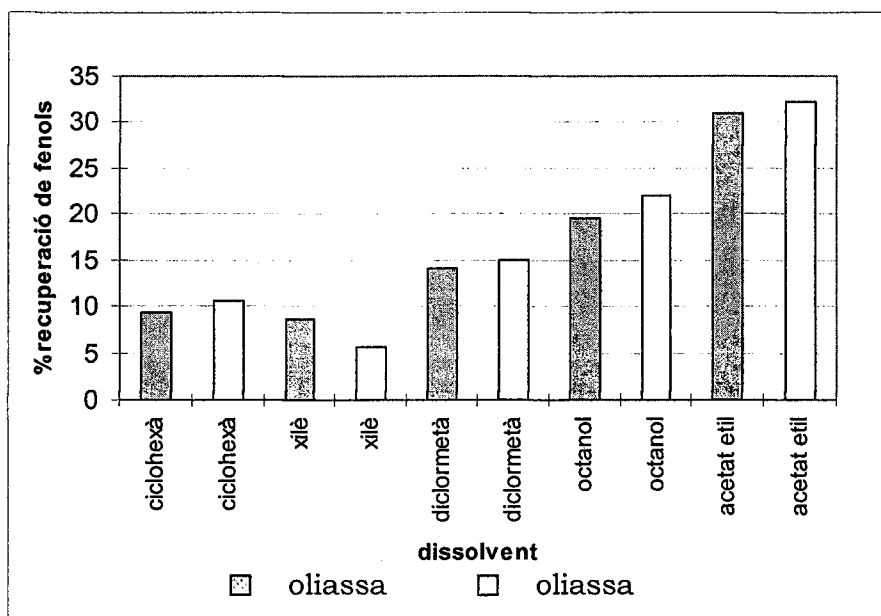


Figura 4.1.1. Representació gràfica del percentatge de recuperació dels fenols de les oliasses (OT i OC) amb diferents dissolvents.



Aquest fet indica que els compostos fenòlics de l'oliassa són més afins per a solvents aquosos (l'aigua reté com a mínim el 70% dels fenols) que no pas els orgànics, això permet preveure que quan s'extractin sòls contaminats amb oliassa s'obtidran major rendiments d'extracció emprant extractants aquosos.

L'octanol és un dissolvent orgànic de referència que s'empra per establir la tendència d'un compost orgànic a acumular-se a la fracció orgànica o als organismes, mitjançant el coeficient  $K_{ow}$  (constant de distribució entre l'octanol i l'aigua), donat que té una relació C/O similar a la dels greixos animals (Clark, 1996).

L'ús del dissolvent octanol permet establir la  $K_{ow}$  dels compostos fenòlics de l'oliassa, considerant a l'oliassa com a una solució aquosa sense altres compostos que no siguin els fenòlics. El valor de mitjà de la  $K_{ow}$  de les oliasses OT i OC és:

$$K_{ow} = 0,207 \pm 0,017$$

La  $K_{ow}$  és un indicador de la bioacumulació potencial d'un compost orgànic al teixit gras d'animals, parts lipòfiles de plantes i també de l'adsorció potencial a la matèria orgànica del sòl (Russel, 1995). Aquest factor també s'ha relacionat amb la solubilitat en aigua, l'adsorció en sòls o sediments i amb el factor de bioacumulació. Valors elevats de  $K_{ow}$  indiquen gran tendència del compost orgànic a quedar adsorbit al sòl, en compartiments amb apreciables continguts en carboni orgànic o a la biota. Els compostos orgànics amb valors baixos de  $K_{ow}$  (<10) són considerats hidrofílics, mentre que aquells amb valors elevats (>  $10^4$ ) es consideren molt hidrofòbics i amb elevada afinitat per acumular-se als teixits grassos i per tant bioacumular-se a la xarxa tròfica (Asante-Duah, 1993).

La  $K_{ow}$  dels compostos fenòlics de l'oliassa és molt propera a zero per tant són compostos molt **hidrofílics**: molt solubles en aigua, per tant fàcilment mobilitzables i amb baixa capacitat per bioacumular-se. La  $K_{ow}$  en principi no està relacionada amb la possible toxicitat, però en un estudi en el que s'investigà l'efecte de diferents classes de fenols sobre l'absorció de fòsfor per

part dels vegetals, s'observà que els fenols amb major  $K_{ow}$  són els més inhibidors de l'absorció del fòsfor (Gass, 1973).

#### **4.3.2. Isotermes d'adsorció**

Malgrat que, com acabem de veure, els fenols de l'oliassa són molt hidrofílics, quan aquests entren en contacte amb el sòl no necessàriament tenen que quedar poc retinguts. Els mecanismes d'adsorció al sòl són molt diversos i complexos, l'adsorció pot ser total o parcial i reversible o irreversible, i influeix en la mobilitat, volatilitat i degradabilitat dels compostos orgànics aportats al sòl. Conèixer aquests processos pot aportar informació sobre la possibilitat de que els fenols de l'oliassa quedin retinguts al sòl o siguin mobilitzats cap a les aigües subterrànies quan s'apliquin aquests residus en sòls.

L'adsorció s'acostuma a estimar a partir de l'esgotament de la substància adsorbida present inicialment en una solució en equilibri amb el sòl, comparant la concentració inicial en la solució amb la existent després de l'equilibri amb una quantitat coneguda d'adsorbent (Porta, 1994). La quantitat adsorbida és funció de la concentració en l'equilibri i la temperatura. En general quan s'incrementa la temperatura l'adsorció minva (Chiou i Shoup, 1985).

Amb la finalitat de conèixer la capacitat del sòl per adsorbir els compostos fenòlics de l'oliassa, s'han obtingut les isotermes d'adsorció amb l'oliassa OT donat que conté més fenols que la OC, i amb les mostres de sòl T i M. Per a la realització de les isotermes d'adsorció s'ha emprat l'oliassa diluïda (amb concentració final d'oliassa del 75%, 50%, 25%, 10%, 1% i 0,1%) i sense diluir, per tal d'obtenir un rang de concentració de fenols ampli: 8.320, 6.340, 4.314, 2.124, 830, 83 i 8,3 mg d'àcid cafeic per litre. Les isotermes s'han efectuat a una temperatura de 25°C, amb un temps de contacte d'una hora i la quantitat de fenols adsorbits s'ha calculat per diferència entre la concentració de la solució inicial i la d'equilibri, i s'han valorat mitjançant el mètode de Folin Ciocalteau.

Les isoterms d'adsorció es poden representar gràficament situant a l'eix d'ordenades la quantitat de substància adsorbida per quantitat d'adsorbent i en abscisses la concentració de la solució en l'equilibri. La forma de la corba pot aportar informació sobre la interacció entre l'adsorbat i l'adsorbent, és a dir en aquest cas entre els fenols de l'oliassa i els sòls assajats. Les isoterms es poden classificar en quatre tipus en funció de la corba descrita (figura 4.1.2): tipus C, L, S i H (Sposito, 1984).

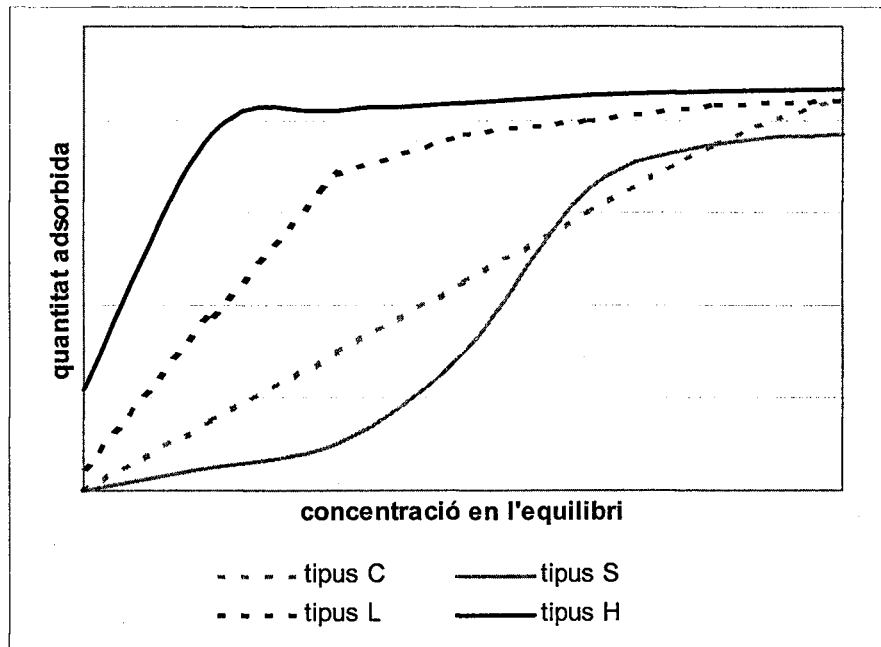


Figura 4.1.2. Principals tipus d'isoterms d'adsorció.

Les isoterms d'adsorció obtingudes amb les mostres de sòl T i M no són lineals i aquesta no linealitat està probablement relacionada amb la menor afinitat dels fenols per les superfícies reactives a mesura que augmenta la seva concentració en la solució. Els compostos fenòlics de l'oliassa s'adsorbeixen en aquests sòls segons el patró de corba tipus L, que a la vegada és el més comú (figura 4.1.3).

La quantitat de substància adsorbida en les corbes de tipus L augmenta inicialment de manera molt ràpida en augmentar la concentració de fenols en solució per disminuir gradualment, fins que es tendeix al punt d'adsorció màxima en que es saturen els punts actius de l'adsorbent, que són de nombre finit, i llavors l'adsorció esdevé mínima.

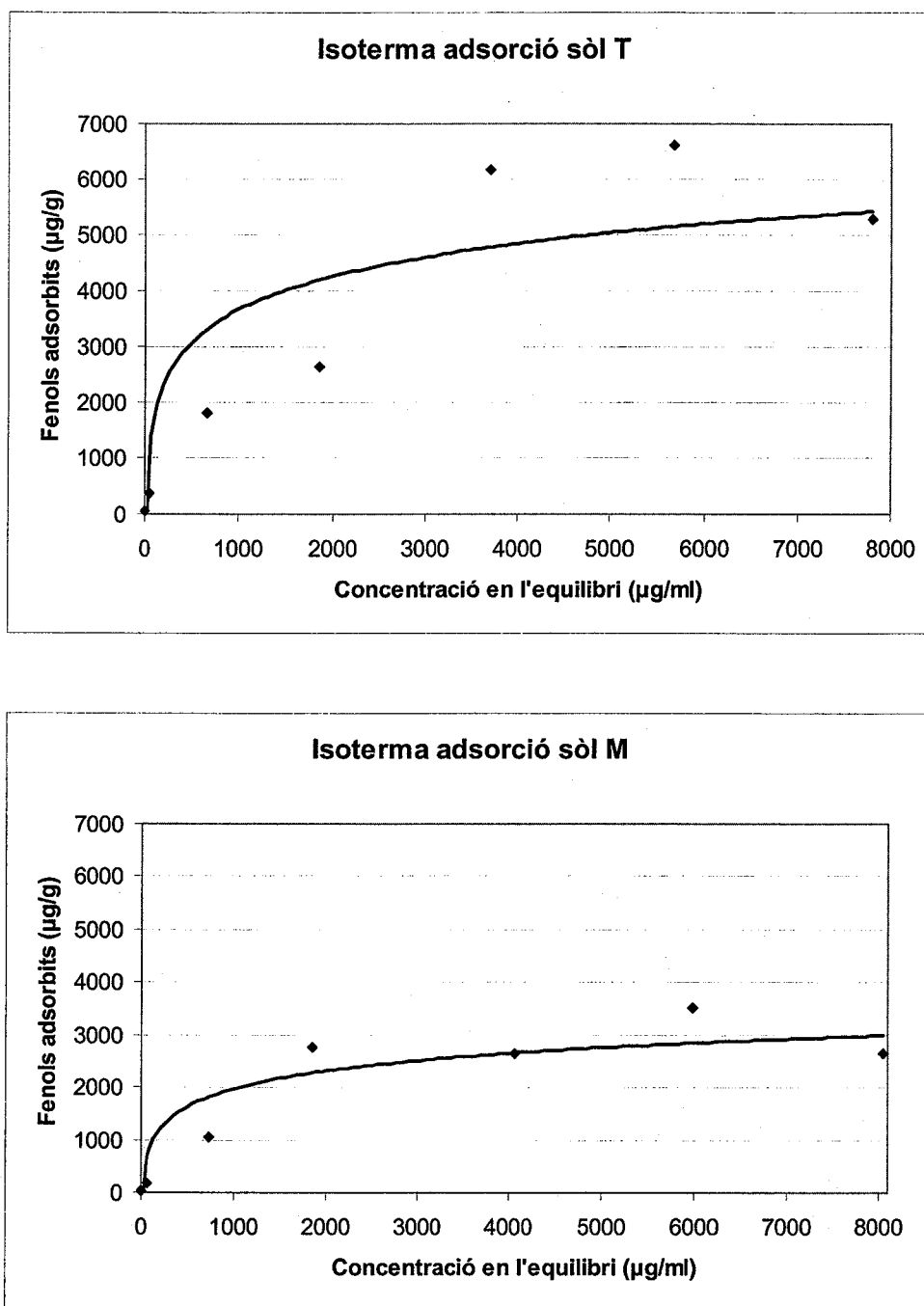


Figura 4.1.3. Isothermes d'adsorció dels fenols de l'oliassa de les mostres de sòl T (dalt) i M (baix). El contingut de fenol està expressat com a àcid cafeic equivalent.

Aquest tipus de corba indica que hi ha elevada afinitat entre l'adsorbat i l'adsorbent, sobretot en els primers estadis de la isoterma, es a dir a baixes concentracions de compostos fenòlics. Comparant les dues corbes, s'observa que la mostra de sòl T presenta una capacitat màxima d'adsorbir fenols de l'oliassa molt més elevada que la de l'M, ja que la corba descrita per la

isoterma es fa asimptòtica per a una adsorció màxima d'uns 5.500 mg d'àcid cafeic per kg, mentre que la mostra de sòl M tendeix a una adsorció màxima de 3.000 mg d'àcid cafeic per kg.

Per a descriure els fenòmens d'adsorció s'acostuma a emprar les equacions de Freundlich (figura 4.1.4) i Langmuir (figura 4.1.5).

La equació de **Freundlich** s'expressa com:

$$X/m = K_d C^{1/n}$$

I, en forma lineal, com:

$$\log X/m = 1/n \log C + \log K_d$$

X és la quantitat adsorbida ( $\mu\text{g}$ ).

m és la quantitat d'adsorbent (g).

C és la concentració de la solució en l'equilibri ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ ).

$K_d$  i  $n$  són constants empíriques relacionades amb l'energia d'adsorció

Aplicant l'equació de Freundlich a les dades obtingudes en aquest experiment (figura 4.1.4) s'observa que el coeficient de correlació lineal  $R^2$  és força elevat per ambdós sòls, fet que indica que l'adsorció dels fenols de l'oliassa al sòl s'adapta força al model d'adsorció descrit per Freundlich, sobretot en el cas del sòl T. D'aquesta equació se'n pot deduir la constant de distribució ( $K_d$ ) i  $n$  que indiquen l'afinitat de cadascun dels sòls emprats per adsorbir els compostos fenòlics de l'oliassa. Com es pot comprovar la  $K_d$  dels fenols de l'oliassa per al sòl T és quasi 4 vegades més gran que per al sòl M, el que suposa una major afinitat del sòl T per adsorbir els fenols de l'oliassa que el sòl M. Els valors de  $n$  superiors a 1 (com en aquests dos casos) indiquen que la constant d'adsorció tendeix a decreixer en augmentar la concentració del solut a la solució.

Segons **Langmuir** l'estat d'equilibri es defineix com aquell en que s'igualen les velocitats d'adsorció i desorció. Langmuir proposà un model d'adsorció

monocapa, que té l'avantatge (a diferència del model anterior) de que defineix un límit finit de sorció, per tant, pot utilitzar-se per estimar la capacitat màxima d'adsorció del sòl enfront a les substàncies a estudiar.

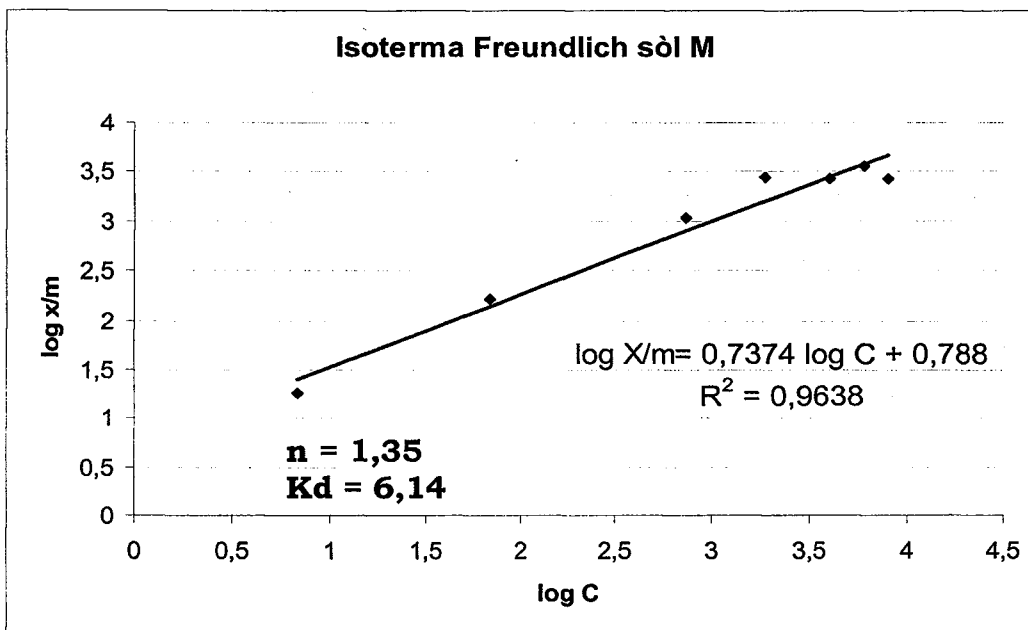
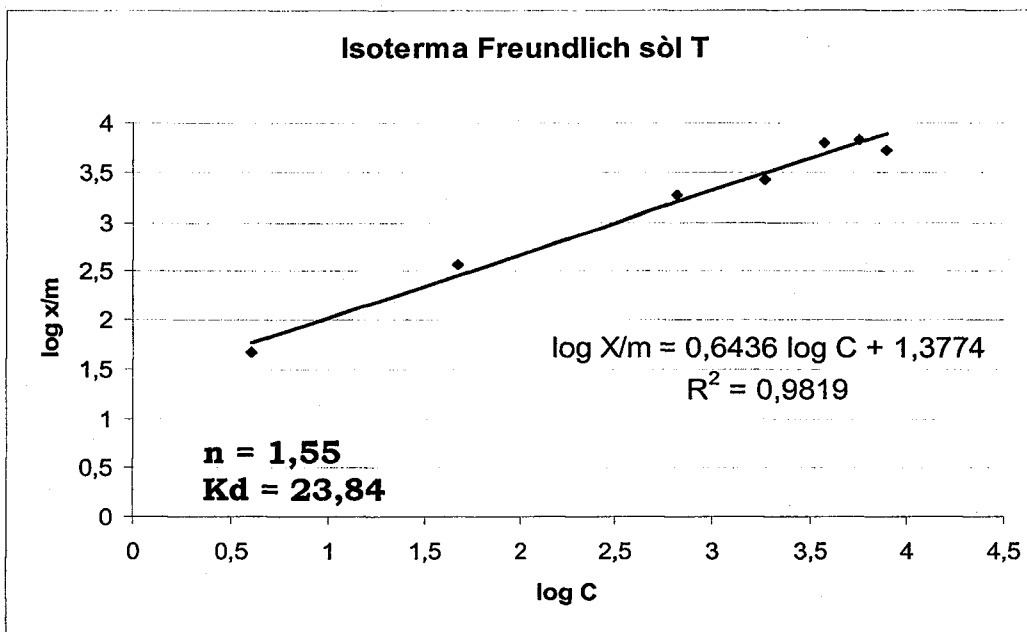


Figura 4.1.4. Isotermes d'adsorció de Freundlich dels sòls T (dalt) i M (baix).

La isoterma de Langmuir es pot expressar com:

$$C/(X/m) = 1/Kb + C/b$$

X és la quantitat adsorbida ( $\mu\text{g}$ ).

m és la quantitat d'adsorbent (g).

C és a concentració de la solució en l'equilibri ( $\mu\text{g ml}^{-1}$ ).

Kb és la constant d'energia de retenció, constant de Langmuir.

b és la capacitat màxima d'adsorció ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

En aplicar l'equació de Langmuir a les dades d'aquest experiment, s'observa que el coeficient de correlació lineal  $R^2$  és força elevat, encara que menor que en el model anterior. En aquest cas s'adapta millor al sòl M. Segons aquest model (figura 4.1.5) el sòl T presenta una constant d'energia de retenció (Kb) quatre vegades major, fet que també s'havia constatat amb l'equació de Freundlich, i presenta una capacitat màxima d'adsorció de  $6.445 \mu\text{g g}^{-1}$ , quasi el doble de la del sòl M, amb  $3.363 \mu\text{g g}^{-1}$ . Aquest fet també s'havia deduït de la representació gràfica de la isoterma. Per tant, es pot afirmar que el sòl T té de l'ordre del doble de la capacitat d'adsorció que el sòl M, fet justificable per la major quantitat de matèria orgànica, argiles i pH que augmenta les càrregues variables que conté.

Comparant els valors obtinguts de la constant de distribució per les diferents isotermes i sòls amb els valors de la taula 4.1.5, se'n dedueix que els fenols de l'oliassa són compostos que, per als sòls assajats, s'aproximen a valors de constant de distribució propers a 5 i, per tant, tenen **moderada capacitat d'adsorbir-se** en sòls. Poden ser transportats per erosió superficial, o bé, quan estan en solució per percolació i drenatge.

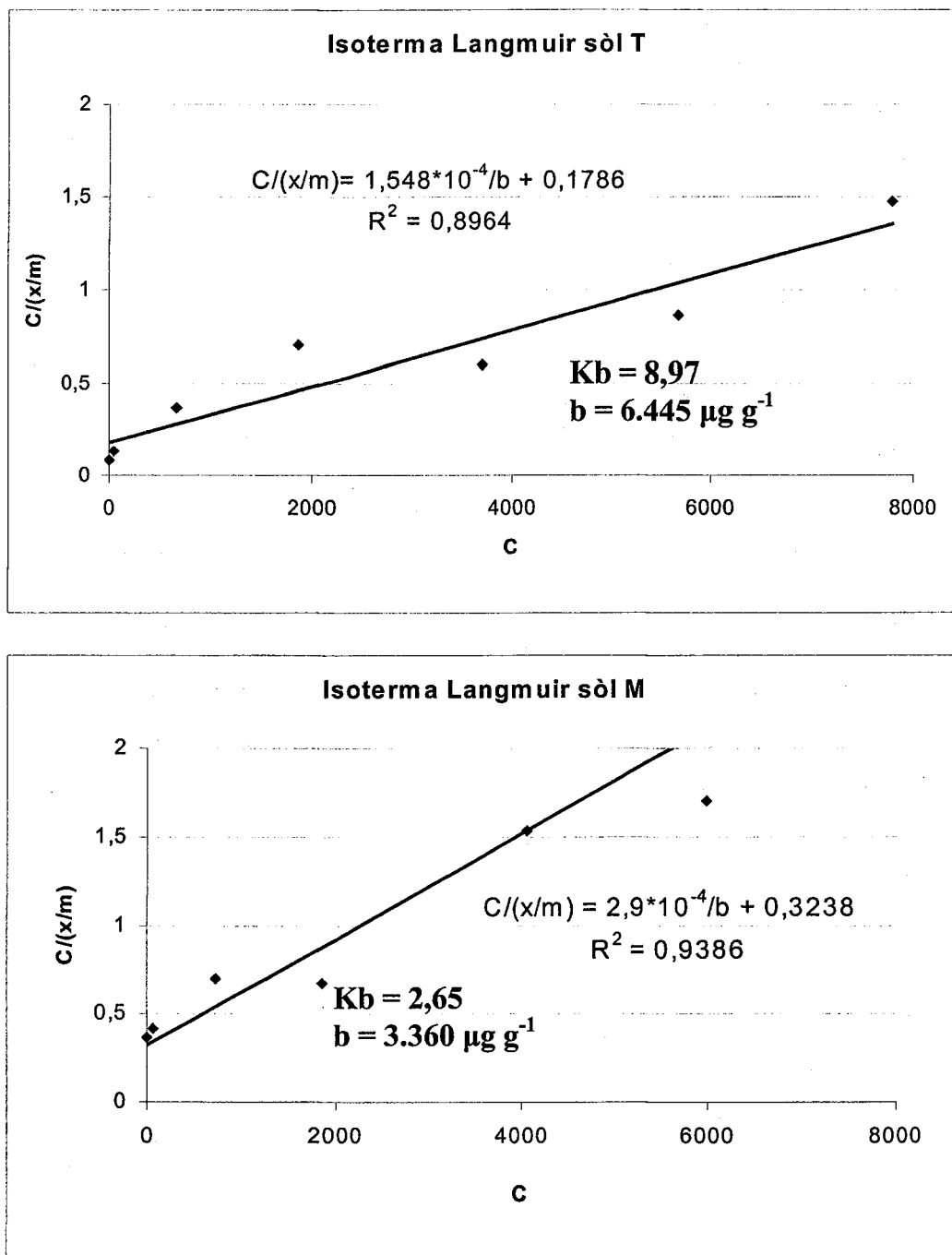


Figura 4.1.5. Isotermes d'adsorció de Langmuir dels sòls T (dalt) i M (baix).

Per tant, d'aquests primers experiments es pot deduir que els fenols de l'oliassa són relativament mòbils enfront dos tipus de sòls de naturalesa i



característiques diferents, per l'elevada hidrofília que presenten i la moderada capacitat de ser adsorbits pels sòls assajats.

Taula 4.1.5. Valors de constant de distribució Kd (Walter et al., 1979).

<b>Valor de la Constant de distribució (Kd)</b>	<b>Afinitat per l'adsorció</b>
Kd $\approx$ 1000	Elevada. Transportats únicament per erosió superficial
Kd $\approx$ 5	Moderada. Transportats per erosió superficial o bé quan estan en solució per percolació i drenatge.
Kd = 0-0,5	Baixa. Tendència a ser transportats per percolació i drenatge.

Aquests resultats però, no són suficients per a conèixer per quins mecanismes són adsorbits part dels fenols aportats per l'oliassa, ni quina serà la distribució i mobilitat real d'aquests compostos quan s'apliqui l'oliassa a la matriu sòl. Per tant, es fa necessari fer més estudis relacionats amb la dinàmica d'aquests compostos en el sòl. En el proper apartat mitjançant l'ús d'extractants específics, s'extractaran els fenols de diferents sòls per intentar aclarir quins són els principals mecanismes responsables de l'adsorció dels fenols al sòl. En un experiment posterior (apartat 4.4) s'estudiarà mitjançant un assaig de simulació en columnes lisimètriques la mobilitat d'aquests compostos al llarg del perfil del sòl i per tant, s'avaluarà el risc de contaminació d'aigües subterrànies com a conseqüència de l'aplicació d'oliassa al sòl.

### **4.3.3. Consideracions finals de les característiques de les oliasses**

Les oliasses són residus aquosos, amb elevada càrrega orgànica (alta DQO) i inorgànica (elevada salinitat) i elevat contingut en compostos fenòlics. També són riques en potassi i en menor mesura fòsfor, magnesi, sulfats i nitrogen.

De l'extracció dels fenols amb diferents dissolvents orgànics i de les isoterms d'adsorció es pot concloure el següent:

- Els compostos fenòlics de l'oliassa es caracteritzen per tenir valors baixos de  $K_{ow}$  (0,207), la qual cosa indica que són compostos poc afins pels dissolvents orgànics i per tant molt hidròfils, mòbils i amb baixa capacitat per bioacumular-se.
- Els sòls utilitzats en aquest treball, de naturalesa i característiques diferents, presenten moderada capacitat per retenir els compostos fenòlics de l'oliassa abans esmentats ( $K_d$  entre 2,6 i 23,8).
- L'adsorció d'aquests compostos al sòl esdevé segons una isoterma de tipus L i presenten bona correlació amb els models de Freundlich (sobretot) i Langmuir.

## 4.2. EXTRACCIÓ DE COMPOSTOS FENÒLICS EN SÒLS

Per a l'extracció de compostos fenòlics de sòls s'han emprat diferents tipus d'extractants a fi i efecte d'establir com es distribueixen aquests compostos en els diferents compartiments de la matriu sòl i establir quin o quins són els extractants més adequats per a l'anàlisi de compostos fenòlics de sòls (tant si han rebut oliassa com no).

La primera qüestió que se'ns planteja és, quin tipus d'extractant convé emprar, si aquós o orgànic. Segons els experiments previs efectuats per a l'extracció de fenols de l'oliassa s'hauria d'obtenir millors rendiments amb extractants aquosos, ja que la major part de fenols romanen a la fase aquosa al extractar l'oliassa amb diferents dissolvents orgànics. En canvi l'EPA per extreure contaminants orgànics en mostres de sòl recomana que s'emprin extractants orgànics. En aquest treball s'han emprat tant solvents orgànics com d'aquosos i els resultats obtinguts es mostren en els propers apartats.

### 4.2.1. Extractants orgànics

Inicialment es va extractar un sòl contaminat per oliassa (mostra B2 procedent de l'abocador d'oliasses de Santa Bàrbara) amb diferents extractants orgànics per veure'n la seva eficàcia. Els dissolvents emprats foren: ciclohexà, xilè, acetat d'etil, una mescla a parts iguals de diclorometà amb acetona (segons mètode EPA 3550). Alguns d'ells ja s'havien utilitzat per extractar les oliasses (apartat 4.1.3). A més, també s'utilitzà aigua i una mescla de metanol aigua (1:1) per comparar la seva l'eficàcia envers els extractants orgànics.

A la taula 4.2.1 es pot comprovar com amb l'ús dels diferents dissolvents orgànics s'obtenen pitjors rendiments d'extracció que amb els extractants aquosos, tal i com es preveia en els assajos efectuats anteriorment amb oliassa. Si bé, s'observa que no fan pas el mateix efecte en les oliasses que en el sòl. Probablement perquè la matriu aquosa de l'oliassa és molt diferent a la complexa i heterogènia matriu sòlida del sòl formada per nombrosos constituents inorgànics i orgànics. Així, per exemple entre els diferents dissolvents orgànics emprats, el més efectiu per extreure els fenols del sòl és el

xilè, que alhora és el menys efectiu per a extractar els fenols de l'oliassa. El diclorometà amb acetona ha resultat ser el segon millor extractant dels orgànics, però tan sols extreu un 1,4% del que extreu l'aigua sola. Segurament el mètode recomanat per la EPA està pensat per a l'extracció de compostos orgànics sintètics (fenols organoclorats, nitrofenols i cresols) i no per a fenols naturals i menys com els d'aquest cas que són clarament hidròfils.

Taula 4.2.1. Concentració de fenols del sòl contaminat de l'abocador de Santa Bàrbara (mostra B2) extractat amb diferents dissolvents i percentatge d'extracció respecte l'aigua.

<b>Extractant</b>	<b>Fenols (mg d'àc. cafeic kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>% d'extracció respecte l'aigua</b>
Ciclohexà	1,7 ± 0,4	0,2
Xilè	15,5 ± 1,1	2,3
Acetat d'etil	3,9 ± 0,4	0,6
Diclorometà:acetona (1:1)	9,7 ± 0,5	1,4
Aigua:metanol (1:1)	121 ± 2,8	18,0
Aigua	671 ± 31,5	100,0

Amb la mescla metanol + aigua, de polaritat intermitja entre els dissolvents orgànics i l'aigua, s'obtenen millors rendiments que amb els dissolvents orgànics, però molt pitjors que amb l'aigua

Un cop comprovada l'ineficiència dels dissolvents orgànics per a l'extracció de compostos fenòlics de sòls contaminats amb oliassa, es procedí a assajar diferents extractants de naturalesa aquosa en mostres de sòls no contaminats contaminats per oliassa, tant amb contaminació pretèrita com amb contaminació recent.

#### **4.2.2. Extractants aquosos**

S'ha procedit a extractar les mostres dels sòls de referència T i M, la mostra de sòl B2 de l'abocador de Santa Bàrbara i els sòls T i M amb un 10% d'oliassa OT afegida en condicions de laboratori (Toli i Moli) amb els extractants aquosos indicats: aigua, aigua calenta (100°C, escalfada amb manta tèrmica), aigua a 100 i 170°C (extracció amb microones), aigua + metanol (1:1), sulfat sòdic 1N, sulfat magnèsic 0,5N, tartrat sòdic 1N, oxalat sòdic 0,5N, pirofosfat

sòdic 0,4N, oxalat sòdic 0,5N + sulfat sòdic 1N, hidròxid sòdic 2N, hidròxid sòdic 2N a 170°C i finalment, hidròxid sòdic (0,1N) + pirofosfat sòdic (0,4N).

#### 4.2.2.1 Extracció de fenols de les mostres de sòls de referència

Els resultats de l'extracció de fenols dels sòls de referència (taula 4.2.2) indiquen que l'extractant menys efectiu dels assajats és l'**aigua a temperatura ambient**, donat que només extreu la fracció que es troba a la solució del sòl. Aquests compostos provenen principalment de la degradació de la lignina, dels processos de síntesi per part dels microorganismes del sòl o d'excretats vegetals, donat que es tracta de sòls que no han rebut cap aport de fenols antròpic. Comparant aquests valors entre les dues mostres, s'observa que l'M conté més fenols solubles que el sòl T. Donat que la matèria orgànica del sòl és una font d'aquests compostos, i tenint en compte que el sòl T té major contingut de matèria orgànica (1,7% C oxidable) envers l'M (amb 0,71%) "a priori" hauria de ser a l'inrevés. Però cal tenir en compte que el tipus de vegetació del sòl M (pineda amb alzines) i les característiques d'aquest sòl, fan que la matèria orgànica sigui menys humificada (humus tipu Moder) i per tant amb més contingut en àcids fúlvics (fracció més soluble de l'humus i alhora rica en grups fenòlics). En canvi a l'humus del sòl T, del tipus Mull càlcic, la matèria orgànica està més evolucionada i per tant abunden més els àcids húmics (també rics en grups fenòlics) i humines càlciques, tots ells molt més estables i per tant menys solubles.

Quan l'extracció s'efectua amb **aigua calenta**, s'extreuen més fenols solubles (entre 3 i 6 vegades més que amb aigua a temperatura ambient) probablement perquè es solubilitzen els presents en la solució del sòl i els dèbilment adsorbits (forces de Van der Waals). El sòl M en aquest cas també conté més fenols solubles pel mateix motiu que s'ha comentat.

En comparar l'extracció amb **aigua calenta (100°C) mitjançant una manta tèrmica** i un aparell de **microones**, s'obtenen millors rendiments amb la manta tèrmica per als dos sòls. Aquest fet probablement es degut a que quan es treballa en un reactor tancat i sense agitació (microones) en augmentar la pressió interior a temperatures baixes (100°C) es dificulta el contacte líquid-

sòlid, per tant cal compensar aquest efecte augmentant la temperatura de treball. En canvi, en un sistema obert (manta tèrmica) al no haver un excés de pressió, l'ebullició de l'aigua afavoreix el moviment de les partícules de sòl en el si del líquid, facilitant l'extracció.

En el cas de l'extracció amb **aigua + metanol** s'obtenen resultats superiors a l'extracció en aigua a temperatura ambient, però no amb aigua calenta. En aquest cas el metanol afavoreix l'extracció d'alguns compostos fenòlics associats a compostos orgànics de tipus més hidrofòbic. També en aquesta ocasió s'obté majors rendiments en la mostra del sòl M.

En extractar amb **sulfat sòdic** o **magnèsic** s'extreuen fenols units bàsicament per intercanvi aniònic reversible. Els compostos fenòlics naturals contenen pKa inferiors (de l'ordre de 4) al pH d'aquests sòls i per tant s'hi troben desprotonats (forma aniònica). Els fenols amb càrrega negativa poden ser adsorbits directament pels òxids de ferro i alumini (contenen càrrega neta positiva a pH àcid) i ser desplaçats per intercanvi aniònic pel sulfat de l'extractant. Els fenols desprotonats també poden unir-se indirectament a càrregues negatives del sòl com ara de les argiles o de la matèria orgànica mitjançant cations polivalents que actuen de pont. Aquests fenols així units no poden ser desplaçats de manera important per cations intercanviables com el sodi o magnesi aportat per l'extractant. Si bé, el sodi dóna millors rendiments d'extracció que el magnesi, probablement per la major capacitat dispersant d'aquest catió. La mostra de sòl T presenta en aquest cas majors continguts en fenols que la del sòl M, segurament degut al major contingut en òxids de ferro i també a l'efecte dispersant del sodi sobre el calci, que és un catió molt dominant en aquest sòl.

Els extractants **tartrat sòdic** i **oxalat sòdic** es caracteritzen per la capacitat de formar quelats amb el calci i magnesi fonamentalment, que actuen com a cations pont majoritaris entre els fenols i la fracció sòlida dels sòls carregada negativament, sobretot en sòls rics en carbonats (sòl T). Aquests ponts de calci i magnesi (cations que en aquest cas no són intercanviables) en ser quelats pel tartrat i oxalat alliberen els fenols adsorbits.

El **pirofosfat sòdic**, a més a més pot formar quelats amb metalls com el ferro i l'alumini quelcom més abundants en el complex de canvi de sòls àcids (M). Per

això amb el pirofosfat s'obtenen encara millors resultats que amb el tartrat i l'oxalat en ambdós sòls. Aquests extractants quelants són molt més efectius que els usats anteriorment (sulfat sòdic i magnèsic) i especialment en la mostra de sòl T.

Tot això demostra que una bona part dels fenols naturals es troben adsorbits aniònicament i de forma indirecta per ponts de cations polivalents, aquest tipus d'adsorció també fou constatada per Dalton (1987) en assajos amb àcid ferúlic.

La mescla d'extractants **oxalat sòdic amb sulfat sòdic** permet (per diferència amb l'oxalat sòdic sol) deduir la fracció de compostos fenòlics que es troben units mitjançant intercanvi aniònic directe. Es pot comprovar com representen una fracció molt petita en ambdós sòls, respecte als intercanviats aniònicament mitjançant ponts catiónics.

L'extractant que extreu més és sense dubte l'**hidròxid sòdic 2N** sobretot en **calent (170°C)** donat que allibera per hidròlisi bàsica els fenols incorporats a la matèria orgànica i sobretot aquells que formen part de manera natural de molècules orgàniques polimeritzades del sòl (humus). D'altra banda el sodi també actua de dispersant, efecte que tindrà més ressò en el sòl T. El sòl T novament n'allibera més quantitat donat que conté més matèria orgànica.

**L'hidròxid sòdic 2N a temperatura ambient**, no sembla tant agressiu com en calent ja que extreu els fenols entre 2 (sòl T) i 4 (sòl M) vegades menys que en calent. Tot i així dóna rendiments semblants al pirofosfat en el cas del sòl T i superiors en el cas de l'M. Novament aquest fet pot explicar-se en base al tipus d'humus. El sòl M, com que té la matèria orgànica menys evolucionada, amb una hidròlisi bàsica més lleu (a temperatura ambient) ja és suficient per a alliberar els fenols incorporats a la matèria orgànica. En canvi el sòl T, amb la matèria orgànica més estable, només s'hidrolitza amb condicions més dràstiques (en calent).

Malgrat que els resultats obtinguts amb el pirofosfat i l'hidròxid sòdic 2N siguin del mateix ordre, això no implica que s'extracti la mateixa fracció de fenols del sòl. El mecanisme d'acció d'aquests extractants és molt diferent.

Mentre que amb el pirofosfat s'extreuen fonamentalment els adsorbits aniònicament per ponts de cations polivalents, amb l'hidròxid sòdic s'alliberen per hidròlisi els fenols enllaçats amb la matèria orgànica. I quan més agressiva és la hidròlisi, més rendiment s'obté ja que es poden arribar a extreure el fenols enllaçats covalentment amb la matèria orgànica i per tant els que ja formen part d'ella i en principi no tenen "significació ambiental o ecològica". Per aquest motiu s'intentà buscar l'extractant que actués a aquests dos nivells, però sense arribar a hidrolitzar la pròpia matèria orgànica del sòl.

La mescla **hidròxid sòdic més diluït (0,1N) amb pirofosfat sòdic (0,4N)**, permet alliberar els fenols adsorbits aniònicament de forma indirecta per ponts catiònics i aquells associats a estructures orgàniques de forma feble. A més a més, el sodi en aquest cas, també fa d'agent dispersant. És l'extractant amb el que s'obtenen majors rendiments a excepció de l'hidròxid sòdic calent, que per la seva agressivitat podria considerar-se com un extractant que altera excessivament la matriu orgànica del sòl.



Taula 4.2.2. Resultats obtinguts en l'extracció de fenols amb diferents extractants de mostres dels sòls de referència T i M, de B2, Toli i Moli. Unitats expressades com a mg d'àcid cafeïc kg sòl sec<sup>-1</sup>.

Extractant	Sòl M	Sòl T	Sòl B2	Toli	Moli
Aigua	9,0 ± 0,9	5,6 ± 0,6	671,0 ± 31,5	249,5 ± 7,2	417,1 ± 12,0
Aigua 100°C manta tèrmica	37,2 ± 2,8	33,5 ± 2,1	1.107,8 ± 46,6	273,4 ± 7,7	459,5 ± 13,0
Aigua 100°C microones	19,6 ± 2,2	16,5 ± 1,7	908,0 ± 38,0	263,9 ± 11,4	443,7 ± 19,2
Aigua 170°C microones	57,7 ± 4,8	35,8 ± 3,2	1.448,0 ± 82,6	284,9 ± 1,8	483,4 ± 3,0
Aigua+metanol (1:1)	19,2 ± 1,8	12,0 ± 1,2	121,0 ± 2,9	155,9 ± 4,0	413,6 ± 10,5
Sulfat sòdic 1N	14,2 ± 1,1	36,3 ± 2,3	757,3 ± 56,5	298,4 ± 3,4	469,1 ± 5,3
Sulfat magnèsic 0,5N	13,0 ± 1,2	28,3 ± 2,5	525,7 ± 30,6	237,8 ± 2,9	329,8 ± 4,0
Tartrat sòdic 1N	95,8 ± 6,1	218,0 ± 11,4	2.116,4 ± 64,6	493,3 ± 22,1	529,3 ± 23,7
Oxalat sòdic 0,5N	102,8 ± 7,9	227,3 ± 15,4	1.772,7 ± 66,6	534,5 ± 20,8	632,7 ± 24,6
Pirofosfat sòdic 0,4N	189,8 ± 10,1	562,0 ± 17,8	2.388,0 ± 88,6	891,3 ± 69,3	538,1 ± 41,9
Oxalat sòdic 0,5N+sulfat sòdic 1N (2:1)	119,0 ± 3,6	194,9 ± 10,5	931,9 ± 20,5	503,8 ± 32,1	620,8 ± 39,5
Hidròxid sòdic 2N	400,2 ± 13,9	518,0 ± 20,1	1.892,9 ± 31,4	784,4 ± 31,1	796,1 ± 31,5
Hidròxid sòdic 2N 170°C	1.695,2 ± 74,4	2.061,9 ± 42,4	3.100,5 ± 85,3	2.270,8 ± 99,6	2.025,2 ± 88,8
Hidròxid sòdic 0,1N+pirofosfat sòdic 0,4N (1:1)	430,1 ± 25,1	653,6 ± 18,4	2512,8 ± 65,6	1.021,6 ± 88,9	861,3 ± 74,9

#### 4.2.2.2. **Extracció de fenols d'una mostra de sòl d'un abocador d'oliasses**

S'han aplicat els diferents extractants a la mostra de sòl B2 de l'abocador de Santa Bàrbara, sòl on s'hi ha estat abocant oliasses durant 9 anys i els resultats (taula 4.2.2) indiquen que:

L'**aigua a temperatura ambient** extreu gran quantitat de compostos fenòlics respecte al seu control (mostra de sòl T), això demostra que gran part dels fenols aportats per l'oliassa estan en forma soluble en el sòl. En augmentar la temperatura d'extracció, s'incrementa el rendiment, fet que demostra que bona part dels fenols aportats per l'oliassa estan molt dèbilment adsorbits en el sòl (forces de Van der Waals).

Pot observar-se que l'extracció amb **aigua + metanol** és molt menys efectiva que l'aigua sola degut a la disminució de la polaritat de l'extractant i, com ja s'ha comentat, els fenols de l'oliassa són molt hidròfils.

L'extracció amb **sulfat sòdic** millora molt lleugerament el rendiment respecte l'aigua a temperatura ambient, gràcies a l'efecte dispersant del sodi comentat anteriorment. El **sulfat magnèsic** no millora el rendiment de l'extracció en relació a l'aigua la qual cosa indica que els fenols aportats per l'oliassa pràcticament no s'han adsorbit per intercanvi aniònic directe i reversible.

Quan s'empren agents complexants (**tartrat, oxalat i pirofosfat**) s'obtenen valors similars per als tres i força superiors (unes tres vegades) als de l'aigua a temperatura ambient. Això demostra que bona part dels fenols aportats per l'oliassa queden retinguts en forma aniònica indirecta al sòl mitjançant ponts amb cations polivalents. D'aquests tres extractants el que extreu més en valor absolut és el pirofostat ja que té més capacitat per complexar ferro i alumini.

La mescla entre l'**oxalat i el sulfat sòdic** no representa cap millora respecte a cadascun d'ells per separat.

L'**hidròxid sòdic 2N a temperatura ambient**, en valors absoluts extreu de forma similar als complexants, tot i que el mecanisme d'extracció és totalment

diferent, fet que demostra que part dels fenols aportats per l'oliassa interaccionen amb la matèria orgànica del sòl.

Amb **hidròlisi bàsica a 170°C** s'extreu més que amb la resta d'extractants ja que es una extracció molt més agressiva que aconseguix atacar encara més, part de la matèria orgànica humificada.

Finalment, l'extracció mitjançant l'associació d'**hidròxid sòdic diluït amb pirofosfat sòdic** presenta valors superiors als obtinguts amb els complexants, donat que a part de l'acció complexant i dispersant, també s'afavoreix la solubilització dels fenols lligats dèbilment a la matèria orgànica del sòl gràcies a la hidròlisi bàsica lleu.

A la figura (4.2.1) es representa gràficament la quantitat de fenols de la mostra de sòl contaminat B2 extractat amb els diferents extractants envers el propi sòl control i alhora sòl de referència T, no contaminat. La diferència de concentracions entre el sòl contaminat B2 i el control T (barra negra) representa la fracció de fenols aportada per l'oliassa. Donat que els fenols aportats per l'oliassa i els propis del sòl són difícils de distingir amb el mètode colorimètric emprat, l'extractant més adequat serà aquell que aconseguixi extreure la màxima quantitat de fenols del sòl contaminat i alhora no n'extregui del sòl control.

D'entre els extractants usats els que presenten més rendiment (amb la barra negra més alta) són el tartrat sòdic, el pirofosfat sòdic, i l'hidròxid sòdic amb pirofosfat. Entre els agents complexants (pirofosfat i tartrat) es preferible usar el pirofosfat ja que, a més de complexar el calci i magnesi, també ho fa amb el ferro i l'alumini. Fet que potser en aquests sòls no té massa importància, però en d'altres sòls podria ser-ho molt més. La combinació d'aquest amb hidròxid sòdic diluït també dóna bon rendiment i permet extreure a més, els fenols dèbilment units a la matèria orgànica. Aquest extractant s'ha emprat clàssicament en sòls per a separar la matèria orgànica de la mineral (Flaig et al., 1975).

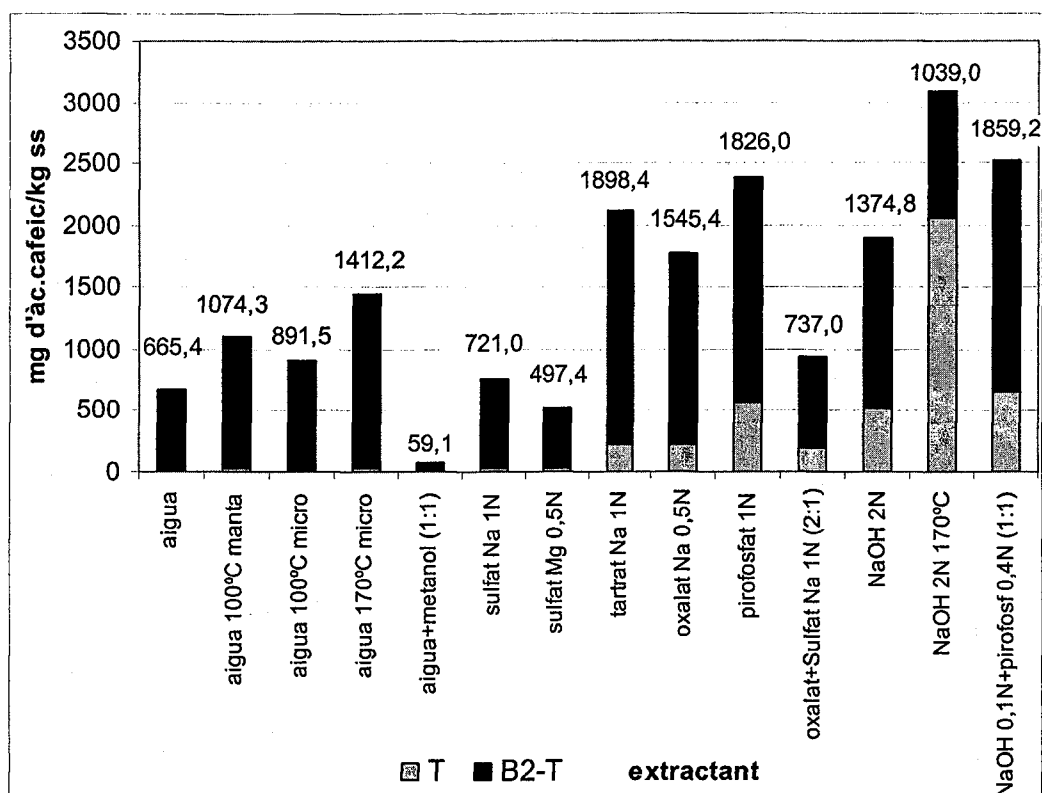


Figura 4.2.1. Representació gràfica del contingut de fenols de la mostra B2 extractada amb diversos extractants. El tram de barra grisa correspon al valor de fenols del sòl control (T) i el negre a la diferència trobada entre les mostres B2 i T (s'indiquen els valors numèrics). La suma dels dos trams equival al contingut de fenols de la mostra B2.

#### 4.2.2.3. Extracció de fenols en sòls contaminats amb oliassa al laboratori

En aquest apartat es pretén estudiar l'efecte dels diferents extractants assajats anteriorment, amb mostres de sòl (T i M) contaminades recentment amb oliassa al laboratori (referències **Toli** i **Moli**) i comparar-los amb un sòl contaminat al camp de fa temps (mostra B2). En aquest darrer cas els fenols han tingut suficient temps per interaccionar més activament, física, química i biològicament amb el sòl, mentre que amb les mostres contaminades recentment al laboratori, les interaccions en principi haurien de ser més febles.

Aquest experiment s'ha realitzat afegint un 10% d'oliassa (OT) als sòls T i M, de manera que la concentració final teòrica de fenols quedava en uns 600 mg d'àcid cafeic  $\text{kg}^{-1}$  (valor similar al contingut de fenols solubles de la mostra B2). El temps de contacte entre l'oliassa i els sòls, abans d'efectuar l'extracció, ha estat d'una hora. Aquest període de temps és suficientment llarg per a què esdevinguin processos d'adsorció dels fenols al sòl i alhora és suficientment curt per a què no hi hagin fenòmens de degradació biològica importants.

En extractar el sòl **Toli** amb els diferents extractants s'observa que el comportament d'aquests és similar al observat amb els sòls controls T i M. L'efectivitat de l'extracció (veure barres negres de la figura 4.2.2) de l'**aigua** a diferents temperatures són molt similars. En afegir **sulfat sòdic** millora lleugerament l'extracció, fet atribuïble, com ja s'ha comentat, al poder dispersant del sodi i no pas l'intercanvi aniònic amb l'anió sulfat.

En extractar amb **agents complexants** millora considerablement el rendiment de l'extracció respecte l'aigua, fet que demostra que els fenols aportats per l'oliassa ràpidament són adsorbits aniònicament mitjançant ponts amb cations polivalents.

L'**hidròxid sòdic 2N** extrau menys que els complexants, per tant la fracció lligada a la matèria orgànica és menor, i l'**hidròxid sòdic diluït amb pirofosfat** és més efectiu gràcies al mecanisme d'extracció combinat que presenta.

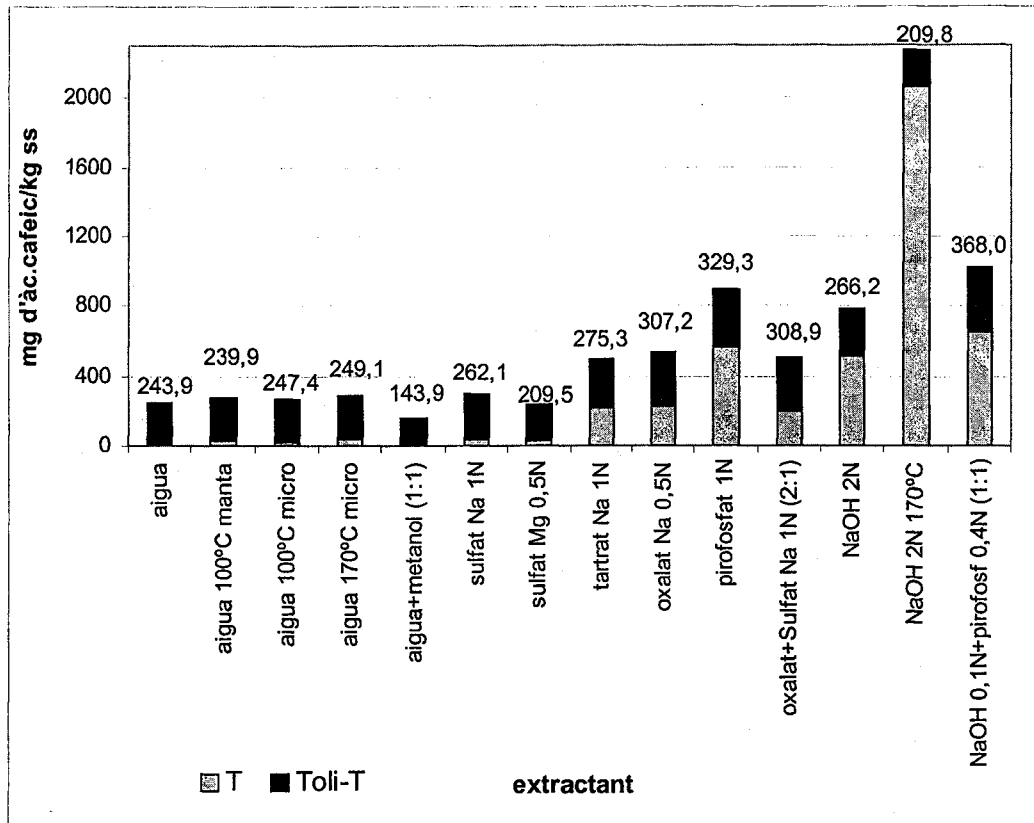


Figura 4.2.2. Representació gràfica del contingut de fenols de la mostra Toli extractada amb diferents extractants. El tram de barra grisa correspon al valor de fenols del sòl control (T) i el negre a la diferència trobada entre les mostres Toli i T (s'indiquen els valors numèrics). La suma dels dos trams equival al contingut de fenols de la mostra Toli.

Pel que fa a la mostra de sòl **Moli** el comportament dels diferents extractants és també pràcticament igual que el del sòl Toli. El sulfat sòdic també millora l'extracció respecte l'aigua, i l'oxalat es perfila com el millor complexant en aquest cas.

En comparar l'efectivitat de cada extractant enfront les mostres de sòls Toli i Moli s'observa que els extractants són més efectius per al sòl Moli, les diferències amb el sòl M van de 316 a 530 mg d'àcid cafeic  $\text{kg}^{-1}$ , mentre que per al sòl Toli les diferències amb el sòl T estan entre 144 i 368 mg d'àcid cafeic  $\text{kg}^{-1}$ . Aquest fet és atribuïble a que el sòl T té major capacitat de retenció, fonamentalment per l'adsorció indirecta dels fenols a través de ponts catiónics i la condensació amb la matèria orgànica més humificada i estable.

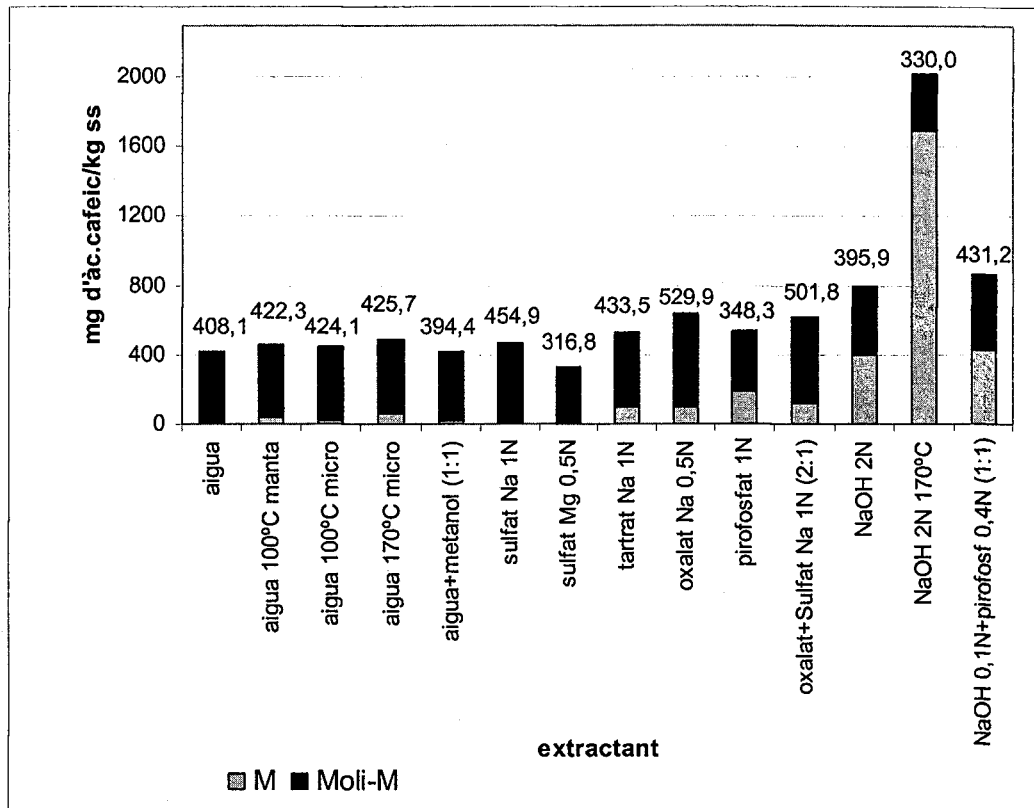


Figura 4.2.3. Representació gràfica del contingut de fenols de la mostra Moli extractada amb diferents extractants. El tram de barra grisa correspon al valor de fenols del sòl control (M) i el negre a la diferència trobada entre les mostres Moli i M (s'indiquen els valors numèrics). La suma dels dos trams equival al contingut de fenols de la mostra Moli.

Aquesta major capacitat de retenció del sòl T ja s'havia constatat amb les isoterms d'adsorció (apartat 4.1.4).

#### 4.2.2.4 Comportament dels diversos extractants

Aquests resultats permeten deduir que l'eficàcia dels extractants assajats és vàlida tant per sòls (de referència) no contaminats com per sòls contaminats amb oliassa. I en general, podem afirmar que tant els fenols naturals del sòl com els aportats per l'oliassa es troben fonamentalment repartits entre la solució del sòl, adsorbits aniònicament mitjançant ponts amb cations polivalents i lligats a la matèria orgànica. Els extractants més capaços de solubilitzar els fenols d'aquests compartiments del sòl són: l'aigua (per als

solubles), el pirofosfat (per als adsorbits aniònicament) i l'hidròxid sòdic 2N (per als lligats a la matèria orgànica).

Aplicant aquest raonament (taula 4.2.3) s'observa que el **sòl T** presenta una fracció de fenols solubles molt minsa (0,5%) i la resta es reparteixen a parts iguals entre les formes adsorbides aniònicament (51,8%) i les formes lligades a la matèria orgànica (47,7%). Els fenols solubles del **sòl M** també representen una part molt petita (1,5%), en canvi la matèria orgànica és el major reservori de fenols (67,3%) donat que conté menys cations polivalents que el sòl T per formar ponts amb els fenols. La fracció adsorbida en forma aniònica seria de l'ordre del 31%.

El sòl **Toli** experimenta un fort increment de la fracció soluble respecte al sòl T (de 0,5 a 17,5%), en canvi les fraccions intercanviable i lligada a la matèria orgànica disminueixen (en percentatge i no en valor absolut) per igual, fet que indica que la major part dels fenols aportats per l'oliassa van a parar a la solució del sòl i els demés es reparteixen equitativament entre aquests altres dos compartiments. El sòl **Moli** també experimenta un increment de la fracció soluble encara més acusat que el sòl Toli, degut a que la intensitat de les interaccions entre els fenols i la matriu sòlida del sòl són menys abundants i més febles. La fracció soluble en aquest cas representa el 45,5% del total. Els demés fenols interaccionen més amb la matèria orgànica, ja que aquesta està menys polimeritzada i, per tant, és més reactiva i juga un paper més important en l'adsorció que no pas els ponts amb cations polivalents.

El **sòl B2** (contaminat al camp i de fa temps) també presenta una fracció de compostos fenòlics solubles força superior (18%) al sòl T i la fracció lligada a la matèria orgànica (33,8%) es veu superada la fracció de fenols retinguts aniònicament principalment per ponts de calci (47,6%).

El sòl B2 es comporta de forma molt similar al Toli, augmentant la fracció de fenols solubles (respecte la mostra de sòl control T), la fracció intercanviable és manté més o menys constant i la lligada a la matèria orgànica és inferior en el cas del sòl B2. Però si estimem la fracció de fenols que està dèbilment adsorbida a la matèria orgànica (restant al valor de l'extracció amb hidròxid sòdic + pirofosfat el valor de l'extracte amb pirofosfat sol) s'observa que el sòl



B2 únicament el 10% dels fenols adsorbits a la matèria orgànica ho està de forma feble, en canvi el sòl Toli suposen un 25%. Per tant, això indica que els fenols que inicialment estan dèbilment adsorbits a la matèria orgànica amb el pas del temps s'aniran incorporant a aquesta de forma irreversible. Diversos autors han constatat que els fenols tenen molta afinitat per lligar-se a la matèria orgànica del sòl sobretot de forma irreversible (Haider et al., 1977; Dalton, 1989).

Taula 4.2.3. Distribució dels compostos fenòlics en les mostres de sòl. Pel càlcul de les fraccions soluble, intercanviable i lligada a la matèria orgànica s'han considerat els resultats de l'extracció amb aigua (temperatura ambient), amb pirofosfat sòdic, i amb hidròxid sòdic 2N (temperatura ambient) respectivament.

Mostra	Fracció soluble	Fracció adsorbida aniónicament	Fracció lligada a la matèria orgànica
<b>T</b> mg kg <sup>-1</sup>	5,6	556,4	512,6
	<b>0,5</b>	<b>51,8</b>	<b>47,7</b>
<b>Toli</b> mg kg <sup>-1</sup>	249,5	641,8	534,9
	<b>17,5</b>	<b>45,0</b>	<b>37,5</b>
<b>B2</b> mg kg <sup>-1</sup>	671,0	2388,0	1892,9
	<b>18,6</b>	<b>47,6</b>	<b>33,8</b>
<b>M</b> mg kg <sup>-1</sup>	9,0	180,8	391,2
	<b>1,5</b>	<b>31,1</b>	<b>67,3</b>
<b>Moli</b> mg kg <sup>-1</sup>	417,1	121,0	379,0
	<b>45,5</b>	<b>13,2</b>	<b>41,3</b>

En els tres casos estudiats queda palès que quan s'aporta oliassa al sòl, el compartiment del sòl que pot veure's més enriquit en fenols és la **solució del sòl**. Fet que indica que bona part dels fenols aportats pel residu són altament solubles i per tant biodisponibles, i podent també ocasionar problemes ambientals com a conseqüència de l'elevada mobilitat que presenten en la matriu sòl. D'altra banda, l'elevada biodisponibilitat pot facilitar el contacte amb microorganismes transformadors de fenols i per tant afavorir-ne la possible degradació o incorporació a la matèria orgànica del sòl (Müller i Mahro, 2001). Per tant, l'extractant que proporciona més informació sobre aquesta fracció és l'**aigua** que alhora, ens proporcionarà la fracció de fenols del sòl que potencialment pot mobilitzar-se amb les aigües i amb més capacitat contaminant.

D'aquests experiments també es pot deduir que les interaccions que es donen entre els fenols aportats per l'oliassa i la fracció sòlida del sòl, en un sòl

recentment contaminat (Toli), són molt similars a les que experimenta un sòl no tant recentment contaminat (B2). Això indica que les interaccions entre els fenols de l'oliassa i la fracció sòlida del sòl són molt ràpides (<1h) incloses les reaccions amb la matèria orgànica, fet que també va ser constatat per Dalton (1989). Donat que aquestes unions són de caràcter irreversible (per la formació d'enllaços covalents) i només s'alliberen amb hidròlisi bàsica forta, els fenols implicats poden ser considerats de molt baix poder contaminant ja que resten poc actius de cara a ocasionar efectes tòxics. Per tant, s'ha considerat més convenient emprar hidròxid sòdic diluït per a estimar la quantitat de fenols adsorbida més dèbilment a la matèria orgànica. L'extractant que engloba la fracció soluble, la adsorbida aniònicament i la lligada feblement a la matèria orgànica és **l'hidròxid sòdic 0,1N + pirofosfat sòdic 0,4N** i per tant, serà l'extractant que s'emprarà a partir d'ara per a quantificar els fenols adsorbits al sòl, a més de l'**aigua** a temperatura ambient per quantificar les formes solubles.

#### **4.2.2.6. Efecte de diferents variables en l'extracció**

A fi i a efecte de conèixer la influència de la proporció sòl:extractant en el rendiment de l'extracció d'un sòl contaminat amb oliassa, s'ha extractat per triplicat el sòl B2 amb aigua a temperatura ambient, utilitzant amb diferents relacions de sòl:extractant (1:5, 1:10 i 1:25). Pot observar-se (figura 4.2.4) com la proporció sòl:extractant no influeix significativament en el rendiment de l'extracció. Donat que no s'han trobat diferències entre les els tres assajos s'ha considerat que la relació 1:10 pot ser la més adequada, ja que és una relació comunament emprada per a l'anàlisi de sòls i a més a més és la recomanada, entre altres, per la Societat Canadenca de la ciència del Sòl (Lowe, 1993) per a l'extracció de fenols solubles.

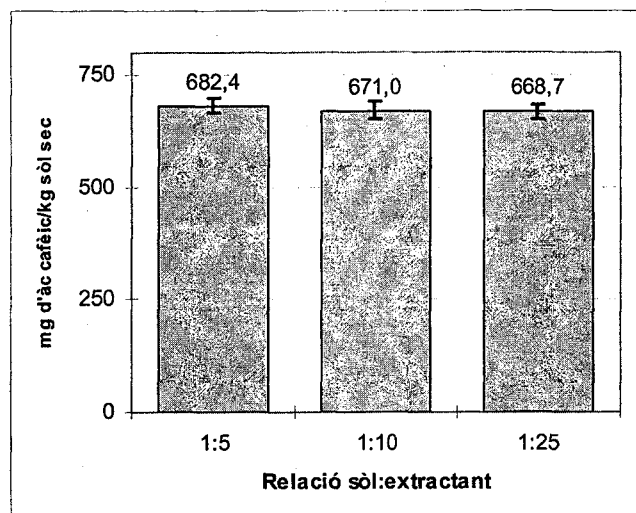


Figura 4.2.4. Concentració de fenols solubles de la mostra de sòl B2 extreta a diferents proporcions de sòl:extractant.

Paral·lelament s'ha extractat el mateix sòl mitjançant agitació mecànica durant 12 hores i amb un aparell d'ultrasons durant 10 minuts per avaluar quin sistema d'extracció proporciona millors rendiments. Els resultats indiquen (figura 4.2.5) que, malgrat que l'extracció amb ultrasons té un efecte més dispersant, aquest efecte es veu compensat quan l'agitació s'efectua durant un període de temps suficientment llarg, com per exemple 12 hores, tant per l'extracció amb aigua com amb hidròxid sòdic diluït i pirofosfat sòdic.

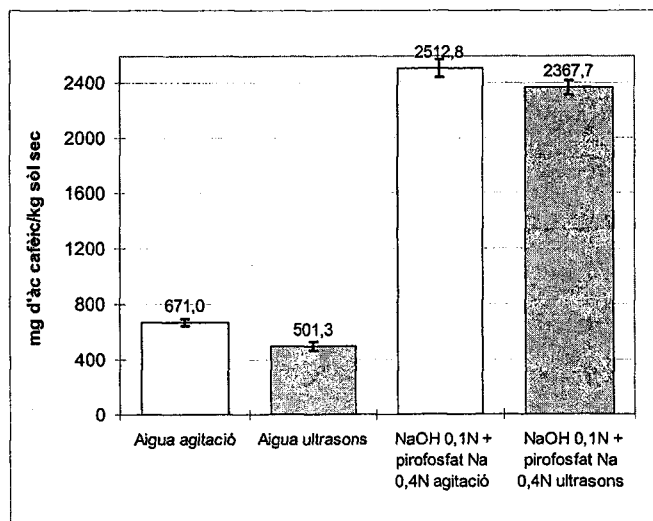


Figura 4.2.5. Concentració de fenols de la mostra de sòl B2 extrets amb aigua i hidròxid sòdic amb pirofosfat sòdic emprant com a sistema d'extracció l'agitació i ultrasons.

Després d'aquests seguit d'experiments s'ha considerat que la millor forma d'extractar als fenols tant de sòls contaminats per oliassa com no, tenint en compte els principals mecanismes d'adsorció d'aquests compostos, és amb **aigua a temperatura ambient** per conèixer la fracció soluble i **hidròxid sòdic 0,1N + pirofosfat sòdic 0,4N** per a conèixer la fracció de fenols soluble més l'adsorbida aniònicament i la fracció feblement lligada a la matèria orgànica del sòl. Una proporció sòl:extractant de 1:10 i l'agitació durant 12 hores sembla el més adequat.

A partir d'ara tots els anàlisis de compostos fenòlics es realitzaran emprant com a extractant l'aigua i/o hidròxid sòdic 0,1N amb pirofosfat sòdic 0,4N.

#### **4.2.3. Consideracions sobre l'extracció de compostos fenòlics en sòls**

Per a l'extracció de compostos fenòlics en sòls contaminats per oliassa, han resultat ser més efectius els extractants aquosos que no pas els orgànics.

En sòls no contaminats, els fenols d'origen naturals es troben majoritàriament lligats a la matèria orgànica del sòl i adsorbits aniònicament mitjançant ponts amb cations polivalents. La distribució relativa dels fenols entre aquests compartiments depèn del tipus de matèria orgànica del sòl i de la quantitat de cations polivalents, especialment de calci. La fracció de fenols solubles és molt petita.

En canvi, en sòls contaminats per oliassa, els fenols aportats per aquesta, enriqueixen principalment la fracció soluble, encara que una bona part d'aquests també són adsorbits irreversiblement a la matèria orgànica del sòl i mitjançant ponts amb cations polivalents. La proporció relativa depèn de la textura del sòl, del tipus de matèria orgànica i de la presència de calci.

Les interaccions entre els fenols de l'oliassa i la fracció sòlida del sòl esdevenen molt ràpidament (< 1 hora).

Per a l'extracció la fracció de fenols solubles ha donat bon resultat la utilització d'aigua destil·lada a temperatura ambient, sent un bon indicador per a diferenciar sòls contaminats per oliassa dels que no ho estan. El pirofosfat sòdic 0,4N ha resultat útil per a extreure els fenols adsorbits aniònicament per ponts amb cations; i per a la fracció lligada irreversiblement a la matèria orgànica del sòl, l'hidròxid sòdic 2N.

Donat que els fenols adsorbits irreversiblement a la matèria orgànica del sòl tenen poca rellevància des del punt de vista ecotoxicològic, s'ha proposat l'ús del pirofosfat sòdic 0,4N junt amb l'hidròxid sòdic 0,1N amb la finalitat de conèixer la fracció dèbilment lligada a la matèria orgànica del sòl i la adsorbida mitjançant ponts amb cations polivalents. Aquest extractant pot ser un bon indicador de l'acumulació de compostos fenòlics al sòl, per l'aport d'oliassa.

Una proporció sòl:extractant 1:10 (p:v) i l'agitació mecànica durant 12 hores sembla el més adequat.

### **4.3. CARACTERITZACIÓ I EVOLUCIÓ DE LES CARACTERÍSTIQUES DELS SÒLS D'UN ABOCADOR D'OLIASSES**

En aquest apartat s'han estudiat algunes de les característiques físiques, químiques, fisico-químiques i biològiques dels sòls presents a l'abocador d'oliasses de Santa Bàrbara (figura 4.3.1). Els resultats s'han dividit en dos subapartats. En el primer es mostren els resultats dels tres perfils estudiats un cop clausurat l'abocador, i en el segon es mostren els resultats de l'evolució al llarg de sis anys d'alguns paràmetres edafològics i nivells de contaminació.

#### **4.3.1. Estudi dels perfils edafològics**

Com ja s'ha esmentat en el capítol de material i mètodes, un any després de la clausura de l'abocador es van realitzar tres perfils edafològics: perfil BASSA, TRANSEPTE i CONTROL (figura 4.3.2), que permetien veure l'efecte de l'aport massiu d'oliassa sobre les propietats del sòl, així com l'acumulació de compostos fenòlics.

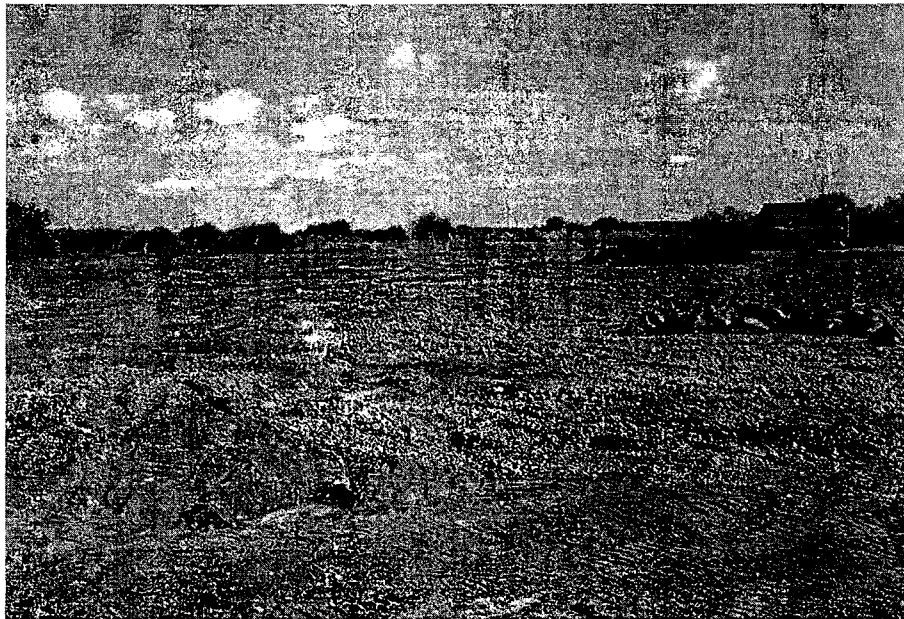


Figura 4.3.1. Imatge de l'abocador d'oliasses de Santa Bàrbara un cop clausurat.

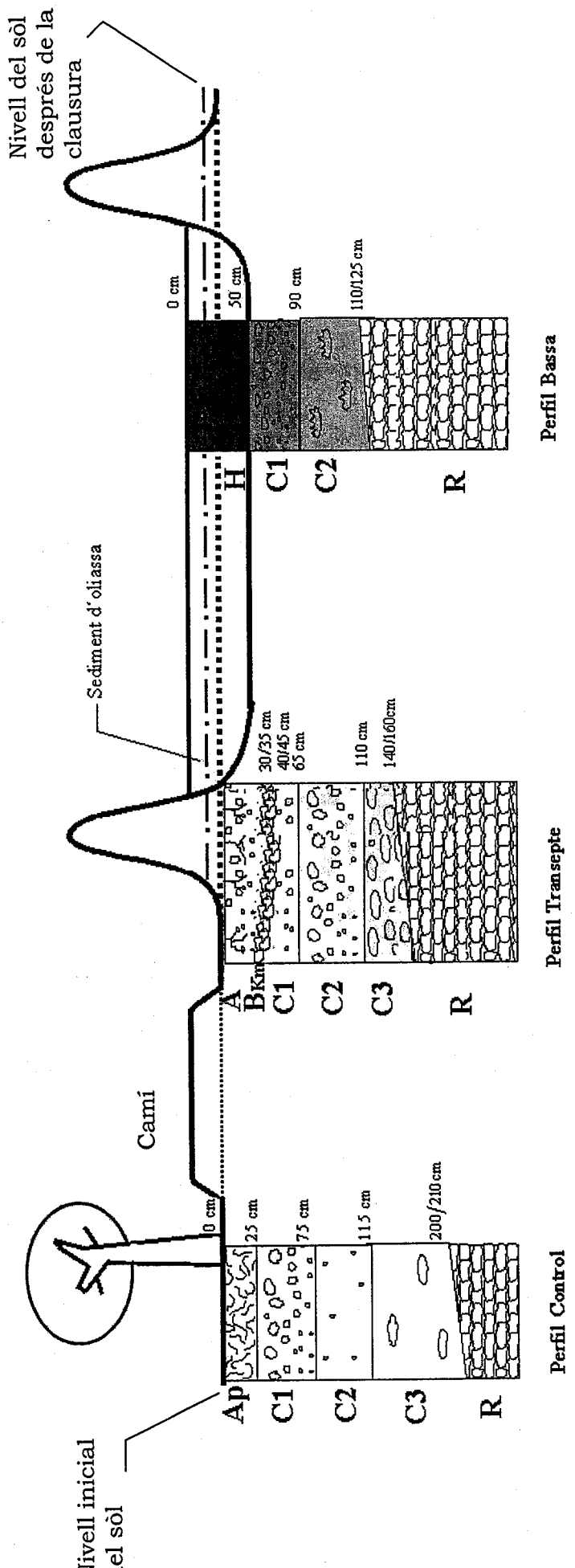


Figura 4.3.2. Esquema de la posició i morfologia dels tres perfils de sòl descrits a l'abocador de Santa Bàrbara.

## PERFIL CONTROL

### Informació de l'indret del mostratge:

Ubicació: sòl proper a la carretera vella entre la Galera i Santa Bàrbara, km 2,2.

Coordenades UTM 286.750-4.508.990.

Altitud: 100 m.

Posició fisiogràfica: planúria.

Forma del terreny circumdant: pla o quasi pla.

Pendent: classe 1, pendent nul·la.

Ús del sòl: conreu d'olivera.

Règim d'humitat: xèric.

Règim de temperatura: mèsic.

### Informació sobre el sòl:

Material originari: roca sedimentària de naturalesa calcària.

Drenatge: ben drenat.

Condicions d'humitat del sòl: pràcticament sec.

Pedregositat: classe 2, molt pedregós.

Afloraments rocosos: classe 1, moderadament rocós.

Evidències d'erosió: no n'hi han.

Influència humana: llaurat i adobat.

Classificació: Regosol calcàric (FAO-UNESCO, 1998). Typic Xerorthent (USDA, 1998).

### **Descripció morfològica del perfil**

---

**A<sub>p</sub>** (ref. C1): 0-25 cm. Horitzó antròpic. Color 5YR 4/4 (humit). Abundants graves gruixudes subarrodonides i esferoidals de naturalesa calcària. Textura francargilosa i estructura moderada granular. Algunes arrels mitjanes i petites. Activitat biològica moderada. Efervescència al HCl intensa. Horitzó adobat amb purins i llaurat. Límit inferior gradual.

**C1** (ref. C2): 25-75 cm. Color 7.5YR 5/6 (humit). Abundants graves mitjanes i gruixudes subarrodonides calcàries que augmenten de tamany en fondària. Textura francarenosa. Estructura molt dèbil. Consistència compacta. Algunes arrels mitjanes i fines. Efervescència al HCl molt intensa. Límit inferior abrupte.



**C2** (ref. C3): 75-115 cm. Color 5YR 5/8 (humit). Es troben poques graves mitjanes i arrodonides. Presència de calcària pulverulenta blanca uniformement repartida per tot l'horitzó. Textura francargilosa. Absència d'arrels. Efervescència al HCl molt intensa. Límit inferior gradual.

**C3** (ref. C4): 115-200/210 cm. Color 2.5YR 4/6 (humit). Freqüents graves gruixudes, subangulars, tabulars i alterades. Textura francllimosa. Consistència compacta. Absència d'arrels. Efervescència al HCl molt intensa.

**R** (ref R): 200/210 cm. Roca sedimentària compacta i cimentada de naturalesa calcària. La roca presenta un nucli vermell ric en òxids de ferro i una coberta calcària

---

El **perfil control** correspon a un sòl agrícola conreat amb oliveres, situat fora del radi d'acció de les basses. Es tracta d'un sòl calcari amb la següent seqüència d'horitzons: A<sub>p</sub>C1C2C3R (figura 4.3.3). L'horitzó superficial és un epipedió antròpic degut a l'activitat agrícola, és de color més fosc que els altres horitzons degut a l'aport d'esmenes orgàniques (purins). Els horitzons C presenten forces canvis texturals i el tamany de les graves decreix en fondària. No hi ha evidència de redissolució ni acumulació de carbonats. L'estructura del sòl en general és feble, es tracta d'un sòl més aviat massiu. La roca sedimentària es troba a més de dos metres de fondària (figura 4.3.1).

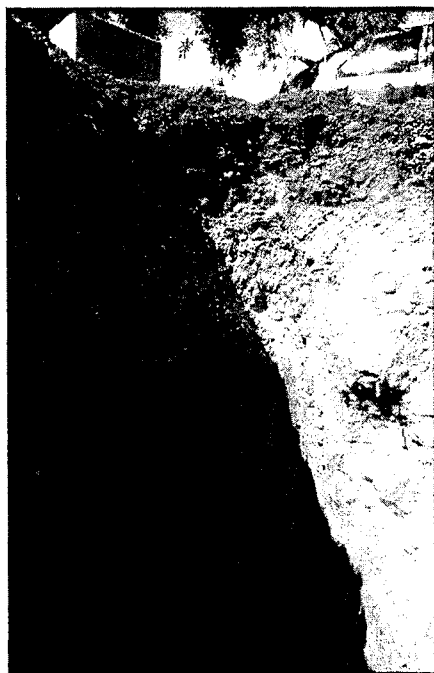


Figura 4.3.3. Fotografia del perfil control.

### **PERFIL TRANSEPTE**

#### Informació de l'indret del mostratge:

Ubicació: sòl proper a la carretera vella entre la Galera i Santa Bàrbara, km 2,2.

Coordenades UTM 286.750-4.509.000.

Altitud: 100 m.

Posició fisiogràfica: planúria.

Forma del terreny circumdant: pla o quasi pla.

Pendent: classe 1, pendent nulla.

Ús del sòl: camí entre conreus d'olivera.

Règim d'humitat: xèric.

Règim de temperatura: mèsic.

#### Informació sobre el sòl:

Material originari: roca sedimentària de naturalesa calcària.

Drenatge: ben drenat.

Condicions d'humitat del sòl: pràcticament sec.

Pedregositat: classe 2, molt pedregós.

Afloraments rocosos: classe 1, moderadament rocós.

Evidències d'erosió: no n'hi han.

Influència humana: molt compactat pel trànsit.

Classificació: Calcisol pètric (FAO-UNESCO, 1998), Typic Xerorthent (USDA, 1998).

#### **Descripció morfològica del perfil**

**A** (ref. T1): 0-30/35 cm. Color 10YR 4/3 (humit). Graves petites i mitjanes, arrodonides, de naturalesa calcària i molt abundants. Consistència molt compacta. Sense estructura per l'abundància d'elements grollers. Textura franca. Presència moderada d'arrels mitjanes i gruixudes, mínima activitat biològica i amb escassa presència de matèria orgànica. Efervescència al HCl molt intensa. Límit inferior abrupte.

**B<sub>km</sub>**: 30/35-40/45 cm. Color 2.5Y 5/2 (humit). Horitzó petrocàlcic. Format per graves cimentades, està molt compactat. Efervescència al HCl molt intensa. Límit inferior molt abrupte.

**C1** (ref. T2): 40/45-65 cm. Color 2.5Y 5/2 (humit). Graves gruixudes arrodonides de naturalesa calcària molt abundants. Sense estructura per la presència d'elements

grollers. Molt compacte. Textura francarenosa. Presència moderada d'arrels fines i mitjanes. Efervescència molt intensa amb HCl. Límit inferior gradual.

**C2** (ref. T3): 65-110 cm. Color 10YR 5/3 (humit). Graves grolleres i arrodonides molt abundants. Molt compacte. Textura francarenosa. Moderada presència d'arrels mitjanes. Efervescència al HCl molt intensa. A partir de 90 cm de fondària hi ha presència de possibles infiltracions laterals d'oliassa. Límit inferior abrupte.

**C3** (ref T4): 110-140/160 cm. Color 10YR 4/4 (humit). Poca presència de graves subangulars esferoidals. Estructura massiva, consistència compacta i considerablement plàstic. Textura franca. Moderada presència d'arrels mitjanes. Horitzó aparentment impregnat d'oliassa per infiltracions laterals.

**R** (ref R): >140/160 cm. Roca sedimentària compacta i cimentada de naturalesa calcària. La roca presenta un nucli vermell ric en òxids de ferro i una coberta calcària.

---

El **perfil transepte** està situat entre el perfil bassa i el control, justament al costat d'una de les basses d'evaporació d'oliassa. És també de naturalesa calcària i presenta la següent seqüència d'horitzons: AB<sub>km</sub>C1C2C3R. L'horitzó A està molt compactat perquè està situat en un dels camins per accedir a la zona de les basses i té molt poca matèria orgànica. Presenta un horitzó petrocàlcic de límits irregulars. En un extrem del perfil s'observen les restes de sediment d'oliassa del fons d'una de les basses (figura 4.3.4).

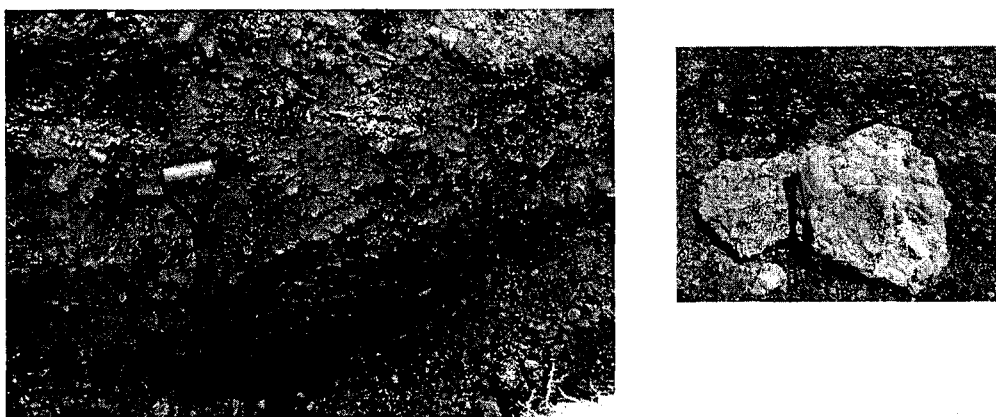


Figura 4.3.4. Morfologia del perfil transepte on s'aprecia la capeta negra de sediment orgànic i un detall de l'horitzó petrocàlcic.

## **PERFIL BASSA**

### Informació de l'indret de la mostra:

Ubicació: sòl proper a la carretera vella entre la Galera i Santa Bàrbara, km 2,2.

Coordenades 286.750-4.509.010.

Altitud: 100 m.

Posició fisiogràfica: planúria.

Forma del terreny circumdant: pla o quasi pla.

Pendent: classe 1, pendent nul·la.

Ús del sòl: com a medi d'eliminació d'oliasses per evaporació i infiltració.

Règim d'humitat: xèric.

Règim de temperatura: mèsic.

### Informació sobre el sòl:

Material originari: roca sedimentària de naturalesa calcària.

Drenatge: escassament drenat per l'acumulació en superfície d'un sòlid orgànic.

Condicions d'humitat del sòl: lleugerament humit.

Pedregositat: classe 2, molt pedregós.

Afloraments rocosos: classe 1, moderadament rocós.

Evidències d'erosió: no n'hi han.

Influència humana: evident pel moviment de terres i l'aport del residu.

Classificació: Antrosol cumúlic (FAO-UNESCO, 1998). No classificable per la Soil Taxonomy, 1998.

### **Descripció morfològica del perfil**

---

**H** (ref. B1): 0-50 cm. Es tracta del residu sòlid orgànic sedimentat de l'oliassa. És de color marró 7.5YR 4/4 (humit) i en deixar-lo en contacte amb l'aire s'enfosqueix en pocs minuts a color negre 10YR 3/4. La superfície externa està seca i té aspecte de torba seca. Té elevada activitat biològica. El material és tou, massiu i moderadament plàstic, sense estructura. Absència d'efervescència amb HCl. Al límit inferior es troba una capa d'uns 2 cm de gruix de residu amarant de líquid de color negre 10YR 2/2 degut a l'acumulació d'oliassa líquida per gravetat, retinguda per la baixa permeabilitat del horitzó subjacent. Límit inferior molt abrupte.

**C1** (ref. B2): 50-90 cm. Color 10YR 3/4 (humit). Abundants graves mitjanes i grolleres, de naturalesa calcària, arrodonides probablement per causa del rentat i dissolució. Compacte i de textura francargilosa. Presència d'arrels mitjanes i petites, mortes i recobertes d'una pel·lícula negra d'oliassa seca. Efervescència intensa amb HCl. En el límit inferior es troba una franja de blocs fortament alterats i recoberts per la pel·lícula citada. És un horitzó clarament afectat per la infiltració de l'oliassa. Límit inferior gradual.

**C2** (ref. B3): 90-110/125 cm. Color 10YR 4/3 (humit). Abundants graves polièdriques subangulars, semblen recobertes per carbonats aportats d'horitzons superiors. Massiu i de textura franca. Reacció molt intensa al contacte amb HCl. S'hi troben freqüents taques de color més fosc 10YR 3/2 (humit), amb graves fines tacades d'oliassa, amb textura franca llimargilosa i molt lleugera efervescència al contacte amb HCl. Aquestes taques són degudes a la infiltració preferencial de l'oliassa. Límit inferior gradual i lleugerament ondulat.

**R** (ref RB): >110/125 cm. Roca sedimentària compacta i cimentada de naturalesa calcària. La roca presenta un nucli vermell d'òxids de ferro i una coberta calcària amb algunes taques fosques causades per la infiltració del residu, que donen efervescència al contacte amb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

---

El **perfil bassa** està situat sota una de les basses d'evaporació d'oliassa. És un sòl fortament antropitzat per la construcció de les basses i posterior abocament massiu d'oliassa. El perfil presenta una seqüència d'horitzons: HC1C2R. L'epipedió H està format per l'acumulació de matèria orgànica procedent de l'oliassa i encara conté bossades d'oliassa líquida. La impregnació del perfil amb oliassa disminueix en fondària, i les arrels, còdols i fragments de roca estan recoberts per una pàtina negra d'oliassa seca (figura 4.3.5). En els horitzons subsuperficials hi ha forces graves que tenen aparença d'haver estat rentades per redissolució superficial i d'altra banda, als horitzons més profunds s'observa que les graves presenten recobriments irregulars d'acumulació de carbonats. A un metre de fondària s'observen taques d'acumulació d'oliassa que s'ha infiltrat per canals de circulació preferencial.

Algunes de les **característiques morfològiques i físiques** observades en els tres perfils, sobretot pel que fa a fondària dels horitzons, textura i quantitat de graves són molt variables, fet habitual en sòls situats en planúries de terraplè al·luvial. Però encara són més justificables tenint en compte que els perfils considerats estan antropitzats per la pràctica agrícola, construcció d'un camí i de les basses. Els principals canvis observats en el perfil bassa afectat per l'aport massiu d'oliassa, són, sense dubte, la forta presència del residu orgànic aportat, la migració de carbonats cap a horitzons més profunds, que no sembla existir en el sòl transepte ni en el control, i la presència de patines fosques en tot el perfil degudes a la infiltració d'oliassa. Aquestes infiltracions també s'observen, en menor mesura, als horitzons més profunds del perfil transepte probablement deguts a la infiltració lateral d'oliassa des de la bassa més propera.

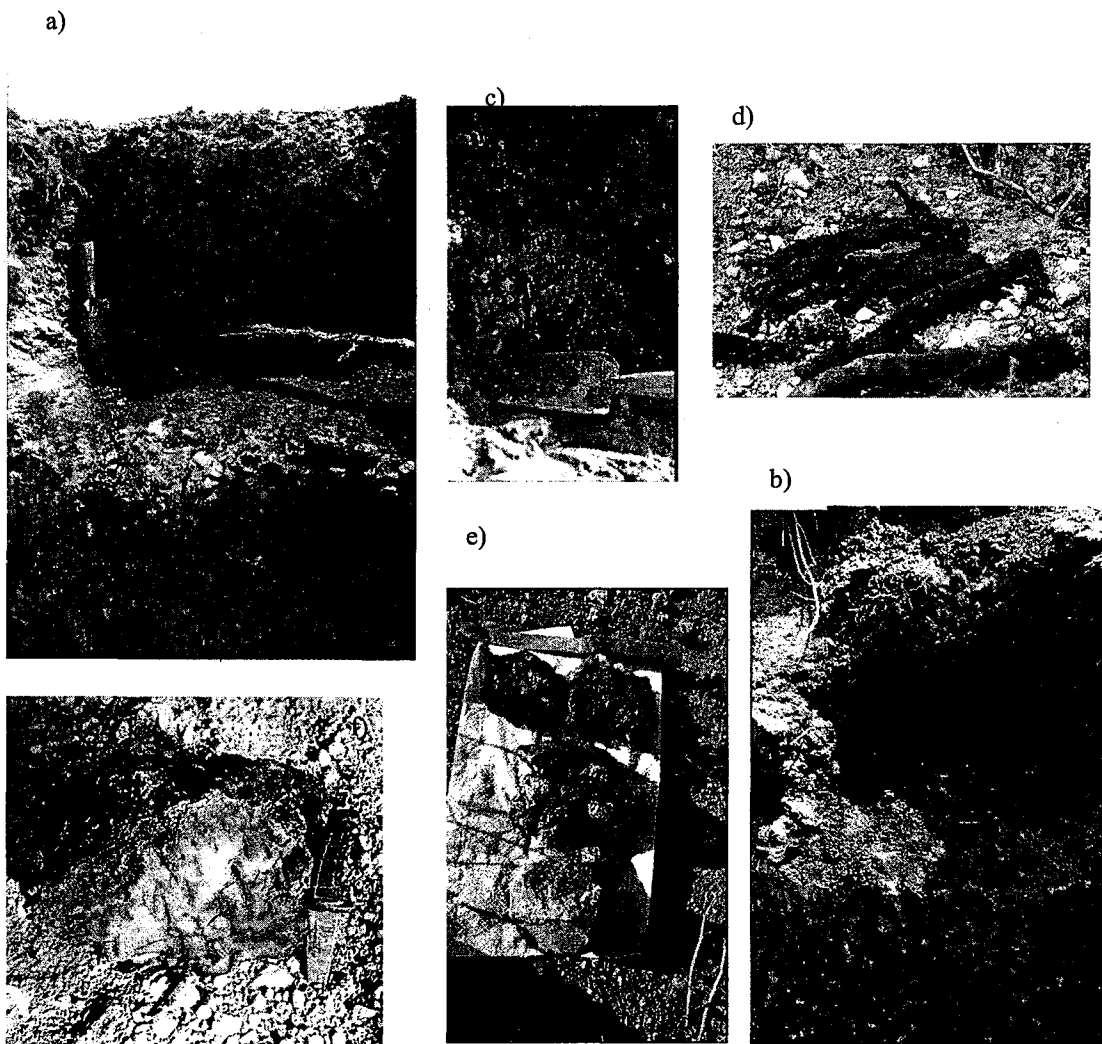


Figura 4.3.5. Perfil bassa (a) on s'aprecia el cúmul de sediment d'oliassa, que en contacte amb l'aire s'ennegreix (b). Detall d'oliassa fresca (c), d'arrels (d), roques impregnades d'oliassa (f) i sediment orgànic (e).

Quant als **altres paràmetres**, els resultats analítics (taula 4.3.1) indiquen que tot i que es tracta de sòls rics en **carbonats**, la mostra B1 del sòl bassa no en presenta i l'horitzó subjacent (B2) presenta valors considerablement inferiors (19,6%) als de la mostra B3 (30,8%). Paral·lelament el pH és àcid en B1, saturat d'oliassa, i augmenta en profunditat. Aquests fets demostren que l'acidesa de l'oliassa aportada (pH 4-5) ha estat neutralitzada pels carbonats de l'horitzó B2 donant lloc a bicarbonat càlcic soluble. Aquest es desplaça fins l'horitzó inferior B3 on precipita degut al major **pH**, augmentant així el contingut de carbonats. Tant el sòl control com el transepte no presenten variacions en el contingut de carbonats ni en el pH que constatin la seva redistribució.

En referència a la **conductivitat elèctrica** s'observa com el sòl bassa presenta valors molt superiors en tot el perfil (unes 10 vegades més) que el sòl control, que presenta valors més o menys constants de 0,2 dS m<sup>-1</sup> a tots els horitzons. El sòl transepte presenta valors força distints en els diferents horitzons, sent el més profund (T4) el que presenta valors més elevats de salinitat, fet que novament fa sospitar l'existència de filtracions laterals d'oliassa des de la bassa més propera. Les principals espècies iòniques relacionades amb la salinitat del sòl bassa són els clorurs i sulfats potàssics, que provenen de les oliasses i els nitrats són fruit de la mineralització de la matèria orgànica que aporten aquestes. Cabrera et al. (1996) en experiments d'aport massiu d'oliassa (11.000 a 18.000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) alerten de l'acumulació de sals solubles als sòls i de la mobilització dels nitrats cap a la capa freàtica.

Quant a l'aport de nutrients, s'observa en el sòl bassa un increment considerable de la **matèria orgànica** sobretot en superfície on es forma un horitzó orgànic degut al cúmul de grans quantitats de sediments d'oliassa. La matèria sedimentada presenta un 94% de matèria orgànica total, elevat percentatge de carboni oxidable (38%) i una relació C/N relativament baixa (12), fets que indiquen que es tracta d'un residu que en principi hauria de poder ser mineralitzat per la microflora del sòl. Malgrat això, la presència de gran quantitat de sals solubles i compostos fenòlics pot ser un factor limitant per a la incorporació d'aquest a la matèria orgànica del sòl.

Tot i que principalment la matèria orgànica aportada ha estat dipositada per sedimentació a la superfície del sòl, gràcies a l'elevada càrrega orgànica soluble de les oliasses, aquesta s'ha infiltrat a la resta d'horitzons de forma que el contingut de matèria orgànica dels horitzons C (fins a una fondària de 125 cm) del sòl bassa són de l'ordre de 3 a 4 vegades majors que els dels perfils control i transepte. L'horitzó C2 del perfil

transepte (referència T4) presenta valors de matèria orgànica total superiors als dels dos perfils immediatament superiors, fet relacionable amb la filtració lateral d'oliassa procedent de la bassa. Per tant l'aport massiu d'oliassa al sòl provoca l'enriquiment en matèria orgànica de tot el perfil de sòl, encara que aquest sigui de textura fina, gràcies a l'elevada càrrega orgànica soluble de les oliasses.

El contingut de **nitrogen total** és també superior en el sòl bassa i disminueix en fondària. Alhora s'observa un increment del contingut en nitrats sobretot pel que fa als horitzons minerals del perfil bassa, degut a la mineralització del nitrogen aportat per la infiltració d'oliassa. En el sediment orgànic acumulat (B1) els valors de nitrats són força inferiors, això pot ésser degut a que quan les basses estaven en funcionament aquest horitzó sempre estava saturat d'oliassa (medi anaeròbic) predominant fenòmens de reducció i per tant afavorint l'activitat de microorganismes heterotròfics desnitrificants. En el moment d'apertura del perfil bassa s'observà que el sediment orgànic s'ennegria en presència d'aire, fet que demostra que es troba en condicions fortament reductores. La relació C/N d'aquest horitzó B1 (C/N 12) és superior a la dels horitzons subjacents (C/N entre 6,8 i 8,9) i a les del sòl control i transepte (amb valors de 8 i 6 respectivament).

Quant al **fòsfor assimilable** els valors també es troben fortament incrementats en l'horitzó B1 i B2 respecte al sòl control i transepte. A l'horitzó B3 el fòsfor aportat per l'oliassa no hi ha arribat ja que probablement ha quedat immobilitzat a B2 per la formació de fosfat tricàlcic (espècie química molt insoluble).

Convé destacar que en el sòl bassa hi ha hagut un increment considerable tant de **potassi assimilable** com de soluble, que disminueix en fondària. En aquest sòl el catió assimilable que predominant ha passat a ser el potassi. L'horitzó B2 és el que conté menys **calci assimilable** dels horitzons minerals analitzats, això pot ser degut a la solubilització i rentat per l'aport d'oliassa àcida i al desplaçament del complex d'intercanvi catiònic per part del potassi i posterior acumulació del calci a l'horitzó inferior (B3). El sòl transepte també presenta valors anormalment alts de potassi (respecte al sòl control) en el T1, T3 i T4, però no arriben a superar els valors del calci. Aquest increment també és relacionable amb la contaminació per oliassa. No hi ha increments importants en el sòl bassa pel que fa al **magnesi i sodi assimilables**.

Com ja s'ha comentat en l'apartat d'introducció, les oliasses es caracteritzen per presentar elevats continguts en **compostos fenòlics**, per tant la presència d'aquestes



substàncies al sòl pot aportar informació sobre el grau de contaminació dels sòls a causa de l'aplicació d'oliasses. Pot observar-se com el sòl bassa presenta valors de fenols tant solubles com extractats amb hidròxid sòdic (0,1N) + pirofosfat sòdic (0,4N) molt superiors al sòl control i transepte, sobretot en l'horitzó orgànic (B1). De totes maneres la concentració de fenols és molt elevada (200 mg kg<sup>-1</sup> de solubles i 2.124 d'extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat) fins i tot a una fondària de 1,25 m (nivell de la roca mare). Aquest fet il·lustra la mobilitat dels compostos fenòlics de l'oliassa, fins i tot en sòls de textura fina degut a la elevada càrrega d'oliassa que han rebut aquests sòls (aproximadament 60.000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> en nou anys).

La quantitat de fenols present en el sòl control (6,7 mg d'àcid cafeic per kg de sòl sec) són habituals (apartat 4.6.1) i com ja s'ha comentat anteriorment, aquests provenen de la degradació de la lignina i/o de la síntesi per part dels microorganismes del sòl (Stevenson, 1982). El contingut de fenols solubles és força discret i disminueix en fondària. Els valors de fenols extractats amb hidròxid sòdic i pirofosfat van molt relacionats amb el contingut en matèria orgànica de l'horitzó analitzat. El sòl transepte presenta valors similars als del sòl control en superfície (T1) i subsuperficialment (T2); en canvi els horitzons més profunds (T3 i T4) presenten valors superiors als del sòl control tant pel que fa a fenols soluble com totals, fet que demostra que l'oliassa s'ha infiltrat lateralment en els horitzons més profunds.

Una de les característiques de les oliasses és la marcada activitat fitotòxica que presenten. Amb la finalitat d'observar si aquesta activitat es manifesta en el sòl un cop se li ha aplicat oliassa, s'han efectuat assajos d'**índex de germinació** amb les mostres dels perfils estudiats. Es pot observar com el sòl bassa presenta valors de percentatge de germinació inferiors al 100%, que és el valor que s'ha agafat de referència i correspon al valor de l'horitzó Ap del sòl control. La germinació està totalment inhibida a l'horitzó orgànic del perfil bassa (B1) i fins la roca mare és inferior al 70%, valor a partir del qual es considera que la fitotoxicitat és marcada (Helfrich et al., 1998). Per tant, es pot afirmar que l'aport massiu d'oliassa pot afectar negativament al creixement vegetal. Tots els horitzons del perfil control i transepte presenten valors de percentatges de germinació al voltant del 100%, per tant el perfil transepte, en principi, no està suficientment contaminat per afectar negativament el desenvolupament vegetal.

La inhibició de la germinació observada amb les mostres del sòl bassa pot estar relacionada tal i com han descrit diversos autors (Pérez et al., 1986; Capasso et al.,

1992) amb l'elevat contingut de sals solubles i/o a la presència de substàncies fitotòxiques solubles com ara els compostos fenòlics.

Quant a la **mineralogia**, d'acord amb els resultats de l'anàlisi per difracció de raigs-X (taula 4.3.2), en tots els horitzons dels perfils analitzats s'hi troba majoritàriament quarz, calcita i dolomita, i en menor quantitat ilita. A la majoria d'horitzons també s'han identificat clinoclor, albita i microclina, i en algun horitzó, guix i anhidrita. Aquests minerals provenen de la meteorització física de la roca mare i no hi ha evidències de l'existència de canvis mineralògics causats per l'aport massiu d'oliassa.

L'horitzó orgànic del perfil bassa (B1) presenta un mineral no habitual en sòls, la fairtxildita. Aquest carbonat mixt de potassi i calci s'ha trobat en l'escoria d'algunes fustes parcialment cremades. Sintèticament es pot obtenir calentant a 900°C carbonat càlcic i carbonat potàssic (Navrotsky et al., 1997). En el nostre cas la fairtxildita pot haver-se format en el moment que s'ha calcinat la mostra (450°C) per tal d'eliminar la matèria orgànica ja que interfereix (si n'hi han quantitats elevades) en les tècniques de difracció de raig-X.

Taula 4.3.1. Resultats analítics dels diferents horitzons dels perfils control, transepte i bassa. Els fenols s'expressen com a mg d'àcid cafeic equivalent per kg de sòl sec. Ild: inferior al límit de detecció.

Referència	Perfil Control				Perfil transepte				Perfil bassa		
	C1	C2	C3	C4	T1	T2	T3	T4	B1	B2	B3
Grava	55,00	55,00	26,00	48,00	83,00	79,00	70,30	27,20	-	48,10	64,50
Sorra grollera	11,50	17,70	7,90	5,10	14,70	19,10	24,00	9,40	-	11,0	13,4
Sorra fina	16,50	38,20	11,90	13,00	30,30	42,80	49,30	18,70	-	17,20	22,4
Llim	41,10	35,60	50,10	56,20	36,60	25,70	16,90	46,40	-	41,50	40,20
Argila	30,9	8,80	30,10	25,70	19,40	12,20	9,80	25,50	-	30,30	24,00
pH	8,02	8,37	8,23	8,20	8,62	8,56	8,11	8,94	6,71	8,12	8,60
CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	0,22	0,10	0,21	0,17	0,83	0,65	0,31	1,07	2,79	2,10	1,83
CaCO <sub>3</sub> (%)	13,2	27,4	27,3	17,0	25,67	27,75	28,50	23,6	0,00	19,6	30,8
Matèria orgànica total (%)	5,32	1,41	1,15	1,56	3,26	1,60	1,58	1,73	94,00	5,90	5,67
Cox (%)	1,74	0,42	0,18	0,17	0,75	0,47	0,43	0,37	38,02	1,57	1,25
Matèria orgànica oxidable (%)	3,00	0,73	0,32	0,29	1,29	0,82	0,81	0,63	65,54	2,71	2,16
N Kjeldahl (%)	0,21	0,04	0,02	0,03	0,12	0,05	0,04	0,04	3,15	0,23	0,14
C/N	8,28	10,50	9,00	5,66	6,25	9,40	10,75	9,25	12,06	6,82	8,92
P assimilable (mg Kg <sup>-1</sup> )	136,08	9,86	6,50	7,80	175,43	122,57	49,39	12,92	547,31	282,50	32,32
<b>Cations assimilables (mg kg<sup>-1</sup>)</b>											
Ca <sup>2+</sup>	6.252,10	6.339,23	7.545,52	7.558,38	6.202,20	5.447,00	5.998,80	5.870,00	160,69	5.240,80	6.288,53
Mg <sup>2+</sup>	299,52	395,50	272,20	472,07	315,41	285,03	410,67	371,54	557,74	489,19	469,60
K <sup>+</sup>	738,62	108,74	149,08	193,74	1.522,89	478,49	2.337,68	4.550,95	11.818	9.030,81	6.727,22
Na <sup>+</sup>	46,05	72,77	110,76	259,85	68,18	49,86	35,54	68,00	251,68	86,56	194,70
<b>Cations i anions solubles (mg kg<sup>-1</sup>)</b>											
Ca <sup>2+</sup>	283,50	157,20	220,00	153,50	312,50	627,00	219,50	257,00	887,50	455,00	450,20
Mg <sup>2+</sup>	44,00	8,20	12,80	15,00	36,50	33,00	47,00	24,00	70,30	37,20	25,50
K <sup>+</sup>	115,5	6,85	5,30	12,30	880,50	513,00	1592,50	1672,50	5.750,0	3.267,00	2.875,00
Na <sup>+</sup>	253,5	21,75	37,50	109,20	50,00	34,50	28,50	62,92	245,00	75,00	190,00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	350,00	19,00	230,00	125,00	168,60	132,00	130,50	376,00	386,00	2745,00	1.680,00
Cl <sup>-</sup>	25,00	10,00	52,00	37,00	120,00	67,00	98,50	166,00	1.385,0	595,00	337,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	47,80	25,40	81,50	51,90	49,20	51,20	45,50	77,60	385,00	515,00	557,00
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	39,9	ild	ild	ild	30,00	28,60	5,20	ild	697,50	85,60	3,25
Fenols solubles mg kg <sup>-1</sup>	6,76	4,90	2,59	2,01	9,82	4,9	46,43	48,93	9.926,0	671,00	209,69
Fenols (NaOH+pirofosfat Na)	659,10	182,48	35,74	44,02	537,62	383,73	396,66	582,51	40.786	2.512,8	2.126,89
Índex de germinació (%)	100,00	98,40	105,20	96,60	105,20	104,00	108,40	110,10	0,00	42,90	61,10



### 4.3.2. Evolució de les característiques dels sòls afectats per l'abocament

Amb la intenció d'estudiar l'evolució de les característiques dels sòls de l'abocador de Santa Bàrbara, s'han comparat els resultats obtinguts en tots els mostrejos efectuats (perfils i mostrejos sistemàtics realitzats en una quadrícula regular). Donat que a la clausura de l'abocador es van retirar els sediments sòlids d'oliassa i s'enderrocaren les parets de les basses, s'han tingut en compte dues fondàries. La superficial correspon, en la majoria de casos, a material procedent de les parets de les basses enderrocades i les mostres subsuperficials a l'antic fons de les basses i per tant en molts casos s'hi troben al damunt, les restes de material negre (sediment d'oliassa).

A **temps 0**, o sigui, abans de la retirada dels residus sòlids sedimentats, encara no s'havien enderrocat les basses i per tant només es disposa de la mostra subsuperficial (mostra B2) del perfil bassa trobat intacte. A **temps 1 any** es disposa d'una mostra superficial (BT1) i tres mostres subsuperficials (BT2, BL1 i BL2) corresponents a perfils no descrits, que en el moment del mostreig presentaven a una fondària d'uns 30 cm les restes de sediment d'oliassa (límit de fons de bassa). A **temps 2 i 6 anys** el material superficial aportat s'ha compactat i les restes d'oliassa sedimentada es troben a una fondària de entre 20 i 25 cm. Per tant, aquests dos darrers mostrejos s'han efectuat a unes fondàries de 0-20 cm (bàsicament material aportat) i a 20-40 cm (fons antigues basses) amb un total de 20 mostres per al mostreig a temps 2 anys i 28 mostres pel de 6 anys. Més endavant (figura 4.3.6) es mostra un esquema de les diferents mostres estudiades en cada mostreig i llurs fondàries per entendre millor quins horitzons s'han comparat entre sí.

En relació a les mesures de sanejament adoptades, la retirada dels sediments sòlids d'oliassa, era absolutament necessari per evitar la transferència de contaminants solubles del sediment (B1) cap al sòl subjacent. S'ha de tenir en compte que el sediment conté elevada concentració de sals i fenols solubles (taula 4.3.1) i per tant fàcilment lixiviables.

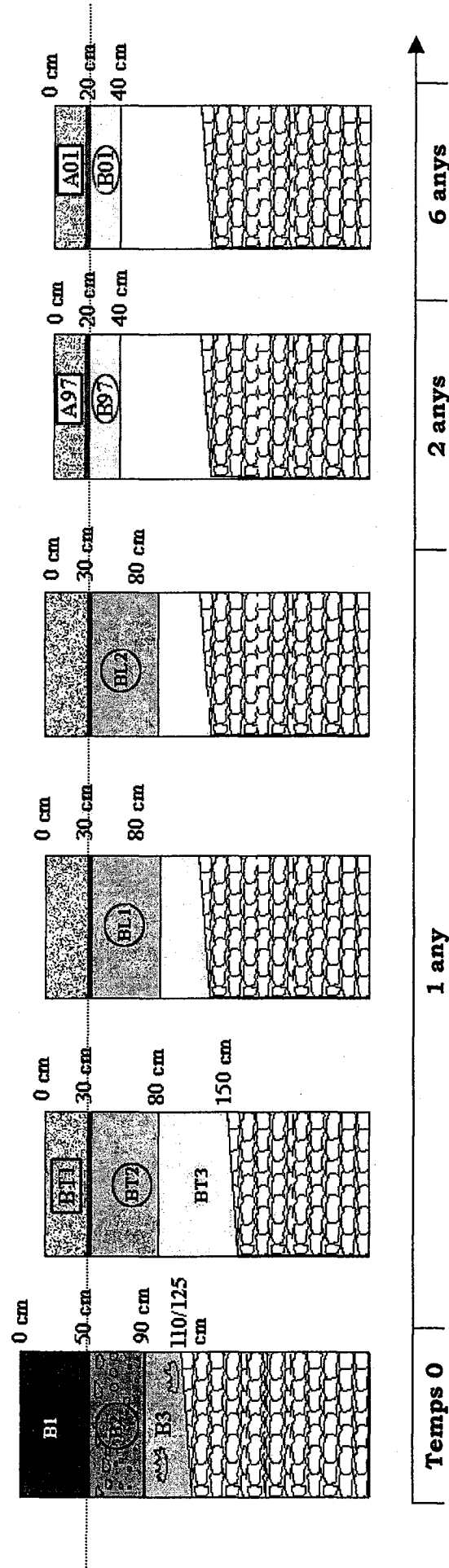


Figura 4.3.6. Esquema de les diferents mostres recol·lectades a diferents temps des de la clausura de l'abocador. Les mostres assenyalades de la mateixa manera (cercles o rectangles) s'han comparat entre si i amb l'horitzó A del sòl control (referència C1) per estudiar l'evolució dels horitzons minerals. La línia discontinua indica el nivell del fons de les basses quan aquestes estaven en funcionament.

D'altra banda, els sediments retirats van ser apilats en el mateix emplaçament (figura 4.3.7) i això no ha evitat que en determinats punts de l'àrea ocupada per l'abocador, part de la càrrega soluble es lixivii i contamina els sòl subjacent o els del voltant, tant per infiltració com per escolament.

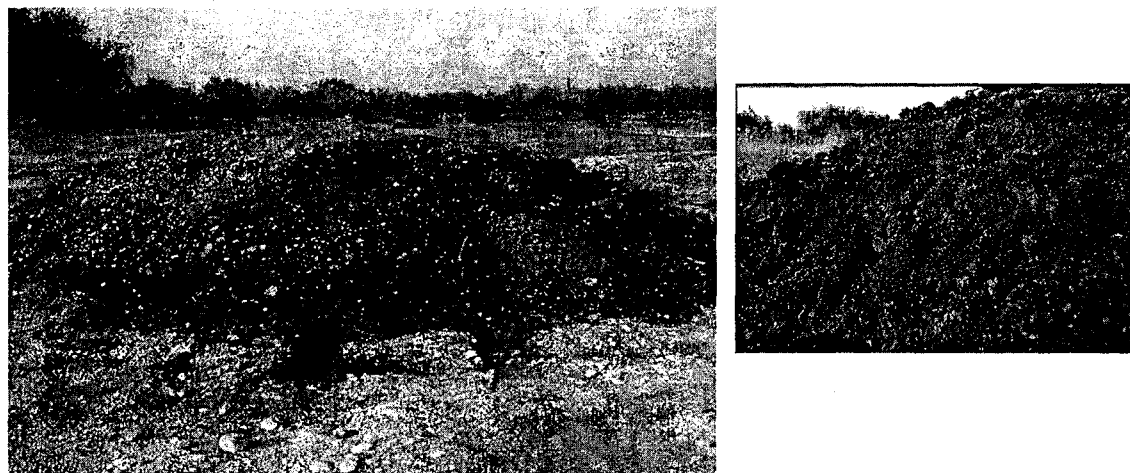


Figura 4.3.7. Detall de les piles de residus sòlids d'oliassa extrets del fons de les basses.

A les taules 4.3.3 a 4.3.8 es mostren els resultats de l'evolució en el temps de les característiques de les mostres de sòls de l'abocador de Santa Bàrbara. Els valors dels resultats obtinguts presenten força dispersió degut a que l'emplaçament ha estat altament afectat per l'acció antròpica: moviment de terres per a fer les basses, abocament d'oliasses, retirada dels residus sòlids i anivellament del terreny. Tot plegat fa que els resultats dels diferents punts de mostreig presentin alta variabilitat. Malgrat això, l'objectiu d'aquest apartat és conèixer si un sòl d'aquest tipus i en aquestes condicions tendeix a recuperar-se o no, després de l'impacte sofert. També es valoraran les mesures de sanejament aplicades i la capacitat d'atenuació natural d'aquest sòl al llarg dels 6 anys d'estudi.

Per veure l'evolució es comparen les mostres assenyalades a la figura 4.3.5 amb la mostra superficial (referència C1) del sòl control, no afectat en cap moment per l'aport d'oliassa. S'ha comparat amb l'horitzó A del perfil control ja que l'abocament massiu d'oliassa no necessàriament ha d'anar vinculat al decapatge de l'horitzó superficial del sòl receptor.

En referència als valors de **pH** (figura 4.3.8), s'observa que els sòls contaminats presenten valors de pH lleugerament superiors al sòl control durant un període de més de dos anys. Aquest fet, malgrat que el residu sigui àcid, pot ser degut a l'aport massiu de potassi i en menor mesura de sodi per part de l'oliassa que desplaça al calci dels carbonats presents, amb la conseqüent formació de carbonats sòdic i potàssic, d'hidròlisi més bàsica que el de calci. En general els valors de pH de les mostres superficials són més elevats que els de les mostres subsuperficials. Amb el pas del temps el pH del sòl contaminat tant en superfície (0-20 cm) com subsuperficialment (20-40 cm) tendeix a disminuir i assolir els valors del sòl control. Aquesta disminució de pH també va associada a una disminució del contingut de potassi i sodi assimilables.



Taula 4.3.3. Resultats de les mostres de sòl bassa a temps inicial. Els fenols solubles i els extractats amb hidròxid sòdic 0,1 N + pirofosfat sòdic 0,4N s'expressen en mg d'àcid cafeic kg<sup>-1</sup> de sòl sec, i el fòsfor i els cations són els assimilables.

Mostra	Fond. (cm)	pH	CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	Cox (%)	N Kjeld. (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fenols solubles	Fenols NaOH+pir	IG (%)
<b>Temps 0</b>														
B1	0-50	6,71	2,79	38,02	3,15	547,31	160,69	557,74	11818	251,68	386,00	9926,0	40786,0	0,00
B2	50-90	8,12	2,10	1,57	0,23	282,50	5240,80	489,19	9030,81	86,56	2745,00	671,00	2512,80	42,92
B3	90-140	8,60	1,83	1,25	0,14	32,32	6288,53	469,60	6727,22	194,70	1680,00	209,69	2126,89	61,10

Taula 4.3.4. Resultats de les mostres de sòl de l'abocador al cap d'un any. Els fenols solubles i els extractats amb hidròxid sòdic 0,1 N + pirofosfat sòdic 0,4N s'expressen en mg d'àcid cafeic kg<sup>-1</sup> de sòl sec, i el fòsfor i els cations són els assimilables.

Mostra	Fond. (cm)	pH	CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	Cox (%)	N Kjeld. (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fenols solubles	Fenols NaOH+pir	IG (%)
<b>Temps 1 any</b>														
BT1	0-30	8,19	1,18	1,90	0,27	170,98	5716,33	427,90	5215,04	90,74	625,30	139,35	1806,9	89,61
BT2	30-120	8,30	1,10	0,98	0,12	120,66	6394,51	225,74	6188,56	80,69	291,31	221,76	1236,7	74,87
BT3	120-150	8,24	0,67	0,44	0,05	15,69	6687,96	220,37	3984,03	71,91	369,47	77,4	304,1	102,7
BL1	30-75	8,25	0,83	1,31	0,17	160,41	5841,92	202,39	6423,91	85,84	823,91	194,75	1845,3	87,87
BL2	30-75	8,19	1,12	1,42	0,20	146,37	5670,29	215,35	7104,87	86,99	869,89	219,5	1807,5	86,7

Mitjana (BT2,-BL1 i BL2) **8,25 1,02 1,23 0,16 142,48 5968,9 214,49 6572,45 84,51 661,70 212,00 1629,83 83,15**

Des. est. **0,03 0,18 0,32 0,05 12,35 88,84 126,62 957,13 2,56 129,99 41,04 22,00 1,46**

Taula 4.3.5. Resultats de les mostres de sòl de l'abocador al cap de dos anys. Els fenols solubles i els extractats amb hidròxid sòdic 0,1 N + pirofosfat sòdic 0,4N s'expressen en mg d'àcid cafeic kg<sup>-1</sup> de sòl sec, i el fosfor i els cations són els assimilables.

Mostra	Fond. (cm)	pH	CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	Cox (%)	N Kjeld. (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fenols solubles	Fenols NaOH:pir	IG (%)
<b>Temps 2 anys</b>														
1A97	0-20	7,79	0,29	2,71	0,44	294,55	7489,74	225,00	1288,24	40,74	260,1	66,83	1885,77	126,48
1B97	20-40	8,23	0,30	1,50	0,20	112,87	7311,33	214,49	1925,76	38,69	96,6	52,34	1063,64	124,85
2A97	0-20	7,85	0,29	2,04	0,33	177,07	6510,01	200,78	1726,29	54,31	238,4	61,55	1779,33	107,97
2B97	20-40	7,97	0,28	2,05	0,27	114,63	8109,18	214,20	2529,00	82,54	57,3	36,12	1267,15	127,18
3A97	0-20	8,09	0,40	2,88	0,48	301,41	5731,02	365,75	2775,85	44,45	271,3	72,07	2071,19	84,7
3B97	20-40	8,23	0,39	1,64	0,25	110,60	4543,74	225,30	2835,73	56,82	190,7	59,28	1396,89	75,56
4A97	0-20	8,12	0,26	1,66	0,22	211,89	6888,72	397,28	2545,64	40,58	64,5	50,34	1319,08	73,92
4B97	20-40	8,18	0,27	0,75	0,10	114,44	7294,06	293,47	1498,21	32,39	62,1	54,68	583,81	65,82
5A97	0-20	8,12	0,26	1,81	0,38	255,50	6057,41	167,97	2506,14	32,57	289,1	55,52	1634,23	93,96
5B97	20-40	8,04	0,35	2,23	0,44	361,80	5352,67	153,42	2292,64	74,36	267,9	71,39	1931,32	96,49
6A97	0-20	8,00	0,69	2,63	0,43	214,12	6031,00	377,91	2752,99	60,67	444,8	69,18	1716,22	79,5
6B97	20-40	8,52	0,77	1,37	0,18	109,29	6314,80	174,03	3249,15	60,80	460,1	56,23	676,56	75,55
7A97	0-20	8,30	0,35	1,86	0,31	148,44	6671,16	285,98	2038,56	42,69	98,4	43,82	1065,10	142,99
7B97	20-40	8,32	0,40	1,71	0,17	158,90	6233,16	326,84	2640,19	58,67	131,5	42,81	1050,34	102,7
8A97	0-20	8,37	0,47	1,72	0,17	202,57	6687,10	244,48	1995,66	44,56	134,6	50,35	1242,74	134,4
8B97	20-40	8,34	0,35	1,16	0,49	295,16	6156,61	164,07	2613,00	54,89	283,9	52,86	1034,66	118,52
9A97	0-20	8,23	0,43	1,79	0,20	85,70	6759,83	335,51	2104,60	44,00	368,3	39,30	1141,64	104,81
9B97	20-40	8,09	0,43	1,39	0,22	53,08	5896,23	204,27	3655,43	50,68	144,9	38,29	765,76	156,31
10A97	0-20	8,32	0,86	2,16	0,23	262,05	6427,23	188,19	3292,53	78,96	429,9	118,85	2113,20	76,82
10B97	20-40	8,47	0,84	2,66	0,19	297,15	5114,78	172,73	3826,16	75,05	328,7	76,98	1994,62	90,48
<b>Mitjana</b>	<b>0-20</b>	<b>8,12</b>	<b>0,43</b>	<b>2,13</b>	<b>0,32</b>	<b>215,33</b>	<b>6525,3</b>	<b>278,89</b>	<b>2302,6</b>	<b>48,35</b>	<b>259,95</b>	<b>62,78</b>	<b>1596,8</b>	<b>102,56</b>
<b>Des.est.</b>		<b>0,20</b>	<b>0,20</b>	<b>0,45</b>	<b>0,11</b>	<b>67,00</b>	<b>502,07</b>	<b>85,21</b>	<b>584,19</b>	<b>13,22</b>	<b>131,75</b>	<b>22,51</b>	<b>382,47</b>	<b>25,08</b>
<b>Mitjana</b>	<b>20-40</b>	<b>8,24</b>	<b>0,44</b>	<b>1,65</b>	<b>0,25</b>	<b>172,79</b>	<b>6232,6</b>	<b>214,28</b>	<b>2706,5</b>	<b>58,49</b>	<b>202,38</b>	<b>54,10</b>	<b>1176,4</b>	<b>103,35</b>
<b>Des. est</b>		<b>0,18</b>	<b>0,20</b>	<b>0,55</b>	<b>0,12</b>	<b>104,86</b>	<b>1096,1</b>	<b>56,50</b>	<b>726,54</b>	<b>15,84</b>	<b>130,68</b>	<b>13,16</b>	<b>484,72</b>	<b>28,35</b>

Taula 4.3.6. Resultats de les mostres de sòl de l'abocador al cap de sis anys. Els fenols solubles i els extractats amb hidròxid sòdic 0,1 N + pirofosfat sòdic 0,4N s'expressen en mg d'àcid cafeic kg<sup>-1</sup> de sòl sec, i el fòsfor i els cations són els assimilables.

Mostra	Fond. (cm)	pH	CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	Cox (%)	N Kjeld. (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fenols solubles	Fenols NaOH:pir	IG (%)
<b>Temps 6 anys</b>														
1A01	0-20	7,94	0,17	1,99	0,26	180,0	7362,13	293,95	1082,71	36,16	162,23	17,58	1478,92	155,25
1B01	20-40	8,08	0,16	1,16	0,18	300,35	6070,59	237,12	577,47	35,02	85,97	12,67	825,99	208,34
2A01	0-20	7,89	0,51	2,00	0,21	341,84	6573,90	580,83	2842,11	73,20	531,54	64,42	1563,70	59,92
2B01	20-40	8,01	0,53	1,08	0,16	285,49	5957,29	252,99	2249,21	64,07	100,78	38,94	986,57	157,28
3A01	0-20	7,78	0,27	1,78	0,29	379,02	5844,37	245,78	2307,90	58,83	226,91	30,92	1263,96	121,01
3B01	20-40	8,13	0,27	0,84	0,11	201,77	5919,82	215,35	2008,96	52,89	177,81	35,31	601,55	111,86
4A01	0-20	7,94	0,20	2,03	0,27	157,64	7862,52	277,99	1524,29	65,18	185,47	17,30	1282,18	96,30
4B01	20-40	7,86	0,21	1,90	0,08	238,17	6722,71	327,71	1968,59	72,85	144,36	23,97	1419,12	131,71
5A01	0-20	8,05	0,24	2,02	0,36	243,45	8066,39	284,10	1502,17	62,25	459,28	23,82	1375,31	62,17
5B01	20-40	8,13	0,23	1,34	0,17	304,32	5915,35	307,23	2345,61	74,85	108,38	18,70	911,01	115,75
6A01	0-20	7,98	0,25	1,72	0,28	226,82	6856,47	316,63	2038,56	70,66	168,90	19,33	1370,92	155,19
6B01	20-40	7,96	0,26	1,75	0,27	249,25	6613,28	307,64	2726,25	76,96	139,10	27,08	1323,14	101,09
7A01	0-20	8,15	0,19	2,56	0,35	230,94	6857,84	204,82	1817,78	50,81	272,88	19,92	1529,86	156,61
7B01	20-40	7,97	0,11	1,95	0,28	223,94	7911,63	293,47	2094,30	62,09	215,90	17,80	1248,17	116,66
8A01	0-20	8,01	0,20	2,55	0,37	281,49	5663,38	228,25	1030,80	47,30	391,12	22,79	1612,00	104,66
8B01	20-40	7,88	0,17	0,96	0,15	92,95	6891,77	221,95	789,20	29,00	230,70	14,98	785,46	147,85
9A01	0-20	8,04	0,31	3,65	0,21	295,76	6707,77	463,31	1638,00	53,10	573,49	24,52	1250,57	162,45
9B01	20-40	8,1	0,18	1,88	0,31	235,39	5861,26	358,43	1214,55	40,80	266,62	17,92	1313,58	110,10
10A01	0-20	8,15	0,19	2,16	0,33	266,89	5675,01	435,15	1572,72	50,21	262,23	22,19	1003,00	135,71
10B01	20-40	7,84	0,14	0,94	0,14	162,92	5234,13	341,59	694,12	35,16	143,50	17,56	725,99	85,40
11A01	0-20	8,16	0,22	1,92	0,29	288,22	6098,39	428,98	2828,20	70,66	257,00	33,75	1318,83	118,30
11B01	20-40	8,15	0,27	1,64	0,23	194,63	5683,02	317,89	2783,31	74,95	77,58	32,94	1111,72	94,34
12A01	0-20	8,23	0,22	2,51	0,34	268,29	6125,10	304,39	2174,53	58,28	232,63	23,50	1193,74	96,30
12B01	20-40	7,97	0,19	1,86	0,24	182,21	5097,90	245,04	2850,91	69,21	201,53	18,61	976,83	106,80
13A01	0-20	8,13	0,19	0,75	0,11	116,33	7198,42	162,77	1393,78	38,54	179,00	15,50	504,37	116,70
13B01	20-40	8,06	0,20	0,50	0,06	83,93	7392,77	183,36	1883,15	46,56	134,70	21,87	381,56	97,66
14A01	0-20	7,77	0,20	1,58	0,22	163,44	7634,84	133,13	1365,36	42,80	236,86	14,86	823,82	122,95
14B01	20-40	8,09	0,18	1,52	0,19	113,72	7779,21	101,87	1170,62	38,59	124,70	15,57	677,74	171,20
<b>Mitjana</b>	<b>0-20</b>	<b>8,02</b>	<b>0,24</b>	<b>2,09</b>	<b>0,28</b>	<b>245,72</b>	<b>6751,9</b>	<b>311,43</b>	<b>1794,2</b>	<b>55,57</b>	<b>295,68</b>	<b>25,03</b>	<b>1255,1</b>	<b>118,82</b>
<b>Des.est.</b>		<b>0,14</b>	<b>0,09</b>	<b>0,64</b>	<b>0,07</b>	<b>73,24</b>	<b>801,76</b>	<b>125,11</b>	<b>575,18</b>	<b>12,02</b>	<b>136,90</b>	<b>12,55</b>	<b>339,21</b>	<b>33,03</b>
<b>Mitjana</b>	<b>20-40</b>	<b>8,02</b>	<b>0,22</b>	<b>1,38</b>	<b>0,18</b>	<b>204,93</b>	<b>6360,7</b>	<b>265,12</b>	<b>1811,1</b>	<b>55,21</b>	<b>153,69</b>	<b>22,42</b>	<b>949,17</b>	<b>125,43</b>
<b>Des.est.</b>		<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	<b>0,47</b>	<b>0,08</b>	<b>72,18</b>	<b>884,56</b>	<b>70,52</b>	<b>787,93</b>	<b>17,41</b>	<b>57,02</b>	<b>8,16</b>	<b>306,52</b>	<b>34,41</b>

Taula 4.3.7. Evolució al llarg del temps dels resultats mitjans de les mostres superficials (0-20 cm) dels diferents paràmetres analitzats. Lletres diferents en una mateixa columna indiquen diferències significatives (P≤0,05).

any	pH	CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	Cox (%)	N Kjeld. (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fenols solubles	Fenols NaOH+pir	IG (%)
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	8,19a	1,18a	1,90a	0,27a	171,0a	5716,3a	427,9a	5215,0a	90,7a	625,3a	139,4a	1806,9a	89,6a
2	8,12a	0,43b	2,13a	0,32a	215,3a	6525,3a	278,9a	2302,6b	43,9b	259,9b	62,8b	1566,8ab	102,6a
6	8,02a	0,24b	2,09a	0,28a	245,7a	6751,9a	311,4a	1794,2b	55,6b	295,7b	25,0c	1255,1b	118,8a

Taula 4.3.8. Evolució al llarg del temps dels resultats mitjans de les mostres subsuperficials (20-40 cm) dels diferents paràmetres analitzats. Lletres diferents en una mateixa columna indiquen diferències significatives (P≤0,05).

any	pH	CE <sub>25</sub> (dS m <sup>-1</sup> )	Cox (%)	N Kjeld. (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	Fenols solubles	Fenols NaOH+pir	IG (%)
0	8,12a	2,10a	1,57a	0,23a	282,5a	5240,8a	489,2a	9030,8a	86,6a	2745,0a	671,0a	2512,8a	42,9a
1	8,25a	1,02b	1,23a	0,16a	142,5a	5968,9a	214,5b	6572,4b	84,5a	661,7b	212,0b	1629,8ab	81,2ab
2	8,24a	0,44c	1,65a	0,25a	172,8a	6232,6a	214,3b	2706,5c	58,5a	202,4c	54,1c	1246,5bc	103,3ab
6	8,02a	0,22c	1,38a	0,18a	204,9a	6360,8a	265,1b	1811,1c	55,2a	153,7c	22,4d	949,2c	125,43b

Un dels riscos descrits fruit de l'aplicació d'oliassa al sòl és l'acumulació de sals solubles, per tant un dels paràmetres més rellevants en la contaminació de sòls per oliassa serà la **conductivitat elèctrica**. Inicialment la conductivitat elèctrica del sòl bassa és unes 10 vegades superior als valors del sòl control (figura 4.3.8). Amb el temps la conductivitat elèctrica va disminuint significativament tant superficialment com subsuperficialment (taules 4.3.7 i 4.3.8), de manera que durant el primer any es redueix a la meitat, i quasi un 80% el segon. Al cap de sis anys la conductivitat s'ha restablert totalment i no existeixen diferències significatives entre les mostres de sòl de l'abocador i el sòl considerat control.

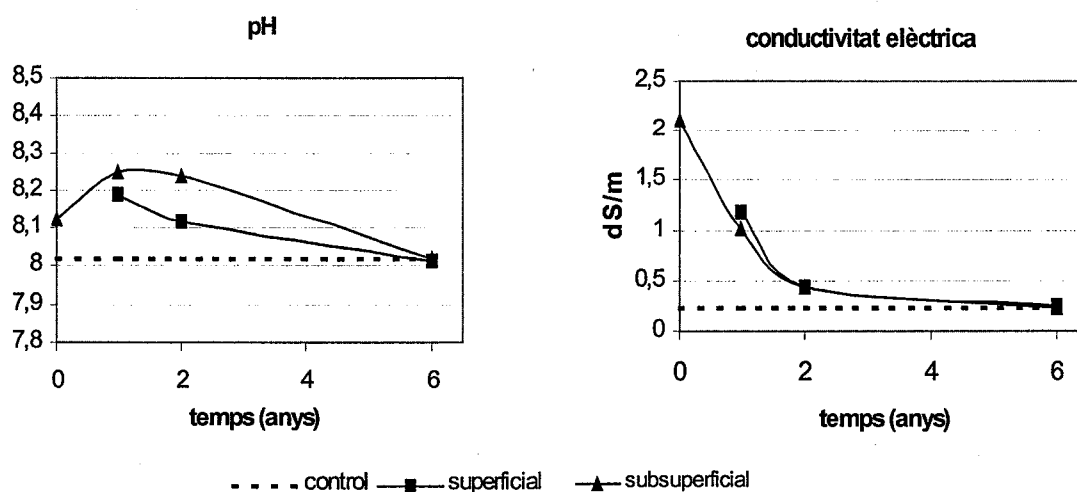


Figura 4.3.8. Evolució dels valors de pH i conductivitat elèctrica ( $\text{dS m}^{-1}$ ) de les mostres superficials i subsuperficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

La disminució en el temps de la conductivitat elèctrica va associada al rentat de les sals per l'aigua de pluja que concretament entre l'any 1995 i 2001 ha estat d'uns 530 mm anuals (servei de meteorologia de Catalunya) i a que s'ha deixat d'aportar residus a aquests sòls.

Pot observar-se com tant el **carboni oxidable** com el **nitrogen** (figura 4.3.9) de l'horitzó mineral del sòl bassa (B2) presenta valors molt similars als de l'horitzó superficial del sòl control (que ha estat adobat orgànicament), donat que, encara que la càrrega orgànica de l'oliassa ha quedat fonamentalment sedimentada a la superfície de les basses, la matèria orgànica soluble s'ha infiltrat augmentant el contingut de matèria orgànica dels horitzons subsuperficials. A més, un cop clausurat l'abocador, la retirada dels residus sedimentats i el posterior moviment de terres ha provocat que part d'aquest residu orgànic s'hagi mesclat amb el sòl, obtenint-se valors de carboni i nitrogen molt variables i més elevats que abans del sanejament. Aquests dos paràmetres (taules 4.3.7 i 4.3.8) no

presenten una tendència clara en el temps (variacions no significatives). Concretament, el contingut de nitrogen presenta valors més elevats dos anys després de la clausura de l'abocador. Aquest efecte, observat per d'altres autors (Cabrera et al., 1996) ho atribuirem a l'enriquiment del sòl en bacteris fixadors de nitrogen que provoca l'aport d'oliassa al sòl.

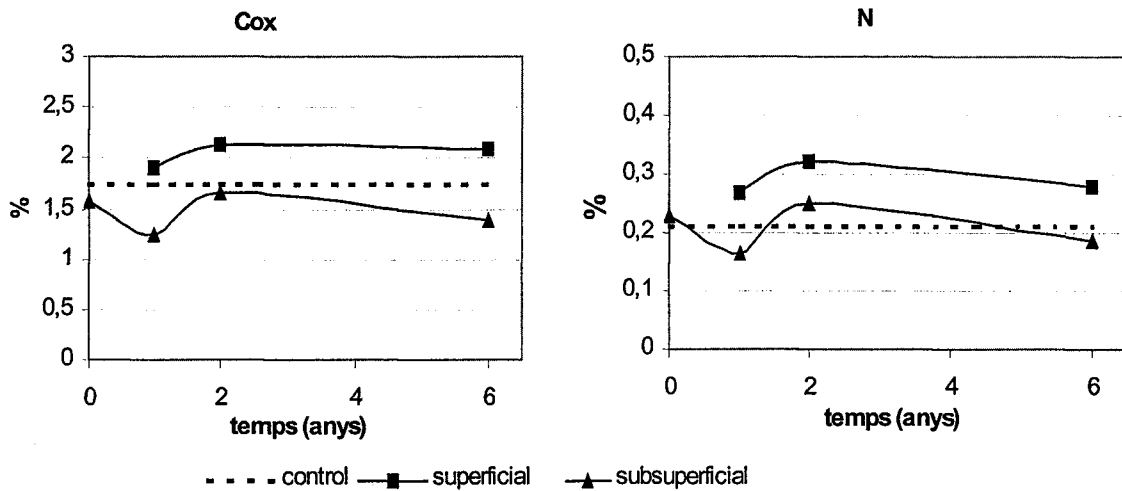


Figura 4.3.9. Evolució dels valors de carboni oxidable i nitrogen Kjeldahl de les mostres superficials i subsuperficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

El contingut de **fòsfor assimilable** de la mostra de sòl bassa (B2) és superior al del sòl control (figura 4.3.10) degut a l'aport d'aquest element per part de l'oliassa. Inicialment en aquest horitzó subsuperficial el contingut de fòsfor és força més elevat (el doble) que el del sòl control. Amb el transcurs del primer any després de la clausura de l'abocador, tendeix a disminuir probablement perquè precipita degut al pH bàsic del sòl i a la presència de calci, formant fosfat tricàlcic. La lleugera acidificació posterior observada als 2 anys solubilitza novament part del fosfat.

L'evolució dels valors de fòsfor a més temps no presenten cap tendència clara i tampoc hi ha diferències importants entre les fondàries 0-20 cm i 20-40 cm i són força superiors als del sòl control.

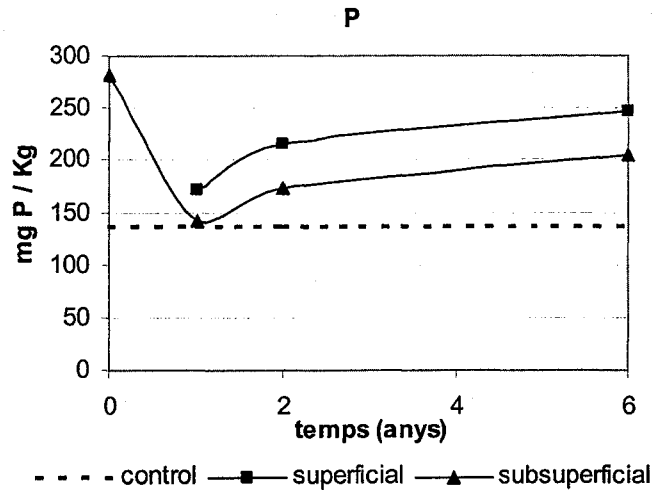


Figura 4.3.10. Evolució dels valors de fòsfor assimilable de les mostres superficials i subsuperficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

Quant als **cations assimilables** (figura 4.3.11), pot observar-se com el **potassi** de les mostres de sòl de l'abocador és el catió majoritari i presenta valors 10 vegades superiors als del sòl control. El contingut de potassi disminueix significativament (taula 4.3.7 i 4.3.8) i fortament durant els primers dos anys i després ho fa molt lentament fins al sis. Els valors de potassi després de sis anys són un 25 % del valor inicial, sent encara molt superior als valors del sòl control (2,5 cops més). Entre les dues fondàries mostrejades no es detecten diferències significatives.

El **calci** assimilable es comporta de forma inversa al potassi, el seu contingut tendeix a augmentar amb el temps, probablement perquè lentament desplaça al potassi del complex d'intercanvi catiònic a mesura que aquest és rentat.

Tant el **magnesi** com el **sodi** assimilables, inicialment estan en concentracions superiors a les del sòl control, però a mesura que passa el temps els valors tendeixen a restablir-se, probablement també són rentats i posteriorment desplaçats pel calci del sòl.

En qualsevol cas tots els cations assimilables experimenten canvis els dos primers anys i després resten constants i no presenten pràcticament diferències entre les dues fondàries analitzades.

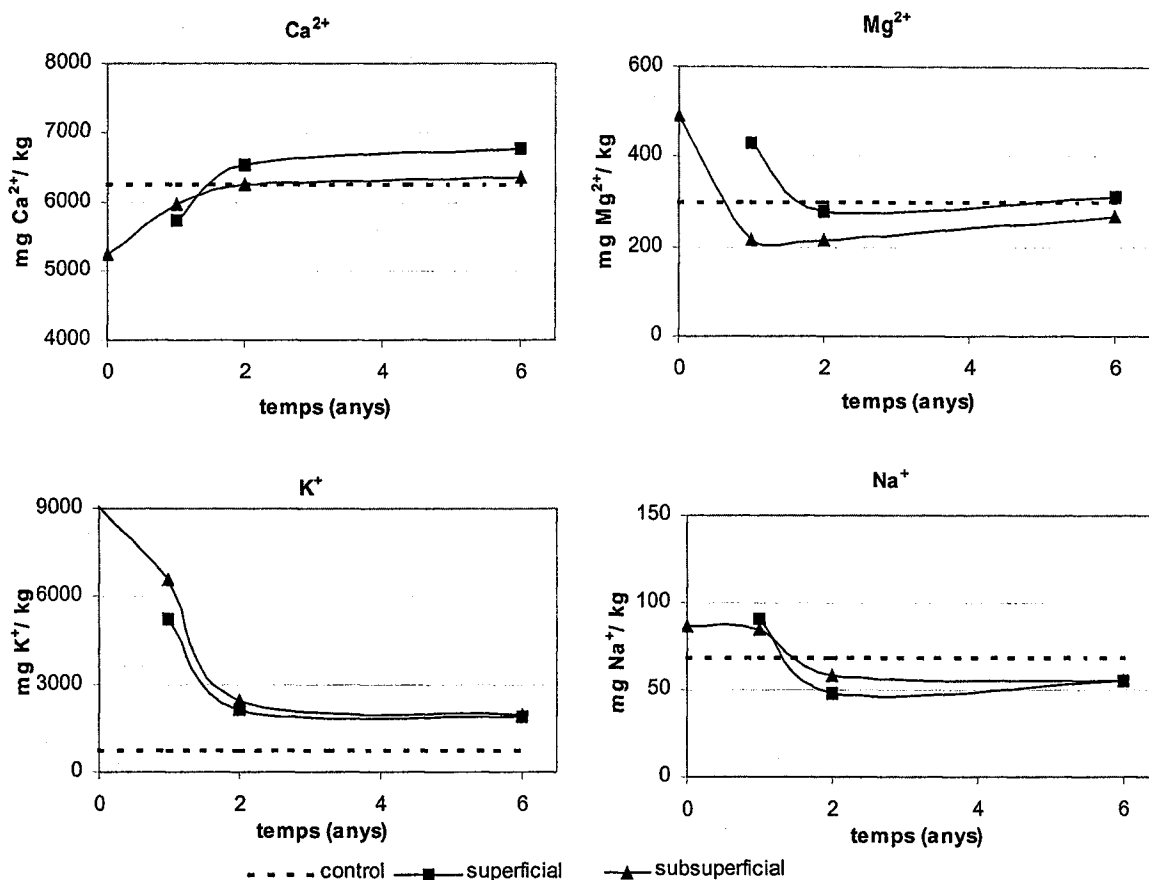


Figura 4.3.11. Evolució dels valors de cations assimilables de les mostres superficials i sub-superficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

Els continguts de **nitrats** (figura 4.3.12), fruit de la mineralització del nitrogen aportat per l'oliassa, estan molt per sobre del sòl control, inicialment. En un període de dos anys els valors no presenten diferències significatives amb el sòl control ja que l'elevada solubilitat d'aquests fa que siguin fàcilment rentats. Tampoc s'observen diferències significatives entre les fondàries estudiades.

Quant als **fenols** presents al sòl (figura 4.3.13), tant els solubles com els extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat estan fortament incrementats inicialment respecte al sòl control. Sobretot pel que fa a la fracció soluble que unes 100 vegades més alta que el sòl control, respecte les 3,8 vegades en el cas dels extractats amb hidròxid sòdic i pirofosfat sòdic.



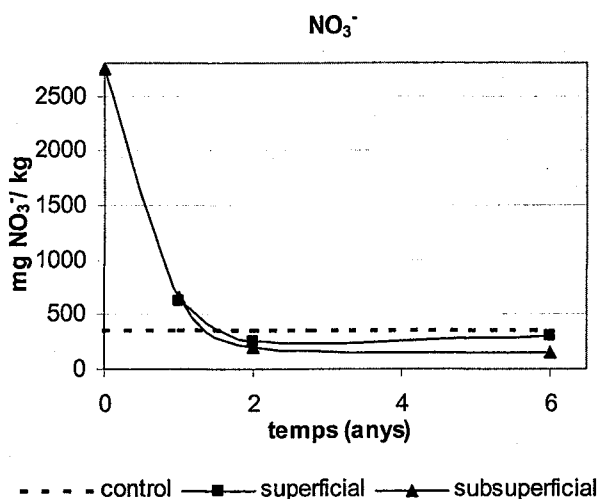


Figura 4.3.12. Evolució dels valors de nitrats de les mostres superficials i subsuperficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

Al llarg del temps el contingut de fenols solubles tendeix a disminuir més fortament que els dels extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat, donat que són susceptibles de ser lixiviat i també biodegradats. Al cap de 2 anys els fenols solubles presents són un 13 % del valor inicial, mentre que els totals en són un 60 %.

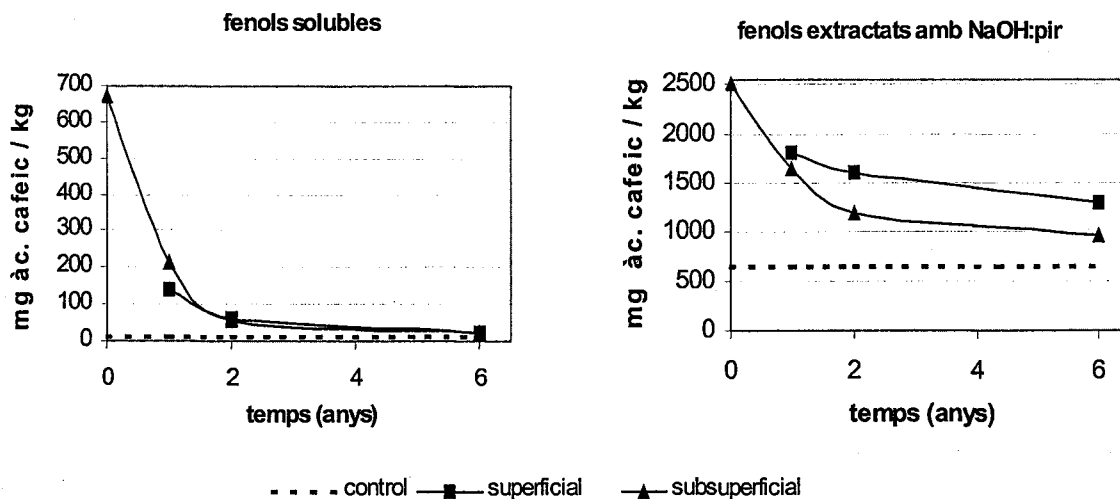


Figura 4.3.13. Evolució dels valors de fenols solubles i fenols extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat sòdic 0,1M de les mostres superficials i subsuperficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

Els valors de fenols solubles i extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat passats sis anys de la clausura de l'abocador han disminuït significativament, però continuen presentant

valors significativament superiors als del sòl control i als valors habituals en sòls de conreu d'olivera (Apartat 4.6.1).

Com ja s'ha comentat anteriorment, la presència de sals solubles i compostos fenòlics pot influir negativament en el desenvolupament vegetal. Mitjançant assajos de l'**índex de germinació** (figura 4.3.14) pot comprovar-se com inicialment les mostres de sòl de l'abocador presenten índex de germinació al voltant del 50 %. Per tant la germinació està fortament inhibida. Després d'un any el percentatge de germinació ascendeix fins a un 85 % i a partir del segon any no s'observa inhibició de la germinació, fet que demostra que han desaparegut les substàncies fitotòxiques. Després de sis anys, el percentatge de germinació supera fins i tot el 100 % (valor del sòl control), degut a la major riquesa en nutrients de la solució del sòl. Tampoc s'observen diferències entre les dues fondàries mostrejades.

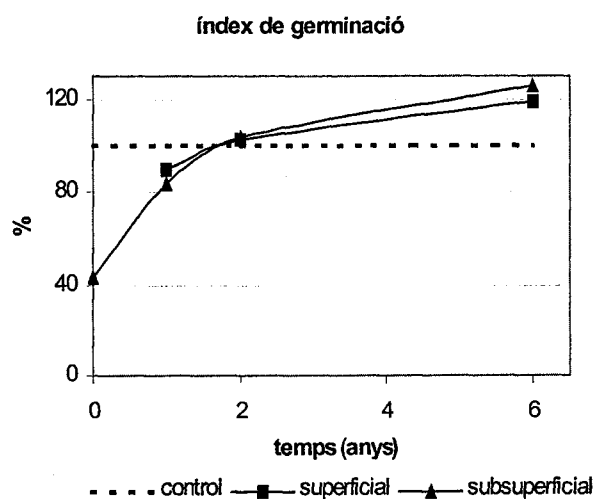


Figura 4.3.14. Evolució dels índex de germinació de les mostres superficials i subsuperficials del sòl de l'abocador i del sòl control.

L'increment de l'índex de germinació en el temps està relacionat amb la disminució de les sals solubles, per tant, de la minva de la conductivitat elèctrica, i amb la disminució dels compostos fenòlics solubles. Resultats similars han estat trobats per (Flouri et al., 1990; Levi-Minzi et al., 1992; Riffaldi et al., 1993).

Si per comparar l'evolució de les mostres de sòl de l'abocador s'haguessin triat l'horitzó C del sòl control (referència C2) en comptes de l'A, ja que l'abocament realment s'ha efectuat sobre un sòl amb l'horitzó A decapat, es podria comentar el següent: els valors de carboni, nitrogen, fòsfor i potassi són en C2 clarament inferiors a C1. Per tant l'aport

massiu d'oliassa enriqueix considerablement al sòl en aquests elements, fins i tot passats sis anys des de l'última aportació d'oliassa. La salinitat també s'hauria restablert durant aquest període, però en canvi pel que fa als compostos fenòlics (sobretot els extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat sòdic) encara presenten valors anòmals per tractar-se d'horitzons C.

#### **4.3.3. Consideracions finals sobre l'estudi dels sòls de l'abocador**

L'aport massiu d'oliassa (un total d'uns 60.000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> en deu anys) sobre un sòl calcari i de textura fina, provoca nombrosos canvis en les propietats físiques, químiques, fisico-químiques i biològiques d'aquest. Entre els canvis més rellevants que s'observen tenim:

- Malgrat el pH àcid de l'oliassa, aquesta és ràpidament neutralitzada pels carbonats presents amb la consegüent mobilització de carbonats cap a horitzons inferiors. El pH del sòl augmenta lleugerament, en principi, per la formació de carbonats potàssics i sòdics fonamentalment.
- S'acumula un sediment fonamentalment orgànic (format per la polpa i els pinyols de les olives) ric en sals i compostos fenòlics, dels quals gran part són solubles.
- El sòl subjacent s'enriqueix en matèria orgànica, nitrogen, fòsfor i sobretot potassi assimilable que alhora afavoreix el desplaçament del calci del complex de canvi.
- S'observa també un fort augment de les sals solubles, formades fonamentalment per potassi, calci, clorurs, sulfats i nitrats la qual cosa implica risc d'eutrofització d'aigües i risc sanitari associat al consum d'aigües riques en nitrats (REF).
- Augment del contingut de fenols tant solubles com adsorbits aniònicament i feblement lligats a la matèria orgànica del sòl.
- L'increment de la salinitat i el contingut en fenols solubles provoca fitototoxicitat fet que es posa de manifest mitjançant el test de germinació.
- Els fenols solubles poden suposar un risc de contaminació d'aigües subterrànies.

Alguns d'aquests canvis han provocat, per tant la minva de la qualitat d'aquests sòls.

Les mesures de sanejament adoptades (retirada dels sediments d'oliassa i desmantellament de les basses) ha evitat la posterior lixiviació dels contaminants (sals i compostos orgànics) cap a horitzons subjacents i ha permès que l'atenuació natural hagi estat més efectiva.

En referència a l'evolució natural d'aquests sòls, pot dir-se que els principals canvis esdevenen els primers dos anys, sobretot pel que fa a la presència de sals, compostos fenòlics i la fitotoxicitat. Probablement degut als processos de rentat i també als degradatius pel que fa als compostos fenòlics. La fitotoxicitat esdevé nul·la al cap de dos anys i els valors de salinitat assoleixen els dels sòl control al cap de sis anys. La concentració de fenols, després de sis anys, encara és superior als valors del sòl control i el contingut de nitrats assoleix el valor del sòl control en dos anys.

Quant als paràmetres de fertilitat, convé remarcar que després de 6 anys l'horitzó superficial dels sòls estudiats presenten valors de carboni, nitrogen, fòsfor i potassi assimilables superiors als del sòl control.

L'estudi dels diferents paràmetres a dues fondàries (0-20 i 20-40 cm) no ha permès establir diferències de comportament associades a la fondària, fet relacionable (com ja s'ha comentat) a la intensa acció antròpica que ha sofert aquest emplaçament.

Aquest sòl, massivament contaminat amb oliassa, després de les mesures de sanejament aplicades, presenta una recuperació de les seves propietats quasi bé total al cap de sis anys. Per tant, estem davant un cas de sanejament per atenuació natural (amb poca intervenció humana) que pot considerar-se que ha evolucionat de forma positiva. S'ha de remarcar però, que la qualitat d'aquests sòls s'ha vist fortament minvada durant el transcurs de l'abocament (1985-1994) i fins a dos anys després de les mesures de sanejament aplicades.

Per tant l'ús del sòl, fins i tot amb elevada capacitat de neutralització i bloqueig com l'estudiat, com a mitjà d'eliminació d'oliasses a dosis massives (molt per sobre de les agronòmiques) és desaconsella per a garantir la qualitat del propi sòl, la ecosistemes i la dels sistemes aquàtics implicats.

#### 4.4 SIMULACIÓ DE L'APLICACIÓ AGROLÒGICA D'OLIASSA AL SÒL EN COLUMNES LISIMÈTRIQUES

Aquest experiment s'ha realitzat per avaluar el possible impacte que pot ocasionar sobre les aigües d'infiltració l'aportació reiterada d'oliassa a dosis inicialment considerades com agronòmiques. Alhora, també s'ha avaluat el possible benefici o impacte que han ocasionat aquestes aplicacions d'oliassa sobre el propi sòl.

Els assajos en lisímetres són apropiats per a l'estudi del comportament de compostos en el sòl amb moderada o elevada mobilitat (Roberts i Kearney, 1995), com ara els fenols de l'oliassa segons els resultats obtinguts a l'apartat 4.1 d'aquesta memòria.

Aquest assaig s'ha realitzat en columnes lisimètriques (de 100 cm de fondària) omplertes (fins a 90 cm) amb els sòls de característiques ja comentades i ben diferents: **sòl T** (calcari, bàsic i de textura fina) i **sòl M** (granític, àcid i de textura grollera). La permeabilitat d'ambdós sòls (un cop muntades les columnes) és també força diferent, sent per al conjunt de columnes de sòl T de  $9,6 \pm 1,3 \text{ cm h}^{-1}$  i per a les de sòl M de  $18,6 \pm 2,3 \text{ cm h}^{-1}$ . Periòdicament s'ha aportat **oliassa OT** a dosis equivalents a **0** (control), **30** (dosi recomanada per les autoritats catalanes), **180** i **360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>** (dosis sovint emprades a la pràctica). Un cop infiltrada, s'han voltejat els primers 20 cm de sòl i al cap de 15 dies s'ha simulat un període de pluja (168 mm) utilitzant aigua destil·lada. A continuació, s'han recollit els lixiviats i s'han deixat les columnes en repòs durant 15 dies més. Un cop completats 8 cicles sencers d'aplicació d'oliassa i simulació de pluja, s'ha procedit a desmuntar les columnes separant quatre fraccions de sòl: de 0-20, 20-40, 40-60 i 60-90 cm de fondària. Tots els tractaments s'han efectuat per duplicat.

Els resultats de l'experiment en columnes lisimètriques s'han dividit en dos subapartats. En el primer, es mostren els resultats de les anàlisis dels lixiviats al llarg dels 8 cicles d'aplicació d'oliassa i aigua. En el segon subapartat, es comenten els resultats de les anàlisis dels sòls a diferents fondàries un cop desmuntades les columnes.

#### 4.4.1. Anàlisi dels lixiviats

A continuació, mitjançant una sèrie de taules, es presenten els resultats mitjans obtinguts de les anàlisis efectuades dels lixiviats després de successives aplicacions d'oliassa.

##### 4.4.1.1. Lixiviats del sòl calcàri

En referència al **pH** dels lixiviats del sòl T (taula 4.4.1) s'observa que la majoria de valors són neutres o bàsics i estan compresos entre 7,0 i 8,2 unitats. No existeixen variacions de pH notables en augmentar ni la dosi d'oliassa ni el nombre d'aplicacions. Únicament existeixen diferències significatives a la 3a aplicació entre els lixiviats de la dosi d'aport 30 i les demés i a la 4a per la dosi 360. En aquest sòl, de pH 8, l'acidesa de l'oliassa ha estat clarament neutralitzada per l'elevat poder de neutralització dels carbonats presents (23,2%).

A la taula 4.4.2 es mostren els resultats de la **conductivitat elèctrica** dels lixiviats. Pot observar-se com en els lixiviats del sòl control (dosi 0) la conductivitat elèctrica inicial (primera lixiviació) és aproximadament d'1 dS m<sup>-1</sup> i va augmentant fins a la 4a lixiviació (1,7 dS m<sup>-1</sup>). En les següents lixiviacions la conductivitat elèctrica va disminuint per efecte del rentat de les successives simulacions de pluja. Els lixiviats de la dosi de 30 presenten valors i comportament molt similars als lixiviats del sòl control i no s'observen diferències significatives. Els canvis de conductivitat importants en aquest sòl es manifesten a partir de la 6ena aplicació per a la dosi de 180 i a partir de la 5a en la dosi de 360, arribant-se a la 8ena lixiviació a valors de conductivitat de 2 a 4 vegades majors a les del sòl control. Això és conseqüència de les sals aportades per les successives dosis d'oliassa, que no es renten prou amb l'aigua aplicada.

Respecte a la càrrega orgànica dels lixiviats, expressada com a demanda química d'oxigen (**DQO**) (taula 4.4.3) pot observar-se que en la primera aplicació, tots els lixiviats contenen valors de DQO baixos com a conseqüència de la solubilització d'una petita part de la matèria orgànica menys humificada del sòl. La DQO s'incrementa notablement en augmentar la dosi d'oliassa a

partir de la 2a lixiviació. Aquest increment es fa més evident amb les successives aplicacions d'oliassa i per a les dosis superiors (180 i 360). Això és conseqüència de la gran quantitat de matèria orgànica soluble aportada per l'oliassa i que es rentada amb l'aigua de "pluja".

A Catalunya, el valor màxim permès de DQO per a abocaments a llera pública és de 160 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, d'acord amb la normativa establerta en el R.D. 849/1986 d'11 d'abril. Els lixiviats dels sòls control i els de la dosi de 30 en cap moment superen aquest valor, en canvi els lixiviats dels sòls als quals se'ls apliquen dosis de 180 i 360 superen àmpliament aquest límit, fins a 8 vegades per a la dosi de 180, i 17 per a la de 360, la qual cosa suposa un risc important de contaminació orgànica per a les aigües subterrànies.

L'elevat contingut en **compostos fenòlics** de l'oliassa, l'elevada solubilitat d'aquests en aigua i la moderada capacitat de ser retinguts en sòls, observada en capítols anteriors (apartat 4.1.3), permet suposar que l'aplicació d'oliassa al sòl pot esdevenir una font de contaminació d'aigües subterrànies per fenols. A la taula 4.4.4 es poden observar els continguts de compostos fenòlics dels lixiviats a les diferents dosis i nombre d'aportacions d'oliassa. Els lixiviats del sòl control presenten petites quantitats de fenols, que disminueixen en augmentar el nombre de cicles de pluja com a conseqüència del rentat que el sòl experimenta. L'origen d'aquestes substàncies es deu, en aquest cas, a productes relativament simples de la degradació de les lignines i a compostos poc polimeritzats (àcids fúlvics) de l'humus del sòl. Els lixiviats a la primera aplicació contenen prop d'1 mg L<sup>-1</sup> de fenols i no existeixen diferències significatives entre les diferents dosis d'aplicació. A partir de la 4a lixiviació comencen a haver-hi diferències significatives respecte al sòl control per a la dosi de 360. La concentració de fenols es va incrementant amb el nombre d'aplicacions, arribant-se a assolir a la 8ena lixiviació valors 14 i 97 vegades majors que els lixiviats del sòl control. Els lixiviats corresponents a la dosi de 30, el contingut de fenols disminueix al llarg de les 8 aplicacions, igual que en el control, per tant aquest sòl a aquesta dosi d'aport d'oliassa es capaç de retenir i/o biodegradar aquests compostos en el temps transcorregut entre aplicació i aplicació.

Taula 4.4.1. Valors de pH dels lixiviats del sòl T. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi 0	dosi 0	3	4	dosi 30	dosi 30	5	6	dosi 180	dosi 180	7	8	dosi 360	dosi 360
Nº Columna																
Nº llixiviació																
1a	7,9	8,2	8,1a	8,0	8,3	8,0	8,2a	7,9	7,9	8,0	8,0a	7,8	7,8	7,8	7,8a	
2a	7,3	7,3	7,3a	7,4	7,4	7,4	7,4a	7,2	7,2	7,1	7,2a	7,1	6,8	7,0a		
3a	7,9	7,9	7,9a	8,2	8,2	8,2	8,2b	8,0	8,0	8,0	8,0a	7,9	7,8	7,9a		
4a	7,9	7,9	7,9a	7,9	7,9	7,9	7,9a	7,8	7,6	7,6	7,7a	7,3	7,4	7,4a		
5ena	8,0	8,0	8,0a	8,1	8,1	8,0	8,1a	7,6	8,4	8,4	8,0a	7,8	7,6	7,7a		
6ena	7,0	7,0	7,0a	7,2	7,2	7,1	7,2a	6,8	6,8	6,8	6,8a	6,7	7,2	7,0a		
7ena	8,1	8,2	8,2a	8,1	8,1	8,0	8,1a	7,9	8,2	8,2	8,1a	8,2	8,3	8,3a		
8ena	7,1	8,1	7,6a	7,9	7,9	7,8	7,9a	7,6	7,9	7,9	7,8a	7,2	8,2	7,7a		
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>7,7</b>				<b>7,8</b>				<b>7,7</b>				<b>7,6</b>	

Taula 4.4.2. Valors de conductivitat elèctrica (dS m<sup>-1</sup>) a 25°C dels llixiviats del sòl T. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi 0	dosi 0	3	4	dosi 30	dosi 30	5	6	dosi 180	dosi 180	7	8	dosi 360	dosi 360
Nº Columna																
Nº llixiviació																
1a	1,14	0,93	1,04a	0,75	0,75	0,91	0,83a	1,08	1,07	1,07	1,08a	1,17	1,00	1,09a		
2a	1,32	1,22	1,27a	1,15	1,15	1,16	1,15a	1,19	1,13	1,13	1,16a	1,36	1,97	1,67a		
3a	1,54	1,60	1,57a	1,66	1,66	1,63	1,64a	1,79	1,30	1,30	1,55a	1,61	1,74	1,67a		
4a	1,68	1,77	1,73a	1,50	1,50	1,38	1,44a	1,70	1,61	1,61	1,65a	3,28	2,88	3,08a		
5ena	1,56	1,67	1,62a	1,43	1,43	1,41	1,42a	1,73	1,65	1,65	1,69a	2,34	2,60	2,47b		
6ena	1,00	1,00	1,00a	1,13	1,13	0,97	1,05a	1,55	2,26	2,26	1,91ab	2,53	2,76	2,65b		
7ena	0,96	1,07	1,02a	1,10	1,10	1,13	1,12a	1,68	1,49	1,49	1,59b	2,29	2,21	2,25c		
8ena	1,08	1,05	1,06a	1,17	1,17	1,30	1,24a	2,68	1,60	1,60	2,14a	4,95	2,69	3,82a		
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>1,29</b>				<b>1,24</b>				<b>1,60</b>			<b>2,34</b>		



Taula 4.4.3. Valors de demanda química d'oxigen dels llixiviats del sòl T expressats en mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Nº Columna																
Nº llixiviació																
1a	59,2	56,1	<b>57,7a</b>	84,0	84,0	32,1	<b>58,1a</b>	20,4	30,6	25,5a	26,2	40,8	33,5a			
2a	48,2	52,0	<b>50,1a</b>	80,0	80,0	78,0	<b>79,0a</b>	232,3	159,7	<b>196,0a</b>	560,2	1344,5	<b>952,4a</b>			
3a	71,5	57,1	<b>64,3a</b>	89,2	89,2	79,1	<b>84,2a</b>	147,2	119,7	<b>133,5a</b>	227,9	527,9	<b>377,9a</b>			
4a	37,8	39,2	<b>38,5a</b>	49,0	49,0	98,0	<b>73,5a</b>	189,7	149,8	<b>169,8a</b>	344,1,7	1636,0	<b>2538a</b>			
5ena	40,8	40,8	<b>40,8a</b>	75,6	75,6	45,8	<b>60,7a</b>	319,4	269,6	<b>294,5b</b>	1423,8	1498,5	<b>1461c</b>			
6ena	ild	ild	<b>0,0a</b>	ild	ild	ild	<b>0,0a</b>	1122,0	1404,0	<b>1263,0b</b>	3383,0	3834,0	<b>3608c</b>			
7ena	16,0	16,0	<b>16,0a</b>	47,0	47,0	57,0	<b>52,0a</b>	596,0	917,0	<b>756,5b</b>	2253,5	2154,5	<b>2204c</b>			
8ena	41,0	36,0	<b>38,5a</b>	66,0	66,0	46,0	<b>56,0a</b>	1323,0	774,0	<b>1048,5b</b>	2750,0	2580,0	<b>2665c</b>			
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>38,2</b>				<b>57,9</b>			<b>485,9</b>			<b>1730</b>			

Taula 4.4.4. Valors de compostos fenòlics dels llixiviats del sòl T expressats en mg d'àcid cafèic L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Nº Columna																
Nº llixiviació																
1a	0,7	0,8	<b>0,8a</b>	1,5	1,5	1,2	<b>1,4a</b>	0,8	0,8	<b>0,8a</b>	0,8	1,1	1,0a			
2a	0,5	0,6	<b>0,6a</b>	0,7	0,7	0,7	<b>0,7a</b>	1,5	1,2	<b>1,4a</b>	1,6	3,0	<b>2,3a</b>			
3a	0,3	0,3	<b>0,3a</b>	0,6	0,6	0,9	<b>0,8a</b>	1,4	1,0	<b>1,2a</b>	1,4	3,8	<b>2,6a</b>			
4a	0,1	0,2	<b>0,2a</b>	0,1	0,2	0,2	<b>0,2a</b>	0,4	0,6	<b>0,5a</b>	2,9	2,7	<b>2,8b</b>			
5ena	0,2	0,3	<b>0,3a</b>	0,3	0,3	0,3	<b>0,3a</b>	1,0	1,2	<b>1,1a</b>	4,6	5,4	<b>5,0b</b>			
6ena	0,2	0,3	<b>0,3a</b>	0,3	0,3	0,4	<b>0,4a</b>	1,3	2,1	<b>1,7a</b>	10,7	9,8	<b>10,3b</b>			
7ena	0,2	0,2	<b>0,2a</b>	0,2	0,2	0,3	<b>0,3a</b>	1,9	2,5	<b>2,2a</b>	21,1	13,5	<b>17,3b</b>			
8ena	0,2	0,2	<b>0,2a</b>	0,2	0,2	0,2	<b>0,2a</b>	3,1	2,5	<b>2,8a</b>	27,2	11,6	<b>19,4a</b>			
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>0,3</b>				<b>0,5</b>			<b>1,5</b>			<b>7,6</b>			

La concentració de **nitrats** (taula 4.4.5) dels lixiviats del sòl control segueix una evolució similar a la de la conductivitat elèctrica, augmenta fins a la 4a lixiviació i després va disminuint amb les aplicacions successives. En canvi, a mesura que augmenta la dosi d'oliassa i el nombre d'aplicacions, el contingut de nitrats disminueix fins a arribar a valors inferiors al límit de detecció a partir de la 6ena lixiviació per a la dosi de 180 i de la 2a per a la dosi de 360. Els valors de nitrat en les mostres que contenen oliassa són significativament inferiors que els valors de nitrat del control a partir de la primera aplicació per a la dosi de 360 i a partir de la 2a per a la dosi de 180. Tampoc no s'han detectat nitrits als lixiviats, per la qual cosa aquesta desaparició de nitrat no pot ser atribuïda a una reducció a nitrit per part de la càrrega orgànica de l'oliassa (amb elevat poder reductor) i sí, en canvi, a fenòmens de desnitrificació i/o immobilització per part dels microorganismes del sòl.

Les oliasses es caracteritzen principalment per l'elevada càrrega orgànica que contenen, tot i que la càrrega inorgànica no és gens despreciable. Els fosfats representen la tercera espècie iònica en abundància ( $1.737 \text{ mg L}^{-1}$ ). Quant a la presència de **fosfats** als lixiviats (taula 4.4.6) s'observa que tant el sòl control com a la dosi de 30 els lixiviats n'estan exempts. Els lixiviats de les columnes regades amb dosi de 180 i 360 no mostren la presència de fosfats fins a la 6ena i 5ena lixiviació respectivament. Això és degut que el fòsfor aportat per l'oliassa queda retingut en el sòl, probablement bloquejat pel calci que, al pH bàsic, del sòl origina fosfat tricàlcic insoluble.

Tenint en compte els valors obtinguts de nitrats i fosfats en els lixiviats, no és esperable que l'aport d'oliassa (en les condicions assajades) ocasioni problemes relacionats amb l'eutrofització de les aigües.

Taula 4.4.5. Valors de nitrats dels llixiviats del sòl T expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05). ild. Inferior al límit de detecció.

Sòl T	Dosi 0		Dosi 30		Dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360			
	1	2	3	4	5	6	7	8				
Nº Columna	0		30		180		360		360			
Nº llixiviació	0		30		180		360		360			
1a	126,1	86,9	106,5a	4,6	34,8	19,7ab	101,0	88,8	94,9ab	70,2	50,2	60,2b
2a	333,8	295,5	314,7a	193,0	191,8	192,4a	39,7	36,6	38,2b	ild	ild	0,0c
3a	563,4	512,5	538,0a	655,6	594,5	625,1a	153,8	11,6	82,7b	ild	ild	0,0b
4a	676,5	592,3	634,4a	436,7	265,0	350,9a	55,3	20,8	38,1b	ild	ild	0,0b
5ena	376,2	386,2	381,2a	333,4	205,2	269,3a	ild	28,0	14,0b	ild	ild	0,0b
6ena	217,3	196,3	206,8a	209,5	132,4	171,0a	ild	ild	0,0b	ild	ild	0,0b
7ena	193,6	183,5	188,6a	176,6	126,6	151,6a	ild	ild	0,0b	ild	ild	0,0b
8ena	169,1	139,6	154,4a	107,7	137,0	122,4a	ild	ild	0,0b	2,2	0,8	1,5b
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>315,6</b>		<b>240,8</b>		<b>33,5</b>				<b>7,7</b>	

Taula 4.4.6. Valors de fosfats dels llixiviats del sòl T expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05). ild. Inferior al límit de detecció.

Sòl T	Dosi 0		Dosi 30		Dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360			
	1	2	3	4	5	6	7	8				
Nº Columna	0		30		180		360		360			
Nº llixiviació	0		30		180		360		360			
1a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a
2a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a
3a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a
4a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a
5ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	3,6	5,0	4,3b
6ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	2,5	1,7	2,1a	6,0	12,3	9,2a
7ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	3,0	2,0	2,5a	14,0	4,3	9,1a
8ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	0,0a	3,4	3,1	3,3a	20,2	17,0	18,6b
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>0,0</b>		<b>0,0</b>		<b>1,0</b>				<b>5,1</b>	

L'aport continuat d'oliassa amb  $787 \text{ mg L}^{-1}$  de calci no provoca un augment significatiu de **calci** als lixiviats (taula 4.4.7) per cap de les tres dosis d'oliassa assajades. Segurament, això es deu també a que la naturalesa bàsica i saturada en calci d'aquest sòl, fa que el calci aportat junt amb l'intercanviable del sòl possibiliti la conversió de fosfats monocàlcics (solubles en medi àcid com el de l'oliassa) a tricàlcics, insolubles en el medi bàsic del sòl.

L'aport continuat d'oliassa provoca un increment del **magnesi** lixiviat (taula 4.4.8) respecte als lixiviats del sòl control que es fa evident a partir de la 3a lixiviació per a la dosi de 360 i, a partir de la 6ena per a la dosi de 180, s'observa un lleuger increment respecte els lixiviats del sòl control. El magnesi present en els lixiviats del sòl amb dosis d'aport de 30 és semblant al del control. El magnesi aportat per l'oliassa ( $178 \text{ mg L}^{-1}$ ) sembla insuficient per a incrementar tant el mesurat en els lixiviats de les dosis superiors. Aquest fet, pot indicar que part del magnesi retingut al complex d'intercanvi del sòl passa a la solució, desplaçat per altres cations i, per tant, es perd per rentat. La pèrdua de magnesi (i calci) també ha estat observada per Cabrera et al. (1996) en experiments efectuats amb lisímetres amb sòls calcaris i dosis d'aportació de  $7.500 \text{ m}^3\text{ha}^{-1}$  d'oliassa.

Una de les característiques més destacables de les oliasses és l'elevat contingut en **potassi** ( $10.310 \text{ mg L}^{-1}$  en aquest cas). En canvi tot i que s'observa un lleuger augment en augmentar la dosi d'oliassa (especialment per a la dosi 360), aquest es detecta en molt baixa concentració en els lixiviats en relació a la quantitat aportada (taula 4.4.9). Aquest fet probablement és degut que el potassi sigui adsorbit al complex de canvi desplaçant a altres cations com el magnesi comentat anteriorment.

El contingut de **sodi** dels lixiviats (taula 4.4.10) és independent a la dosi d'oliassa aportada, en general per a totes les columnes tendeix a augmentar fins a la 3a o 4a lixiviació i posteriorment disminueix per efecte del rentat. Aquests resultats difereixen amb els obtinguts per Cabrera et al. (1996) en els quals adverteixen de la possible contaminació de les aigües freàtiques amb sodi, com a conseqüència de l'aport massiu d'oliassa al sòl. Probablement degut al fet que l'oliassa que empraren era força més rica en sodi ( $725 \text{ mg L}^{-1}$ ) que la utilitzada en aquest estudi ( $76 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Taula 4.4.7. Valors de calci dels llixiviats del sòl T expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Dosi 30		Dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360			
	1	2	3	4	5	6	7	8				
Nº Columna	1	2	3	4	5	6	7	8	360			
Nº llixiviació	0											
1a	184,4	147,7	166,1a	147,7	162,6	155,2a	197,9	198,3	198,1a	211,0	147,0	179,0a
2a	235,6	226,3	231,0a	195,0	175,6	185,3a	198,6	143,2	170,9a	286,4	309,5	298,0a
3a	314,1	341,8	328,0a	341,8	207,9	274,9a	244,8	166,3	205,6a	438,9	180,2	309,6a
4a	277,2	277,2	277,2a	272,6	212,5	242,6a	217,1	194,0	205,6a	600,1	411,0	505,6a
5ena	374,2	545,1	459,7a	263,3	360,3	311,8a	166,3	157,1	161,7a	196,3	249,5	222,9a
6ena	286,4	305,0	295,7a	200,0	221,7	210,9a	231,0	457,4	344,2a	813,1	508,2	660,7a
7ena	209,8	218,8	214,3a	174,1	178,6	176,4a	218,8	178,6	198,7a	209,8	125,0	167,4a
8ena	110,8	101,6	106,2a	138,6	152,4	145,5a	254,1	155,4	204,8a	771,5	197,1	484,3a
<b>Mitjana llixiviats</b>	<b>259,8</b>									<b>212,8</b>	<b>211,2</b>	<b>353,4</b>

Taula 4.4.8. Valors de magnesi dels llixiviats del sòl T expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Dosi 30		Dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360			
	1	2	3	4	5	6	7	8				
Nº Columna	1	2	3	4	5	6	7	8	360			
Nº llixiviació	0											
1a	32,4	33,6	33,0ab	21,3	23,6	22,5a	30,7	26,7	28,ab	36,7	31,5	34,1b
2a	53,3	58,9	56,1a	53,3	47,0	50,2a	53,3	64,5	58,9a	61,7	109,4	85,6a
3a	39,2	58,9	49,1a	73,9	56,1	65,0ab	67,3	61,7	64,5ab	126,2	106,6	116,4b
4a	70,1	70,1	70,1a	56,1	72,9	64,5a	81,3	98,2	89,8ab	291,8	196,4	244,1b
5ena	61,7	84,1	72,9a	58,9	53,3	56,1a	106,6	81,3	94,0a	231,5	241,3	236,4b
6ena	30,8	40,0	35,4a	48,0	44,9	46,5a	140,3	171,1	155,7ab	249,7	361,9	305,8b
7ena	27,1	40,7	33,9a	43,4	40,7	42,1a	86,8	116,6	101,7a	244,1	309,1	276,6b
8ena	42,1	47,7	44,9a	42,1	42,1	42,1a	157,1	151,5	154,3a	499,4	378,8	439,1b
<b>Mitjana llixiviats</b>	<b>49,4</b>									<b>48,6</b>	<b>93,4</b>	<b>217,3</b>

Taula 4.4.9. Valors de potassi dels llixiviats del sòl T expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T Nº Columna Nº llixiviació	Dosi 0		Mitjana dosi 0		Dosi 30		Mitjana dosi 30		Dosi 180		Mitjana dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360	
	1	2	3	4	5	6	7	8								
1a	31,8	33,5	24,8	27,2	31,3	27,5	32,4	31,0	29,4a	32,4	31,0	31,7a				
2a	31,2	33,8	30,9	32,6	35,6	28,8	35,7	40,7	32,2a	35,7	40,7	38,2a				
3a	35,6	34,8	36,9	42,7	48,3	33,6	40,9	46,3	41,0a	40,9	46,3	43,6a				
4a	34,8	39,7	33,0	40,1	29,2	32,2	52,0	54,1	30,7a	52,0	54,1	53,1b				
5ena	33,6	37,7	27,1	35,4	41,8	37,7	38,3	45,4	39,8a	38,3	45,4	41,9a				
6ena	24,3	24,8	26,5	27,0	29,6	28,3	29,2	36,2	29,0a	29,2	36,2	32,7a				
7ena	22,1	23,0	23,0	25,2	27,0	22,5	31,4	27,8	24,8a	31,4	27,8	29,6a				
8ena	21,2	21,7	21,7	23,4	26,5	26,5	36,7	44,6	26,5a	36,7	44,6	40,7b				
<b>Mitjana llixiviats</b>	<b>30,2</b>		<b>29,8</b>		<b>31,7</b>		<b>38,9</b>									

Taula 4.4.10. Valors de sodi dels llixiviats del sòl T expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T Nº Columna Nº llixiviació	Dosi 0		Mitjana dosi 0		Dosi 30		Mitjana dosi 30		Dosi 180		Mitjana dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360	
	1	2	3	4	5	6	7	8								
1a	40,7	61,2	44,0	40,5	40,2	39,2	33,8	43,0	39,7a	33,8	43,0	38,4a				
2a	47,1	40,7	42,1	43,4	44,6	47,0	39,5	54,5	45,8a	39,5	54,5	47,0a				
3a	57,6	47,0	81,4	97,3	88,9	68,9	61,5	67,4	78,9a	61,5	67,4	64,5a				
4a	59,3	51,8	43,7	49,1	61,0	51,4	73,1	62,6	56,2a	73,1	62,6	67,9a				
5ena	53,1	51,1	62,0	56,1	59,1	97,8	70,0	59,1	78,5a	70,0	59,1	64,6a				
6ena	28,2	32,2	51,1	36,2	33,2	23,3	31,2	42,2	28,3a	31,2	42,2	36,7a				
7ena	22,3	29,2	40,2	29,2	31,2	29,2	37,2	44,1	30,2a	37,2	44,1	40,7a				
8ena	21,3	24,3	29,2	23,3	22,3	37,2	38,2	56,1	29,8a	38,2	56,1	47,2a				
<b>Mitjana llixiviats</b>	<b>41,7</b>		<b>48,1</b>		<b>48,4</b>		<b>50,8</b>									

La presència de sals a altes concentracions, l'elevada càrrega orgànica i en especial, elevats continguts en substàncies fitotòxiques com els fenols, són factors que poden inhibir el desenvolupament vegetal. Per a avaluar aquest possible efecte s'han efectuat **tests de germinació** amb llavors de *Lactuca sativa* als lixiviats obtinguts. Els lixiviats de la primera aplicació (taula 4.4.11) presenten uns índex de germinació per a totes les dosis d'oliassa superiors al 100%, això és degut a que les característiques fertilitzants de l'oliassa predominen sobre les fitotòxiques. La dosi de 30 no presenta, en general, inhibició significativa. Els lixiviats de la dosi de 180 presenten inhibició significativa a la 8ena lixiviació i els de la dosi de 360 a partir de la 4a. Per tant, l'aport reiterat d'oliassa a dosis elevades (180 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) pot generar aigües que afectin negativament el desenvolupament vegetal.

Taula 4.4.11. Valors de l'índex de germinació dels llixiviats del sòl T expressats en % respecte als llixiviats dels sòls control Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (Ps0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	
Nº Columna																
Nº llixiviació																
1a	102,0	98,0	100,0a	123,0	117,0	120,0a	113,0	119,0	116,0a	128,0	116,0	122,0a	116,0	116,0	122,0a	
2a	97,3	102,7	100,0a	105,0	108,0	106,5b	96,0	98,0	97,0a	75,0	77,0	76,0c	75,0	77,0	76,0c	
3a	103,7	96,3	100,0a	83,0	94,0	88,5a	81,0	91,0	86,0a	95,0	67,0	81,0a	95,0	67,0	81,0a	
4a	105,4	94,6	100,0a	105,0	87,0	96,0a	92,0	94,0	93,0a	35,0	65,0	50,0b	35,0	65,0	50,0b	
5ena	97,3	102,7	100,0a	108,0	83,0	95,5ab	97,0	88,0	92,5ab	52,0	59,0	55,5b	52,0	59,0	55,5b	
6ena	96,9	103,1	100,0a	100,0	103,0	101,5a	90,0	57,0	73,5ab	28,0	25,0	26,5b	28,0	25,0	26,5b	
7ena	105,0	95,0	100,0a	86,0	94,0	90,0a	97,0	74,0	85,5a	41,0	18,0	29,5b	41,0	18,0	29,5b	
8ena	97,9	102,1	100,0a	97,0	119,0	108,0a	58,0	68,0	63,0b	0,0	17,0	8,5c	0,0	17,0	8,5c	
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>100,0</b>			<b>100,8</b>			<b>88,3</b>			<b>56,1</b>			<b>56,1</b>	



#### 4.4.1.2 Lixiviats sòl granític

El sòl M, com ja s'ha comentat anteriorment, és un sòl de naturalesa granítica, àcid (pH 5,6), de textura arenosa amb baix contingut en matèria orgànica, i té baixa capacitat d'intercanvi catiònic.

Els valors de **pH** dels lixiviats (taula 4.4.12) del sòl M estan molt propers a la neutralitat. En general en augmentar la dosi d'oliassa el pH disminueix significativament, aquest efecte s'observa ja des de la primera aplicació d'oliassa tant per a la dosi de 180 com, sobretot, per a la dosi de 360. Aquesta lleugera acidificació dels lixiviats és deguda al caràcter àcid de l'oliassa (pH 4,53) i a la baixa capacitat amortidora del sòl granític receptor.

En relació a la **conductivitat elèctrica**, els lixiviats (taula 4.4.13) del sòl M tenen un comportament molt similar als del sòl T. Inicialment per a la dosi 0 i 30 els lixiviats tenen conductivitats elèctriques d'uns  $0,36 \text{ dS m}^{-1}$  i augmenten fins a la 3a lixiviació (fins a valors de  $0,86 \text{ dS m}^{-1}$ ). En les següents lixiviacions la conductivitat elèctrica disminueix per efecte de rentat de l'aigua aportada. La salinitat dels lixiviats augmenta significativament respecte a la del sòl control a partir de la 2a lixiviació per a la dosi de 360 i a la 8ena per a la dosi de 180. L'augment de la conductivitat és progressiu a mesura que s'incrementa la dosi i el nombre d'aplicacions arribant-se a obtenir en la darrera lixiviació, valors 7 i 12 vegades més elevats respectivament, que els dels lixiviats del sòl control.

La càrrega orgànica (**DQO**) dels lixiviats (taula 4.4.14) del sòl granític (M) es veu significativament incrementada, respecte els lixiviats del control, a partir de la primera aplicació per a la dosi de 360. La DQO dels lixiviats de la dosi de 30 no és significativament superior a la del sòl control i ambdós lixiviats en cap moment superen els  $160 \text{ mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$  i per tant podrien ser abocats a la llera pública d'acord amb la normativa establerta pel R.D. 849/1986 d'11 d'abril. En canvi, els lixiviats recollits de dosis superiors (180 i 360) superen aquest límit en tots els cicles d'aplicació arribant a ser entre 10 (dosi 180) i 90 (dosi 360) vegades més gran, la qual cosa suposa un risc molt alt de contaminació orgànica per a les aigües subterrànies.

El sòl granític presenta poca capacitat de retenció i/o biodegradació dels **compostos fenòlics** (taula 4.4.15) degut al baix contingut en matèria orgànica i activitat biològica, i la textura arenosa. A la dosi de 30 els fenols dels lixiviats a partir de la 5ena lixiviació es mantenen més o menys constants i són lleugerament superiors als del sòl control. Per a la dosi superior (360) a partir de la 2a lixiviació s'observa un augment significatiu respecte als controls en el contingut de fenols, que s'incrementa amb el nombre d'aplicacions arribant a ser 300 vegades (8ena aplicació) majors que els lixiviats del sòl control. Els lixiviats de la dosi de 180 també presenten valors de fenols lleugerament superiors als del sòl control a partir de la primera aplicació arribant a ser 25 vegades superiors en la darrera.

Taula 4.4.12. Valors de pH dels lixiviats del sòl M. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Columna																
Nº lixiviació																
1a	7,2	7,2	7,2a	7,1	7,1	7,1	7,1ab	6,9	7,0	7,0	7,0b	6,6	6,7	6,7c		
2a	7,7	7,3	7,5a	7,1	7,2	7,2	7,2ab	7,2	7,0	7,0	7,1ab	6,6	6,5	6,6b		
3a	7,6	7,4	7,5a	7,3	7,2	7,2	7,3a	7,2	7,1	7,1	7,2a	6,6	6,4	6,5b		
4a	7,6	7,3	7,5a	7,2	6,9	6,9	7,1ab	7,0	6,8	6,8	6,9ab	6,6	6,7	6,7b		
5ena	7,5	7,2	7,4a	6,9	7,0	7,0	7,0a	6,9	6,9	6,9	6,9a	6,8	7,1	7,0a		
6ena	7,3	7,9	7,6a	7,0	6,9	6,9	7,0a	6,8	7,3	7,3	7,1a	7,2	7,6	7,4a		
7ena	8,3	8,2	8,3a	6,9	7,0	7,0	7,0b	7,5	7,7	7,7	7,6ab	7,1	6,7	6,9b		
8ena	7,5	7,1	7,3a	6,9	7,0	7,0	7,0a	7,6	6,7	6,7	7,2a	7,3	6,1	6,7a		
<b>Mitjana lixiviats</b>			<b>7,5</b>				<b>7,0</b>				<b>7,1</b>			<b>6,8</b>		

Taula 4.4.13. Valors de conductivitat elèctrica (dS m<sup>-1</sup>) a 25°C dels lixiviats del sòl M. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Columna																
Nº lixiviació																
1a	0,39	0,33	0,36a	0,37	0,35	0,35	0,36a	0,54	0,48	0,48	0,51a	1,05	0,68	0,87a		
2a	0,63	0,70	0,67a	0,63	0,66	0,66	0,64a	0,90	0,85	0,85	0,87ab	1,52	2,27	1,89b		
3a	0,81	0,92	0,86a	0,80	0,75	0,75	0,78a	0,94	1,06	1,06	1,00a	2,09	2,88	2,48b		
4a	0,72	0,85	0,79a	0,74	0,73	0,73	0,73a	0,80	1,02	1,02	0,91a	2,18	2,70	2,44b		
5ena	0,50	0,57	0,54a	0,51	0,56	0,56	0,53a	0,85	1,06	1,06	0,95a	2,07	2,91	2,49b		
6ena	0,31	0,32	0,31a	0,31	0,37	0,37	0,34a	0,80	1,06	1,06	0,93a	2,72	2,23	2,47b		
7ena	0,27	0,25	0,26a	0,26	0,30	0,30	0,28a	1,05	1,64	1,64	1,35a	3,26	3,98	3,62b		
8ena	0,32	0,33	0,33a	0,30	0,35	0,35	0,32a	2,05	2,72	2,72	2,39b	4,15	3,87	4,01c		
<b>Mitjana lixiviats</b>			<b>0,51</b>				<b>0,50</b>				<b>1,11</b>			<b>2,54</b>		

Taula 4.4.14. Valors de demanda química d'oxigen dels llixiviats del sòl M expressats en mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Columna	9	10	dosi	11	12	dosi	13	14	dosi	15	16	dosi	17	18	dosi
Nº llixiviació				0			30					180				360
1a	37,9	39,3	38,6a	38,6a	80,0	107,7	93,9ab	462,6	400,4	431,5ab	2952,5	1566,5	2260b			
2a	55,3	27,8	41,6a	41,6a	58,4	99,7	79,1a	429,8	264,7	347,3a	3120,6	5221,4	4171b			
3a	78,5	41,8	60,2a	60,2a	95,1	102,3	98,7a	214,4	202,7	208,6a	4869,7	5977,0	5423b			
4a	32,2	73,5	52,9a	52,9a	53,9	82,6	68,3a	174,3	293,3	233,8a	4039,0	6503,0	5271b			
5ena	64,6	54,7	59,7a	59,7a	89,6	94,5	92,1a	213,9	492,5	353,2a	4527,3	6218,8	5373a			
6ena	ild	ild	0,0 a	0,0 a	41,0	123,0	82,0a	636,0	1097,0	866,5a	7175,0	6201,0	6688b			
7ena	67,0	47,0	57,0a	57,0a	104,0	119,0	111,5a	679,0	1497,0	1088,0a	9479,0	14659	12069b			
8ena	76,0	62,0	69,0a	69,0a	98,0	88,0	93,0a	1490,0	1690,0	1590,0a	7980,0	10473	9227b			
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>47,4</b>	<b>47,4</b>			<b>89,8</b>			<b>639,9</b>			<b>6310</b>			

Taula 4.4.15. Valors de compostos fenòlics dels llixiviats del sòl M expressats en mg d'àcid cafèic L<sup>-1</sup> (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Columna	9	10	dosi	11	12	dosi	13	14	dosi	15	16	dosi	17	18	dosi
Nº llixiviació				0			30					180				360
1a	1,6	1,4	1,5a	1,5a	1,8	2,1	2,0a	5,4	3,7	4,6a	43,9	17,3	30,6a			
2a	1,2	0,8	1,0a	1,0a	1,2	1,1	1,2a	4,9	2,5	3,7a	29,1	28,0	28,6b			
3a	0,9	0,8	0,9a	0,9a	1,4	1,4	1,4a	2,4	2,2	2,3a	33,7	56,0	44,9b			
4a	0,7	0,7	0,7a	0,7a	1,0	1,2	1,1a	2,0	2,8	2,4a	82,1	98,0	90,1b			
5ena	1,2	1,1	1,2a	1,2a	1,6	1,8	1,7a	2,0	4,5	3,3a	160,8	152,1	156,5b			
6ena	1,3	1,1	1,2a	1,2a	1,9	2,2	2,1a	3,6	9,5	6,6a	224,9	241,1	233,0b			
7ena	1,1	1,0	1,1a	1,1a	1,6	2,0	1,8a	7,6	12,6	10,1a	294,6	444,2	369,4b			
8ena	1,1	1,0	1,1a	1,1a	2,1	2,2	2,2a	18,2	33,3	25,8a	301,8	427,1	364,5b			
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>1,1</b>	<b>1,1</b>			<b>1,7</b>			<b>7,3</b>			<b>164,7</b>			

El sòl granític es comporta de forma molt similar al sòl calcari en relació als valors de **nitrats** dels lixiviats (taula 4.4.16). A mesura que augmenta la dosi d'oliassa i el nombre d'aplicacions, la concentració de nitrats decreix respecte a la dels lixiviats dels sòls control, i aquest decreixement és significatiu a partir de la primera lixiviació, 2a i 7ena per a la dosi de 360, 180 i 30 respectivament. Fins i tot, s'arriben a assolir valors inferiors al límit de detecció, a partir de la 2a per a la dosi de 360 i de la 5ena lixiviació per a la dosi de 180. Aquesta disminució del contingut de nitrats sembla que pot esdevenir-se per la desnitrificació o el bloqueig de nitrogen nítric.

Els lixiviats de les columnes control i la dosi de 30 estan exemptes de **fosfats** (taula 4.4.17). En canvi els lixiviats dels sòls que han rebut dosis de 180 i 360 presenten fosfats a partir de la 4a i 2a lixiviació respectivament. Això es degut a la poca quantitat de calci present i al pH àcid del sòl, que no permet bloquejar de forma gaire efectiva al fosfat. La presència de fosfats a les aigües d'infiltració pot contribuir a l'eutrofització de les aigües subterrànies.

Taula 4.4.16. Valors de nitrats dels llixiviats del sòl M expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05). ild. Inferior al límit de detecció.

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Columna	9	10	dosi	11	12	dosi	13	14	dosi	15	16	dosi	16	dosi	360
Nº llixiviació				0			30					180				360
1a	129,9	108,1	119,0a	83,0	97,2	90,1a	25,8	69,5	9,1	47,7ab	9,1	6,6	7,9b			
2a	220,0	238,1	229,1a	235,0	252,0	243,5a	60,5	105,9	ild	83,2b	ild	ild	0,0c			
3a	362,4	431,1	396,8a	273,3	360,5	316,9a	95,5	127,8	5,9	111,7b	5,9	6,4	6,2b			
4a	233,9	264,5	249,2a	202,5	202,7	202,6a	41,8	25,7	ild	33,8b	ild	ild	0,0b			
5ena	156,1	202,6	179,4a	124,8	155,1	140,0a	26,0	ild	ild	13,0b	ild	ild	0,0b			
6ena	97,6	11,0	54,3a	51,9	65,6	58,8a	ild	ild	ild	5,0a	ild	ild	0,0a			
7ena	8ild	90,1	85,1a	26,0	35,0	30,5b	ild	ild	ild	0,0c	ild	ild	0,0c			
8ena	58,1	59,5	58,8a	17,0	41,5	29,3ab	ild	ild	ild	0,0b	ild	ild	0,0b			
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>171,4</b>			<b>138,9</b>				<b>36,8</b>			<b>1,8</b>			

Taula 4.4.17. Valors de fosfats dels llixiviats del sòl M expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05). ild. Inferior al límit de detecció.

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Columna	9	10	dosi	11	12	dosi	13	14	dosi	15	16	dosi	16	dosi	360
Nº llixiviació				0			30					180				360
1a	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	0,0a	
2a	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	0,0a	2,7a
3a	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	0,0a	13,5b
4a	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	3,4	3,0	3,2a	15,4	20,0	17,7b			
5ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	4,8	4,0	4,4a	25,0	18,0	21,5b			
6ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	5,0	3,8	4,4a	30,7	17,2	24,0b			
7ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	4,9	6,0	5,5a	35,0	39,0	37,0b			
8ena	ild	ild	0,0a	ild	ild	ild	0,0a	22,9	6,1	14,5ab	47,1	76,2	61,7b			
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>0,0</b>			<b>0,0</b>				<b>4,0</b>			<b>22,3</b>			

Els valors de **calci** dels lixiviats del sòl M (taula 4.4.18) són força inferiors als del sòl T en el cas dels sòls controls, i augmenten amb la dosi i nombre d'aplicacions d'oliassa. Aquest augment és significatiu a partir de la primera lixiviació per a la dosi de 360. Per a les dosis de 180 i 360 l'entrada de calci aportat per l'oliassa és inferior a la sortida (en els lixiviats), per tant l'aport d'oliassa a aquestes dosis afavoreix la pèrdua de calci per rentat. La pèrdua de calci dificulta alhora el bloqueig del fosfat aportat per l'oliassa afavorint també la seva lixiviació.

En referència al **magnesi** dels lixiviats (taula 4.4.19), s'observa que la dosi de 30 no presenta valors significativament diferents als dels lixiviats del sòl control. A dosis superiors la quantitat de magnesi lixiviat augmenta. Aquests increments s'observen i són significatius a partir de la primera lixiviació en el cas de la dosi de 360. Per a la dosi de 180 els valors de magnesi únicament són lleugerament superiors als dels sòl control a partir de la 6ena per a dosis de 180. De forma anàloga al sòl T, el magnesi lixiviat per a les dosis d'aportació de 180 i 360 és superior l'aportat per l'oliassa. Això indica que l'oliassa afavoreix la desorció de magnesi del complex de canvi probablement degut a l'intercanvi amb el potassi que és molt abundant a les oliasses.

El **potassi** lixiviat en aquest sòl (taula 4.4.20) és molt inferior que el detectat en els lixiviats del sòl T i només per a la dosi de 360 s'observa un increment significatiu del potassi lixiviat a partir de la 4a lixiviació respecte al del sòl control. La poca quantitat de potassi lixivada en relació a la quantitat aportada, especialment en aquest sòl granític, es degut a que queda fixat de forma poc reversible a les argiles de tipus micaci com ara les ilites i vermiculites (REF).

La presència de **sodi** als lixiviats (taula 4.4.21) del sòl control augmenta durant les primeres 3 aplicacions i després decreix com a conseqüència del rentat. El sodi lixiviat augmenta lleugerament en augmentar de la dosi d'oliassa aportada.

L'**índex de germinació** dels lixiviats del sòl M (taula 4.4.22) a la dosi de 30 i 180 no presenten inhibició significativa respecte als del sòl control. El lixiviat de la dosi de 360 presenten inhibició a partir de la 3a aplicació que va

augmentant progressivament fins arribar a índex de germinació iguals a 0 (8ena lixiviació).



Taula 4.4.18. Valors de calci dels llixiviats del sòl M expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Columna	9	10			11	12			13	14			15	16		
Nº llixiviació			0				30				180				360	
1a	40,3	33,5	<b>36,9ab</b>	34,7	32,0	<b>33,4a</b>	81,8	60,2	<b>71,0ab</b>	225,6	136,7	<b>181,2b</b>				
2a	53,0	60,0	<b>56,5a</b>	37,8	33,7	<b>35,8a</b>	62,6	79,5	<b>71,1a</b>	224,9	465,9	<b>345,4a</b>				
3a	69,0	70,8	<b>69,9a</b>	66,6	64,5	<b>65,6a</b>	80,5	73,9	<b>77,2a</b>	328,4	533,0	<b>430,7b</b>				
4a	65,4	62,7	<b>64,1a</b>	66,6	76,4	<b>71,5a</b>	68,0	79,8	<b>73,9a</b>	396,6	596,0	<b>496,3b</b>				
5ena	33,9	55,1	<b>44,5a</b>	42,4	59,4	<b>50,9a</b>	91,2	91,2	<b>91,2a</b>	377,7	471,0	<b>424,4b</b>				
6ena	41,3	32,3	<b>36,8a</b>	36,8	39,1	<b>38,0a</b>	94,4	98,9	<b>96,7a</b>	339,0	255,5	<b>297,3b</b>				
7ena	28,7	28,7	<b>28,7a</b>	43,0	27,5	<b>35,3a</b>	171,0	285,5	<b>228,3a</b>	947,5	1312,0	<b>1129,8b</b>				
8ena	27,7	27,0	<b>27,4a</b>	27,7	32,3	<b>30,0a</b>	272,6	498,9	<b>385,8a</b>	887,0	448,0	<b>667,5a</b>				
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>45,6</b>				<b>45,0</b>		<b>136,9</b>			<b>496,6</b>				

Taula 4.4.19. Valors de magnesi dels llixiviats del sòl M expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Columna	9	10			11	12			13	14			15	16		
Nº llixiviació			0				30				180				360	
1a	7,8	6,6	<b>7,2a</b>	6,6	13,0	<b>9,8a</b>	20,0	14,8	<b>17,4a</b>	47,9	39,6	<b>43,8b</b>				
2a	24,0	22,6	<b>23,3a</b>	41,1	45,9	<b>43,5a</b>	40,1	35,9	<b>38,0a</b>	87,3	171,2	<b>129,3a</b>				
3a	12,6	17,6	<b>15,1a</b>	14,6	15,4	<b>15,0a</b>	19,8	24,6	<b>22,2ab</b>	91,2	155,2	<b>123,2b</b>				
4a	13,6	13,9	<b>13,8a</b>	16,0	14,3	<b>15,2a</b>	26,6	34,3	<b>30,5a</b>	128,9	201,2	<b>165,1b</b>				
5ena	11,6	12,9	<b>12,3a</b>	18,0	5,1	<b>11,6a</b>	20,6	30,9	<b>25,8a</b>	128,9	211,4	<b>170,2b</b>				
6ena	4,0	10,1	<b>7,1a</b>	6,3	8,4	<b>7,4a</b>	33,5	48,9	<b>41,2a</b>	123,7	240,4	<b>182,1a</b>				
7ena	10,1	10,8	<b>10,5a</b>	2,9	10,8	<b>6,9a</b>	63,1	109,6	<b>86,4a</b>	295,7	401,2	<b>348,5b</b>				
8ena	8,4	8,4	<b>8,4a</b>	8,4	11,2	<b>9,8a</b>	103,8	143,1	<b>123,5ab</b>	387,2	246,9	<b>317,1b</b>				
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>12,2</b>				<b>14,9</b>		<b>48,1</b>			<b>184,9</b>				

Taula 4.4.20. Valors de potassi dels llixiviats del sòl M expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Columna	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº llixiviació																	
1a	7,4	4,0	5,7a	7,3	6,5	6,9a	7,2	8,2	7,7a	11,3	4,6	8,0a					
2a	2,5	1,8	2,2a	2,3	2,3	2,3a	2,8	2,8	2,8a	3,3	5,2	4,3a					
3a	3,4	2,6	3,0a	2,8	2,9	2,9a	2,9	3,1	3,0a	4,2	5,3	4,8a					
4a	2,6	1,8	2,2a	2,4	2,6	2,5a	2,5	3,2	2,9ab	4,5	4,4	4,5b					
5ena	2,2	1,6	1,9a	2,1	2,1	2,1a	2,6	3,4	3,0a	3,2	3,2	3,2a					
6ena	1,3	0,9	1,1a	1,3	1,3	1,3a	2,1	2,8	2,5a	3,7	4,1	3,9b					
7ena	0,9	0,9	0,9a	0,9	1,0	1,0a	2,1	3,4	2,8ab	3,5	3,7	3,6b					
8ena	1,9	1,8	1,9ab	0,7	1,1	0,9b	2,2	2,8	2,5bc	3,1	3,1	3,1c					
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>2,4</b>			<b>2,5</b>			<b>3,4</b>			<b>4,4</b>					

Taula 4.4.21. Valors de sodi dels llixiviats del sòl M expressats en mg L<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Columna	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº llixiviació																	
1a	27,3	17,2	22,3a	29,0	29,4	29,2ab	29,0	31,5	30,3ab	45,0	45,1	45,1b					
2a	45,4	40,5	43,0a	44,7	39,2	42,0a	46,8	43,3	45,1a	53,8	82,6	68,2a					
3a	60,1	67,0	63,6a	60,6	53,1	56,9a	58,9	65,9	62,4a	71,4	80,8	76,1a					
4a	53,7	62,0	57,9a	54,1	58,1	56,1a	46,4	65,4	55,9a	77,2	65,7	71,5a					
5ena	43,2	50,1	46,7a	43,2	48,1	45,7a	44,1	60,1	52,1a	51,1	58,1	54,6a					
6ena	28,2	49,1	38,7a	26,3	31,2	28,8a	32,2	48,1	40,2a	54,1	55,1	54,6a					
7ena	21,3	30,2	25,8a	20,3	27,3	23,8a	55,1	48,1	51,6b	43,2	46,1	44,7ab					
8ena	20,3	13,3	16,8a	19,3	30,2	24,8ab	48,1	51,1	49,6b	48,1	38,2	43,2b					
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>39,3</b>			<b>38,4</b>			<b>48,4</b>			<b>57,2</b>					

Taula 4.4.22. Valors de l'índex de germinació dels llixiviats del sòl M expressats en % respecte als llixiviats dels sòls control (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi
Nº Columna	9	10	0	0	11	12	30	30	13	14	180	15	16	360	360
Nº llixiviació															
1a	104,8	95,2	100,0a	98,5a	90,0	107,0	98,5a	111,0	102,0	102,0	106,5a	99,0	120,0	120,0	109,5a
2a	98,5	101,5	100,0a	119,5a	106,0	133,0	119,5a	125,0	115,0	115,0	120,0a	124,0	46,0	46,0	85,0a
3a	104,0	96,0	100,0a	117,0a	112,0	122,0	117,0a	141,0	114,0	114,0	127,5a	84,0	36,0	36,0	60,0a
4a	97,2	102,8	100,0a	111,0a	121,0	101,0	111,0a	103,2	131,4	131,4	117,3a	25,0	1,6	1,6	13,3b
5ena	96,7	103,3	100,0a	111,2a	110,7	111,6	111,2a	131,6	137,9	137,9	134,8a	56,6	26,7	26,7	41,7b
6ena	102,7	97,3	100,0a	99,0a	92,7	105,2	99,0a	104,7	87,0	87,0	95,9a	19,4	18,5	18,5	19,0b
7ena	98,3	101,7	100,0a	97,3a	102,2	92,3	97,3a	104,8	88,4	88,4	96,6a	4,8	0,0	0,0	2,4b
8ena	101,1	98,9	100,0a	109,6a	96,2	123,0	109,6a	84,7	61,1	61,1	72,9a	0,0	0,0	0,0	0,0b
<b>Mitjana llixiviats</b>			<b>100,0</b>	<b>107,9</b>			<b>107,9</b>				<b>108,9</b>				<b>41,4</b>

#### 4.4.1.3 Comparació entre els lixiviats d'ambdós sòls

L'aport reiterat d'oliassa sobre el sòl T i M influeix de forma diferent en el **pH** dels lixiviats (figura 4.4.1). Mentre que els lixiviats del sòl T els valors de pH es mantenen lleugerament bàsics gràcies al poder neutralitzant dels carbonats, en el cas del sòl M s'observa una lleugera acidificació per a les 3 dosis assajades degut a la baixa capacitat amortidora dels materials granítics.

La **conductivitat elèctrica** dels lixiviats té un comportament similar per a ambdós sòls (figura 4.4.2). Els del sòl T presenten valors majors, entre 1 i 1,7 dS m<sup>-1</sup> respecte als 0,3-0,8 del sòl M, degut a que es tracta d'un sòl més ric en sals solubles. La dosi de 30 en qualsevol cas no suposa un increment significatiu de la salinitat dels lixiviats i dosis de 180 i 360 assoleixen valors de 2 i 4 dS m<sup>-1</sup> respectivament per als dos sòls. Per tant, l'increment de salinitat respecte als corresponents controls és més accentuat per al sòl M probablement per tenir més baixa CIC. De totes maneres les sals aportades per l'oliassa amb la pluviometria assajada i la capacitat de drenatge dels sòls, són rentades per les aigües d'infiltració d'un mode similar per als dos sòls. El sòl T té major capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) fet que afavoreix la capacitat de retenció de les sals aportades (formes catióniques) per intercanvi, però en canvi presenta el complex de canvi molt saturat. En canvi, el sòl M té menor grau de saturació en bases, però la CIC és força inferior. Aquests fets provoquen que en els dos casos esdevinguin condicions poc adequades per a adsorbir la salinitat aportada per l'oliassa i per tant es perdin les sals a través les aigües d'infiltració. López et al. (1996) en un experiment similar alerten sobre el perill de salinització del freàtic com a conseqüència de l'aport massiu d'oliassa sobre sòls calcaris.

Un dels riscos de la fertilització amb oliassa és la possible contaminació orgànica de les aigües d'infiltració. En ambdós sòls per a la dosi de 30 no s'observa un increment significatiu de la **DQO** dels lixiviats respecte als corresponents controls (figura 4.4.3). En canvi amb dosis d'aport de 180 i sobretot de 360 s'incrementa la DQO dels lixiviats fins a valors considerats nocius per al medi ambient, especialment a mesura que augmenta el nombre d'aplicacions.

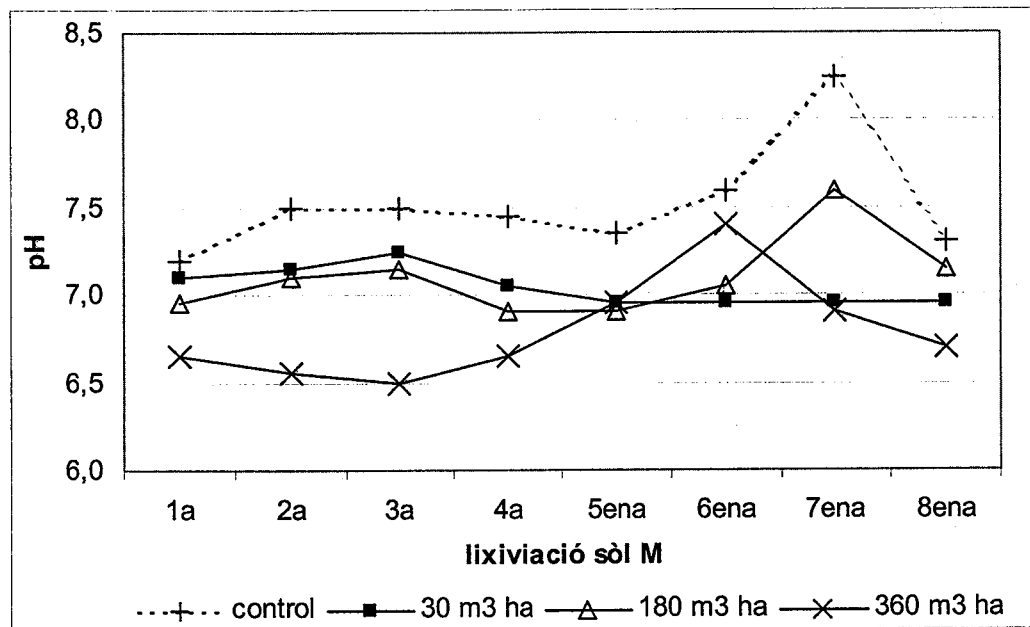
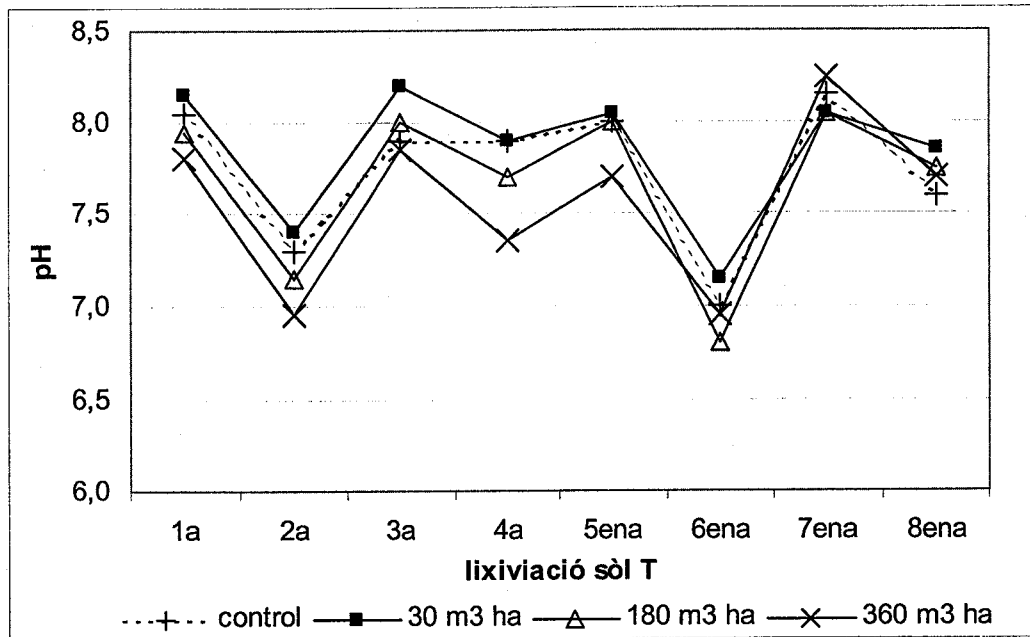


Figura 4.4.1. Representació gràfica dels valors mitjans de pH dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

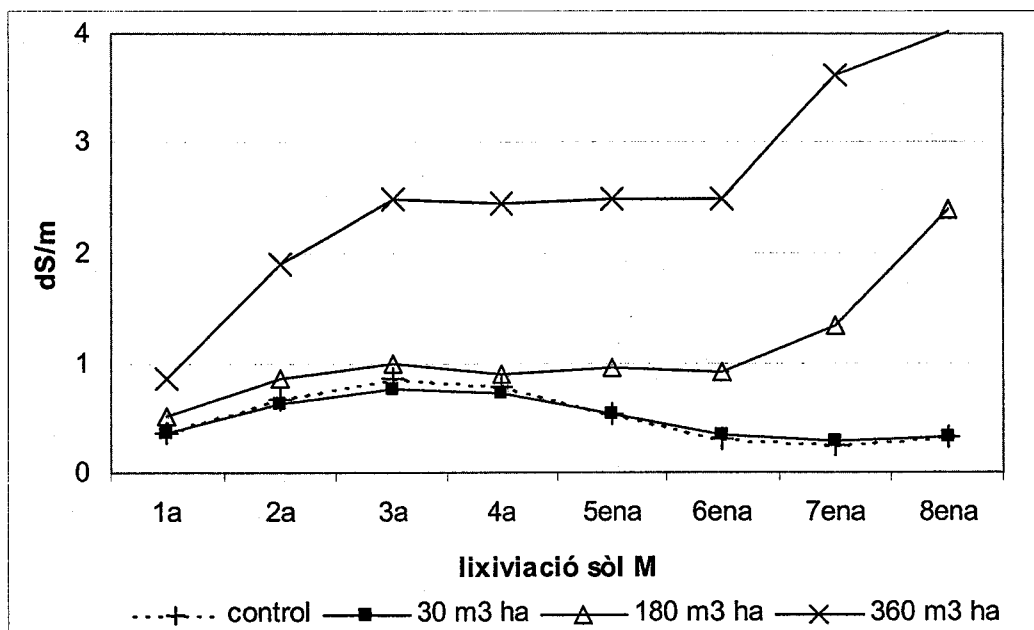
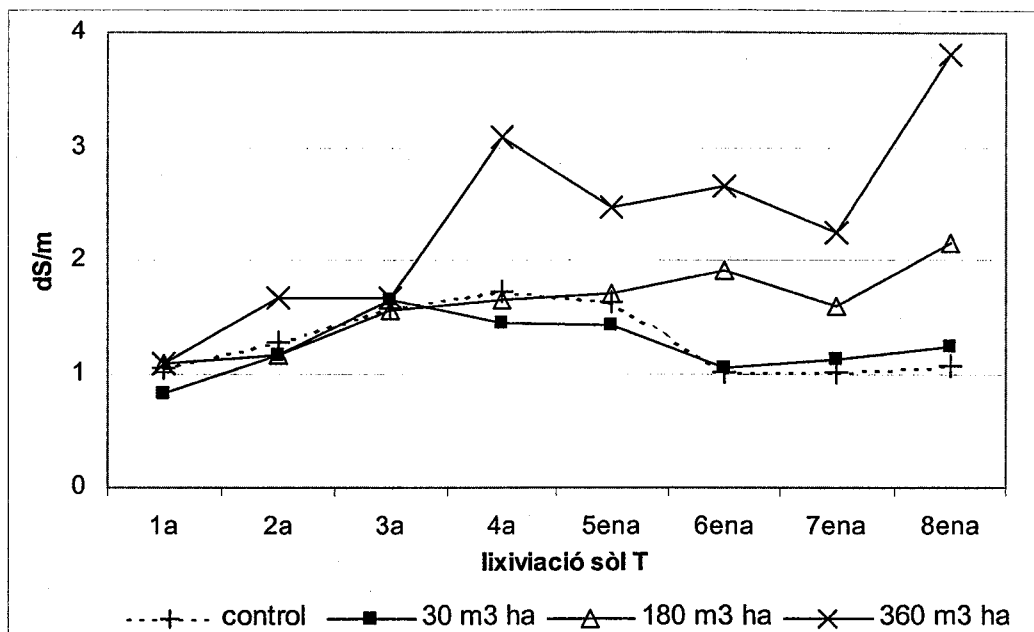


Figura 4.4.2. Valors mitjans de conductivitat elèctrica a 25 °C dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

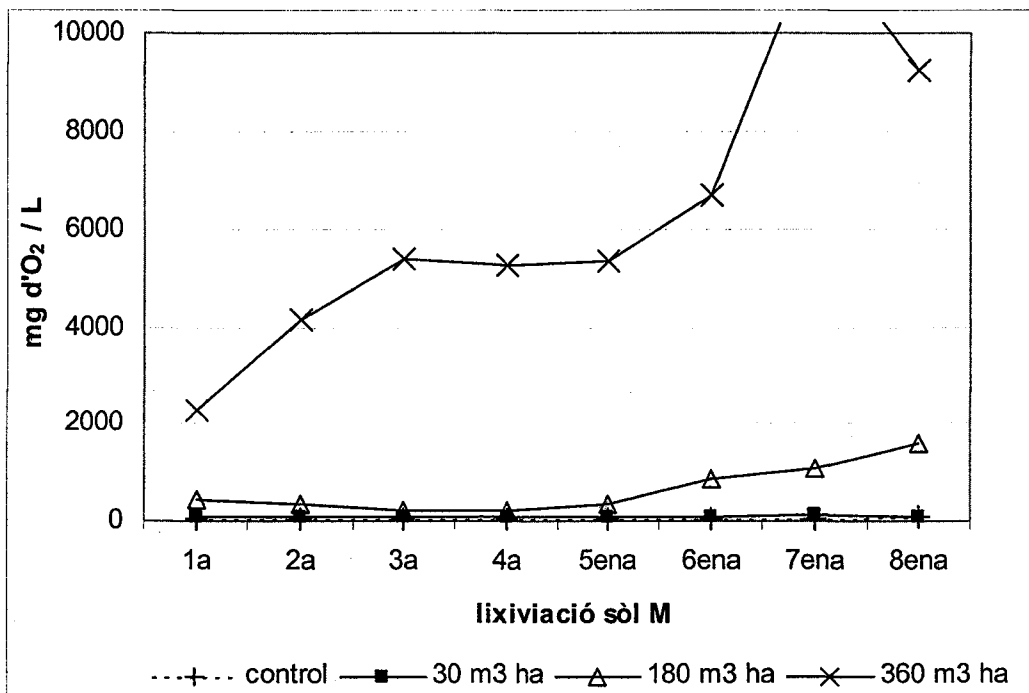
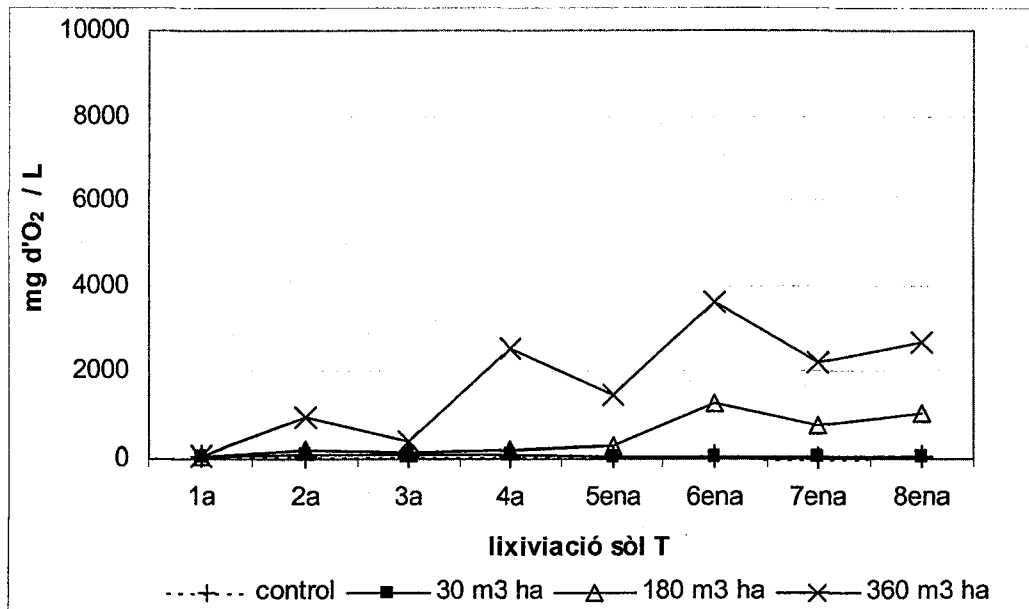


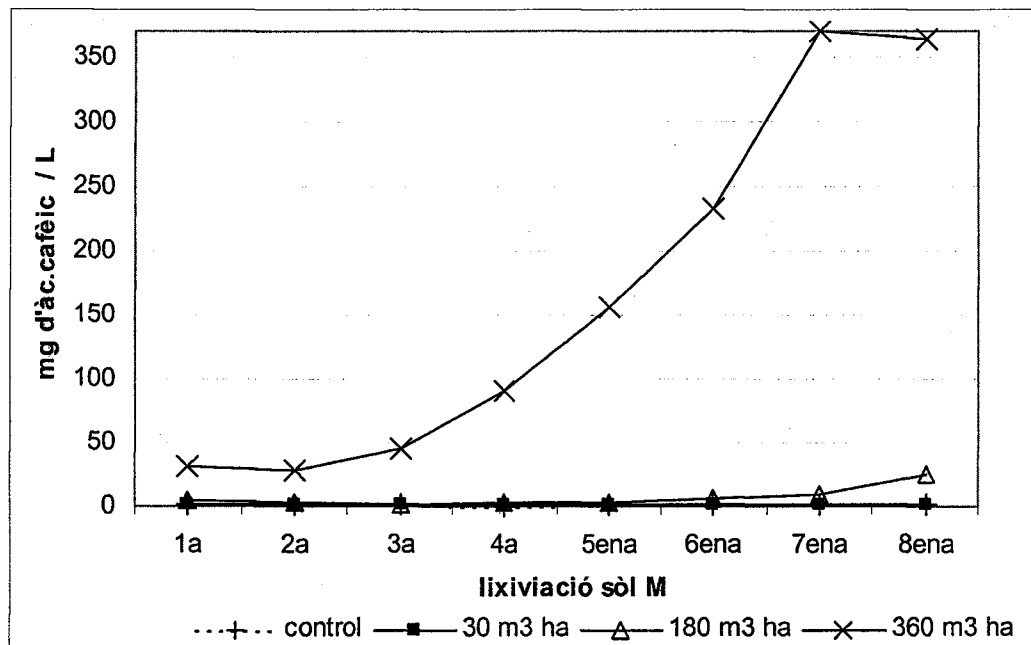
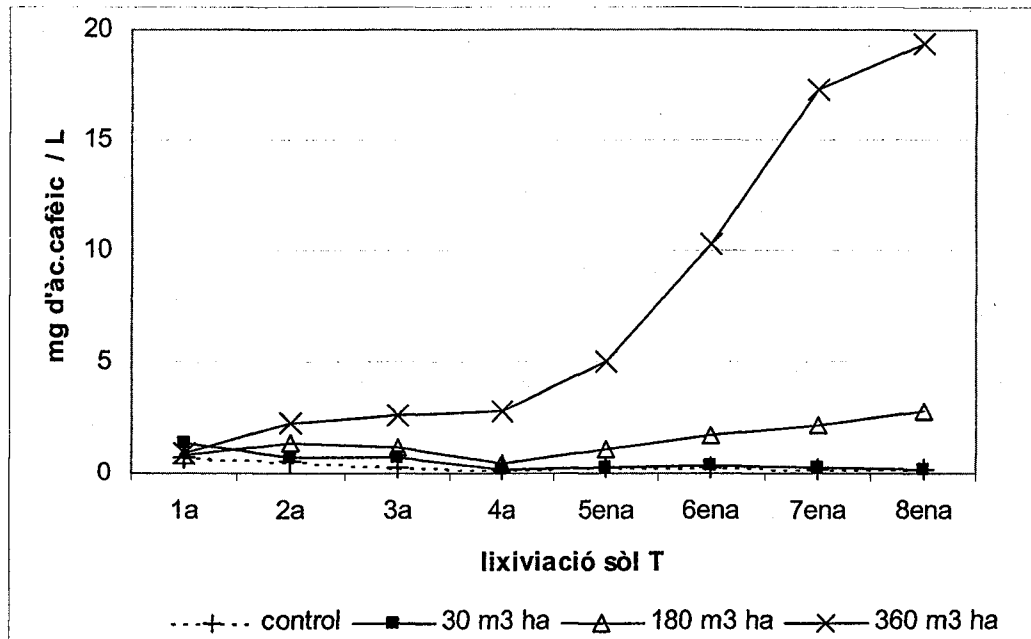
Figura 4.4.3. Representació gràfica dels valors mitjans de demanda química d'oxigen dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

El sòl M, amb menor contingut en matèria orgànica i textura més grollera, presenta molta menor capacitat de retenció i/o biodegradació de la càrrega orgànica aportada de manera que els valors de DQO assolits arriben fins a més de 14.600 mg d'O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, en canvi, els del sòl T tant sols superen lleugerament els 3.800. Aquest experiment en columnes lisimètriques ha permès confirmar que l'aportació de dosis elevades (180 i 360) d'oliassa i de forma reiterada pot implicar un risc de contaminació d'aigües subterrànies per excés de càrrega orgànica independentment del tipus de sòl assajat. A més, part d'aquesta càrrega contaminant conté compostos fenòlics la qual cosa pot agreujar més l'impacte, sobretot tenint en compte l'alta reactivitat d'aquests compostos en els processos habituals de potabilització d'aigües (sobretot en la cloració), on poden generar-se clorfenols que es caracteritzen per ser altament tòxics (Conrad i Huck, 1996; Kim et al., 1997).

En l'apartat 4.1.3 s'ha constatat que els **compostos fenòlics** de l'oliassa són molt hidrofílics (valors de K<sub>ow</sub> baixos) i per tant són susceptibles de migrar cap a les aigües subterrànies. Fet que ha quedat palès en aquest experiment. També s'havia comprovat que l'adsorció dels fenols de l'oliassa al sòl depèn de les característiques d'aquest. Així, per exemple, s'ha vist que el sòl T presenta valors de constant de distribució (K<sub>d</sub> de Freundlich) 4 vegades majors als del sòl M i la capacitat màxima d'adsorció (b de Langmuir) també n'és el doble. Aquests resultats previs justifiquen que ara, en l'experiment en lisímetres, els lixiviats del sòl M siguin força més rics en fenols que no pas els del sòl T (figura 4.4.4). Així doncs per exemple s'ha obtingut per a la dosi 360 i el cas del sòl T, una mitjana de fenols dels lixiviats de 7,6 mg L<sup>-1</sup>, enfront els 164,7 pel sòl M.

Per a les dosis de 30 i 180 els percentatges de fenols lixiviats són de 0,13 i 0,10% respectivament pel sòl T i 0,55 i 0,32% pel M, valors que, tot i ser superiors en el cas del sòl M, són del mateix ordre. En canvi per a la dosi de 360, el 0,33 % dels fenols aportats al sòl T són lixiviats, mentre que per al sòl M el percentatge ascendeix fins al 7% aproximadament. El fet que les diferències entre els percentatges de lixiviació dels fenols aportat entre els dos sòls siguin molt més evidents a la dosi de 360, pot estar relacionat amb la superació de la capacitat màxima de retenció, en el cas del sòl M per a la dosi més alta.





Taula 4.4.4. Representació gràfica dels valors mitjans de compostos fenòlics dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

Els fenols que no s'han lixiviat, en part hauran estat adsorbits, però no s'ha d'oblidar que són compostos d'origen natural potencialment degradables pels microorganismes del sòl i/o per d'altres processos abiòtics del sòl, i també poden patir condensació i polimerització amb la matèria orgànica humificada, fets que es comenten en el capítol referent als assajos d'incubacions respiromètriques i de biodegradació de fenols (apartat 4.5).

Un dels efectes més marcats observat en els lixiviats d'aquest experiment és la disminució del contingut de **nitrat** en el lixiviat de les columnes que han rebut oliassa. Dosis i nombre d'aplicacions creixents d'oliassa causen una disminució dels nitrats lixiviats fins a arribar a valors no detectables (figura 4.4.5). Aquest efecte, fins i tot, és evident a dosis d'aportació de  $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ , i es manifesta amb la mateixa intensitat en els dos sòls. L'explicació d'aquest fenomen pot raure en un procés de desnitrificació, fet que succeeix en sòls de  $\text{pH} > 5$ , amb manca d'oxigen i elevada activitat biològica. Aquesta situació es dona en sòls humits, càlids i amb elevat contingut en matèria orgànica fàcilment descomposable (Russel, 1973). En el cas del present estudi totes les condicions es donen excepte l'anòxia i, en principi, el protocol experimental portat a terme (aportació d'oliassa-volteig-pluja) respon més a un procés aeròbic que no pas a un d'anaeròbic. D'una banda cal tenir en compte, però, que la forta reducció del contingut de nitrats coincideix amb el fort augment de la DQO dels lixiviats, la qual cosa fa pensar que si l'activitat microbiana augmenta fortament (per la presència de la matèria orgànica i nutrients de l'oliassa) pot donar lloc a una manca d'oxigen suficient (anaerobiosi) perquè s'esdevinguin fenòmens de desnitrificació, argument emprat per Cabrera et al. (1996) per descriure una situació similar. D'altra banda, considerant l'elevada relació C/N de les oliasses (84 en l'oliassa estudiada) existeix també la possibilitat que la microflora del sòl hagi immobilitzat el nitrat per tal de mineralitzar la font de carboni aportada. Generalment, si els compostos orgànics tenen suficient quantitat de nitrogen, la microflora no l'immobilitza. Segons Pierzynski et al. (1994) quan la relació C/N s'aproxima a 30, ja no apareix immobilització. Aquest fenomen també s'ha observat en els assajos d'incubació respiromètrica que es comenten més extensament en l'apartat 4.5.

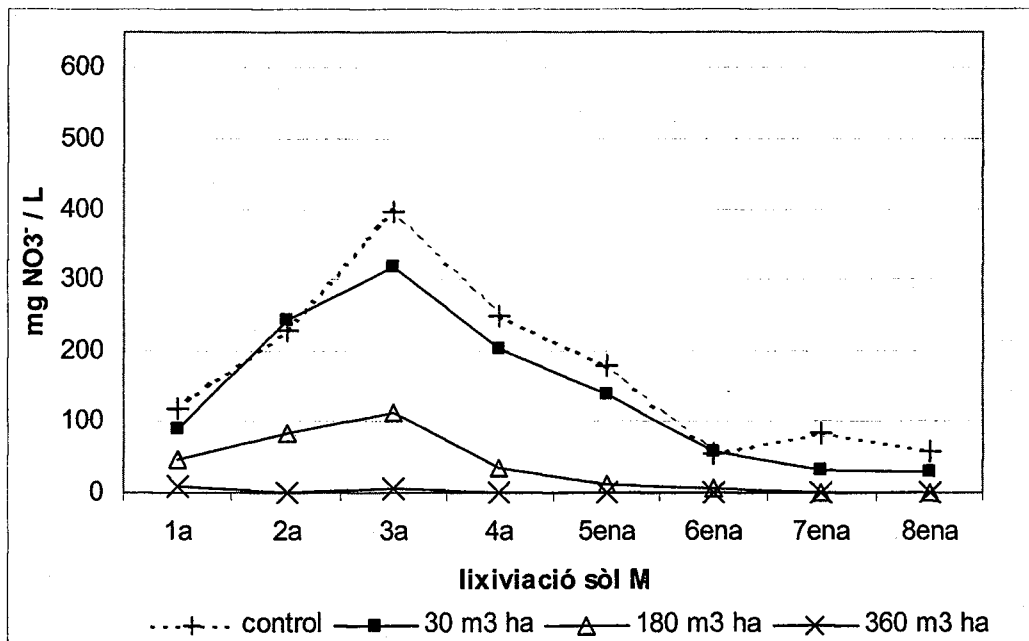
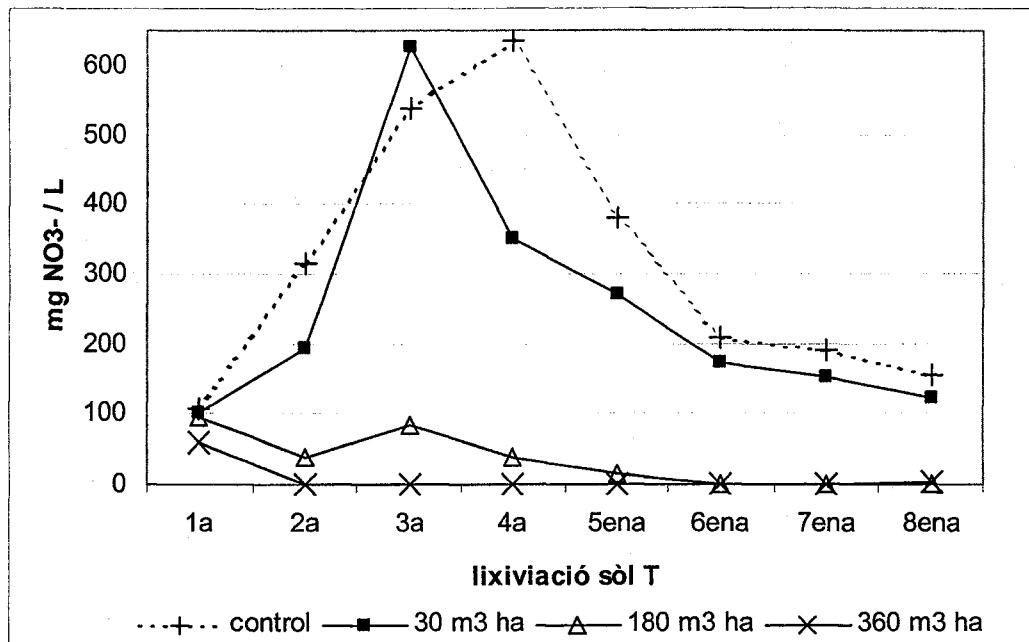


Figura 4.4.5. Representació gràfica dels valors mitjans de nitrats dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

El **fòsfor** aportat per l'oliassa a dosis petites ( $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) no arriba a lixiviar-se en cap dels dos sòls ni en aportats successius ja que poden quedar adsorbits o precipitats al sòl (figura 4.4.6). A dosis d'aport majors (180 i 360) els lixiviats del sòl M presenten més fòsfats i més aviat (a la 4a lixiviació per a la dosi de 180 i a la 2a per a la de 360) que no pas el sòl T (5ena i 6ena lixiviació respectivament). Això es degut al fet que el sòl T presenta major capacitat de retenció dels fòsfats gràcies al pH bàsic (al voltant de 8) i a la major quantitat de calci que provoca la precipitació d'aquests en forma de fòsfat tricàlcic. Mentre que el sòl M la menor quantitat de calci i el pH àcid (al voltant de 6) fa que tingui menor capacitat per retenir-los. Malgrat això, part dels fòsfats aportats per l'oliassa probablement són fixats a les argiles i als òxids de ferro i alumini ajudats en part pel calci i potassi aportats també per la pròpia oliassa.

En referència als cations majoritaris, el **potassi** és el catió més abundant de les oliasses. L'aportació al sòl d'una solució rica en cations intercanviables (com ara l'oliassa) pot provocar canvis de composició del complex d'intercanvi que obviament alteraran el contingut catiònic dels lixiviats (figures 4.4.7 a 4.4.10). En general per als dos sòls s'observa que la quantitat de potassi aportada és molt superior a la lixivada, per tant, aquest queda retingut, especialment en el sòl granític donat que és més ric en argiles micàcies. El potassi adsorbit pot desplaçar principalment al magnesi i al calci del complex de canvi en el cas del sòl M, observant-se un increment d'aquests dos ions en els lixiviats més o menys proporcional a la dosi d'oliassa. En el sòl T aquest efecte s'observa de forma més marcada per l'ió magnesi, segurament perquè es tracta d'un sòl on el calci és totalment dominant, donada la presència de carbonats.

Quant a l'**índex de germinació**, paràmetre emprat com a indicador de la possible fitotoxicitat dels lixiviats, únicament s'observa una disminució significativa de la germinació respecte als sòls controls per a la dosi de 360 i a partir de la 4a lixiviació per a ambdós sòls (figura 4.4.11). La dosi de 180 també presenta diferències significatives respecte al sòl control en el cas del sòl T a la 8ena lixiviació. Per tant són necessàries dosis d'aport d'oliassa força grans i continuades per a arribar a afectar al desenvolupament vegetal. La

fitotoxicitat s'ha relacionat amb la presència de sals i compostos orgànics solubles com ara els fenols (Pérez et al., 1986b).

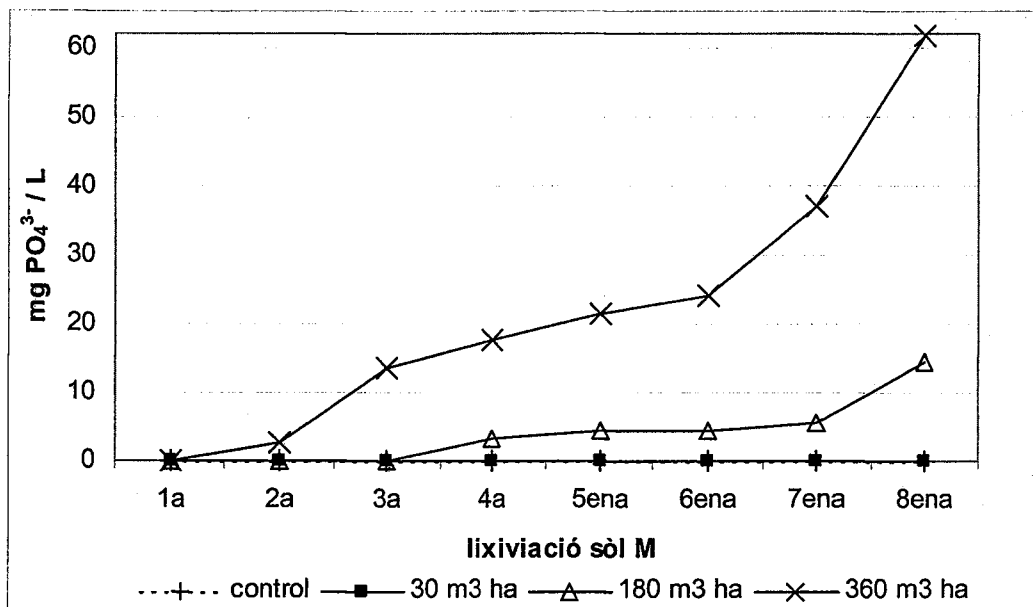
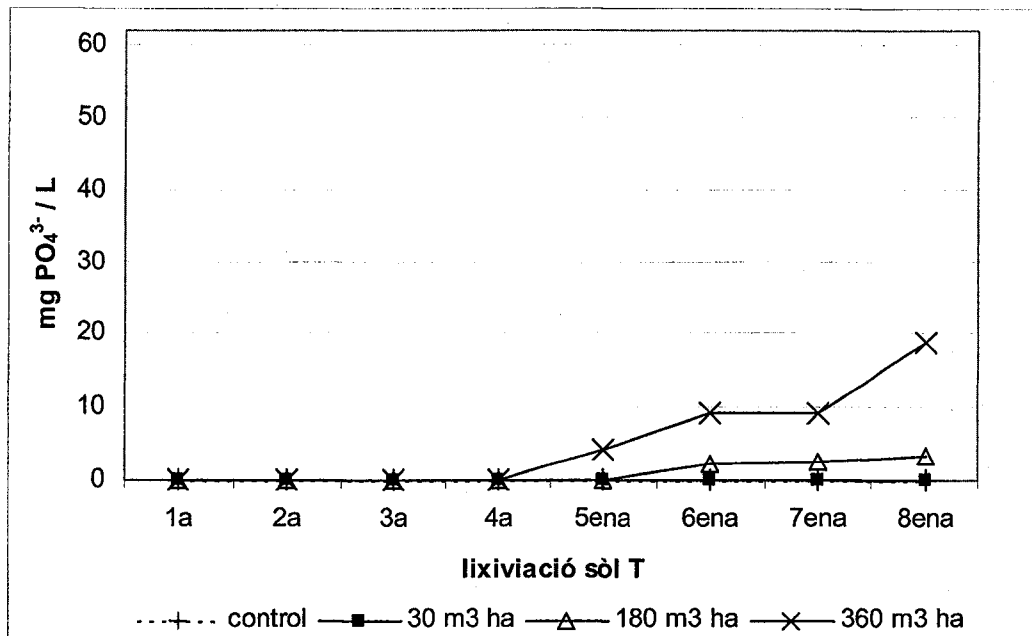


Figura 4.4.6. Representació gràfica dels valors mitjans de fosfats dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

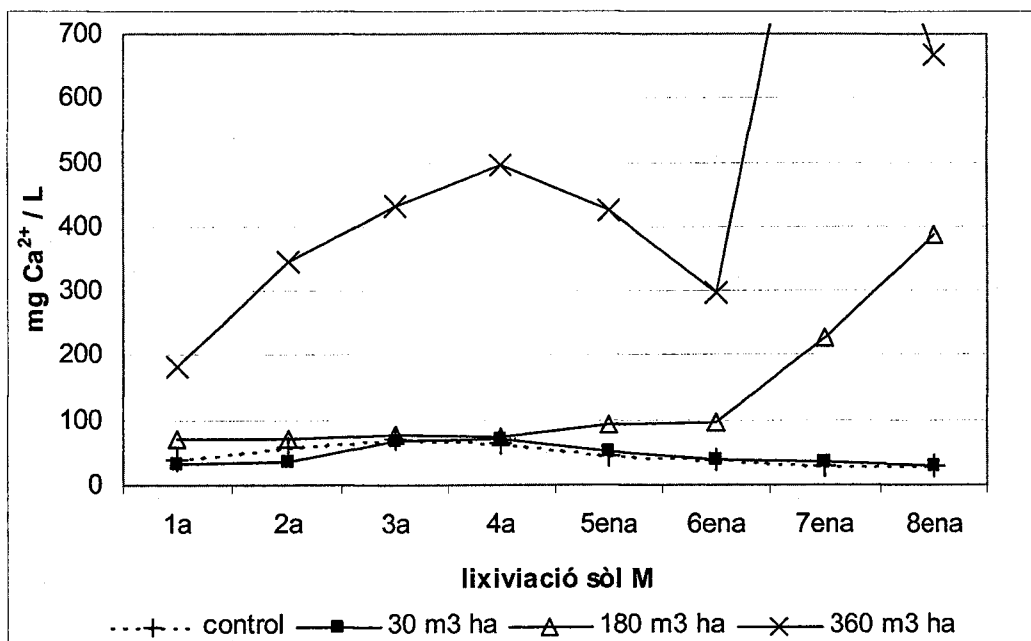
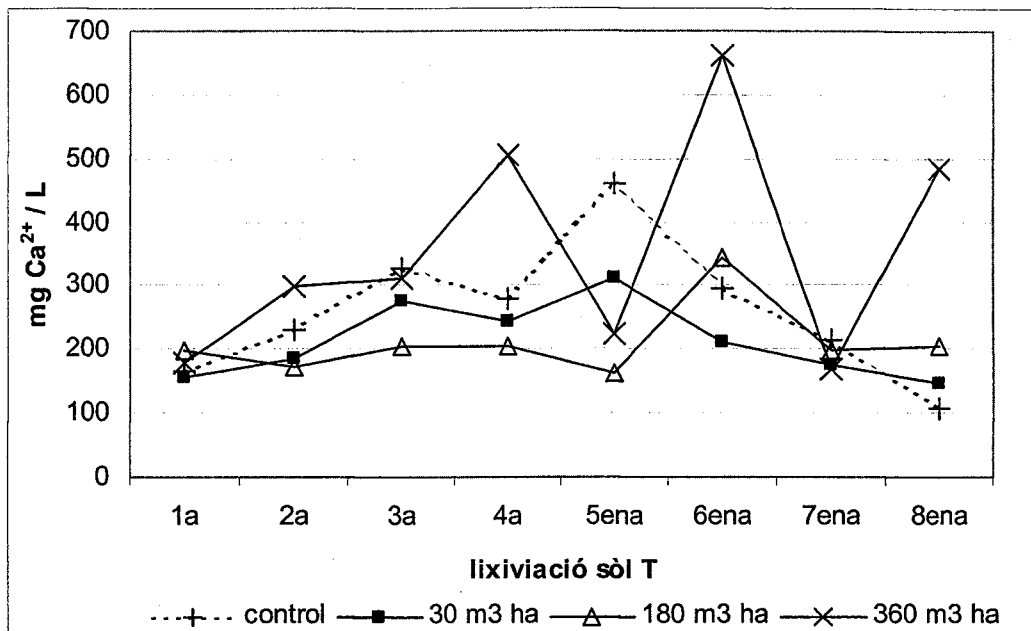


Figura 4.4.7. Representació gràfica dels valors mitjans de calci dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

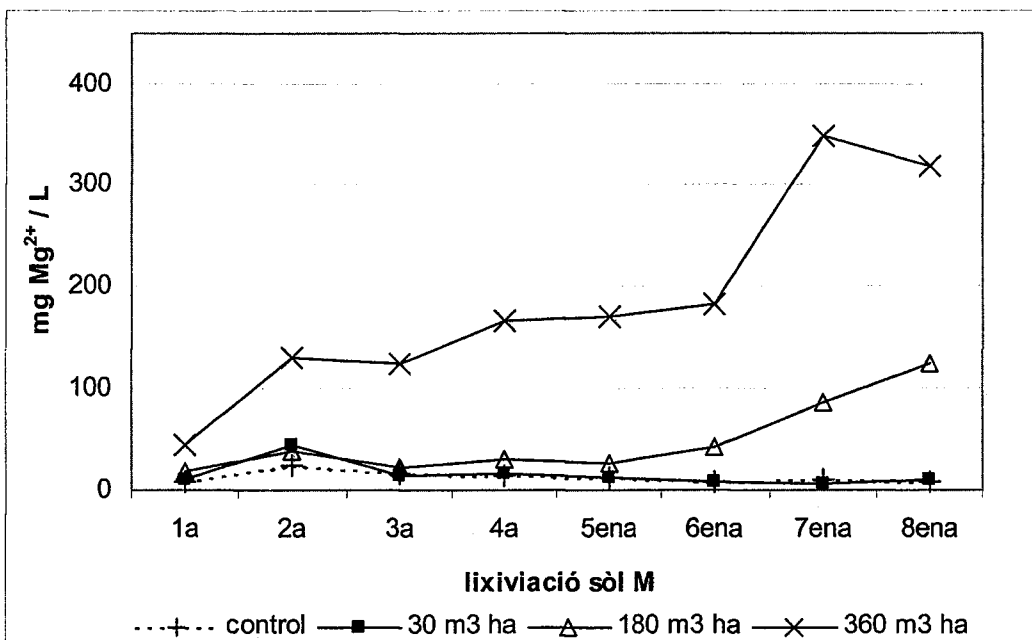
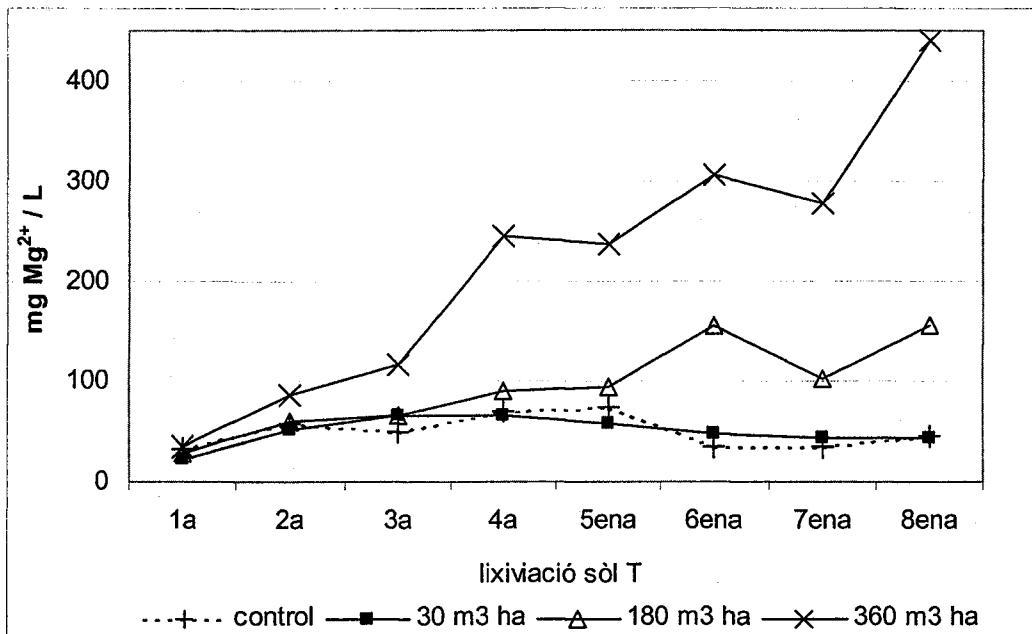


Figura 4.4.8. Representació gràfica dels valors mitjans de magnesi dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

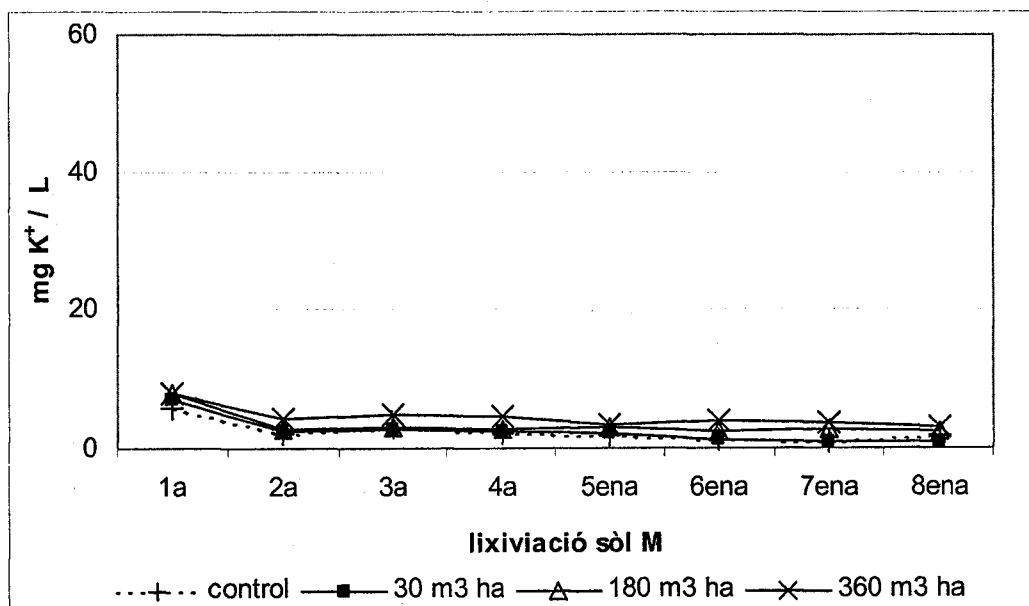
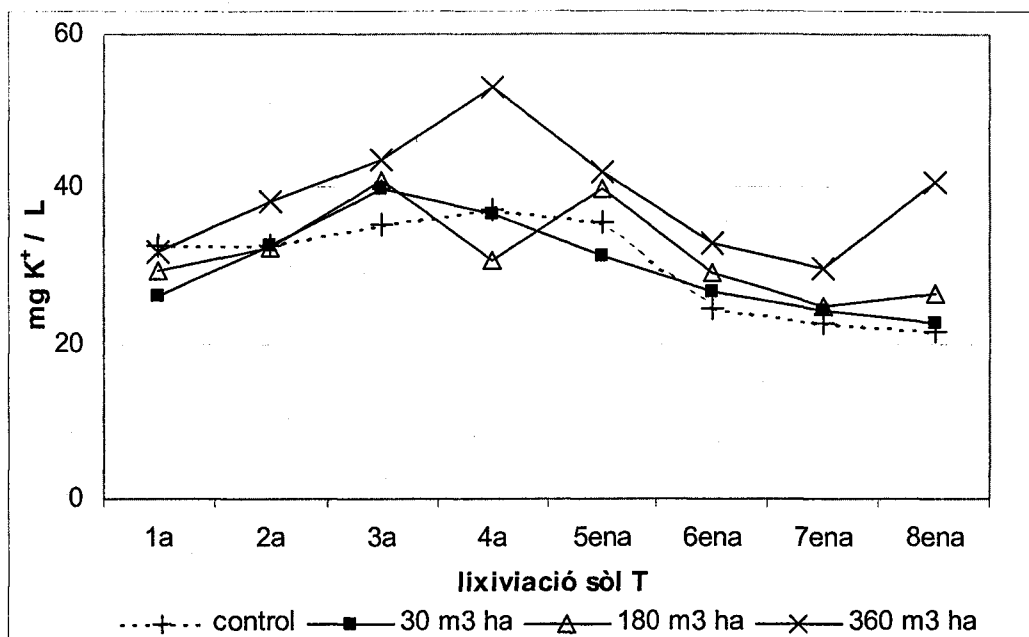


Figura 4.4.9. Representació gràfica dels valors mitjans de potassi dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).



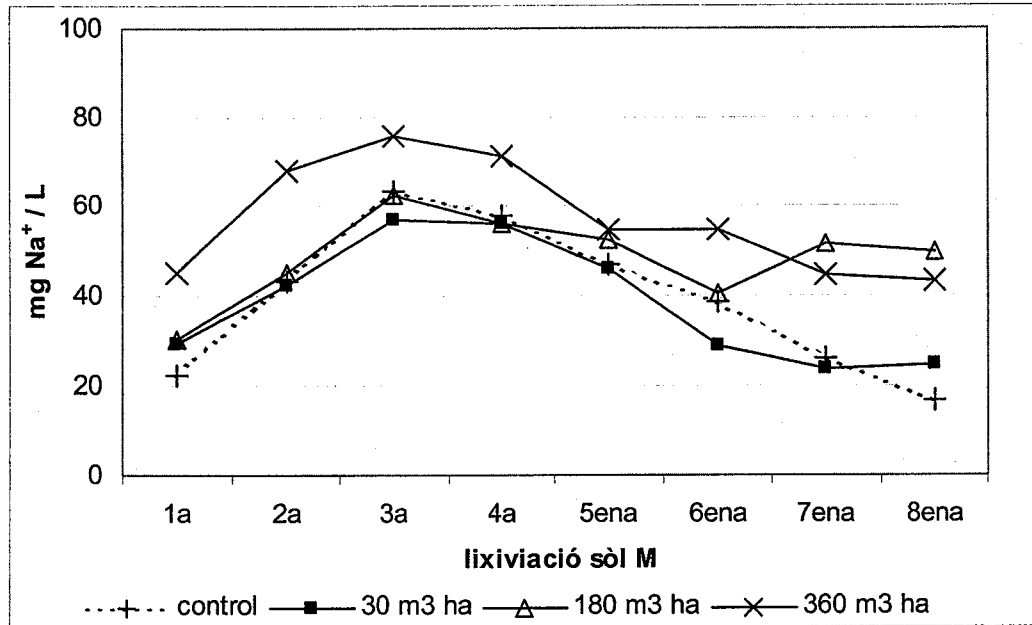
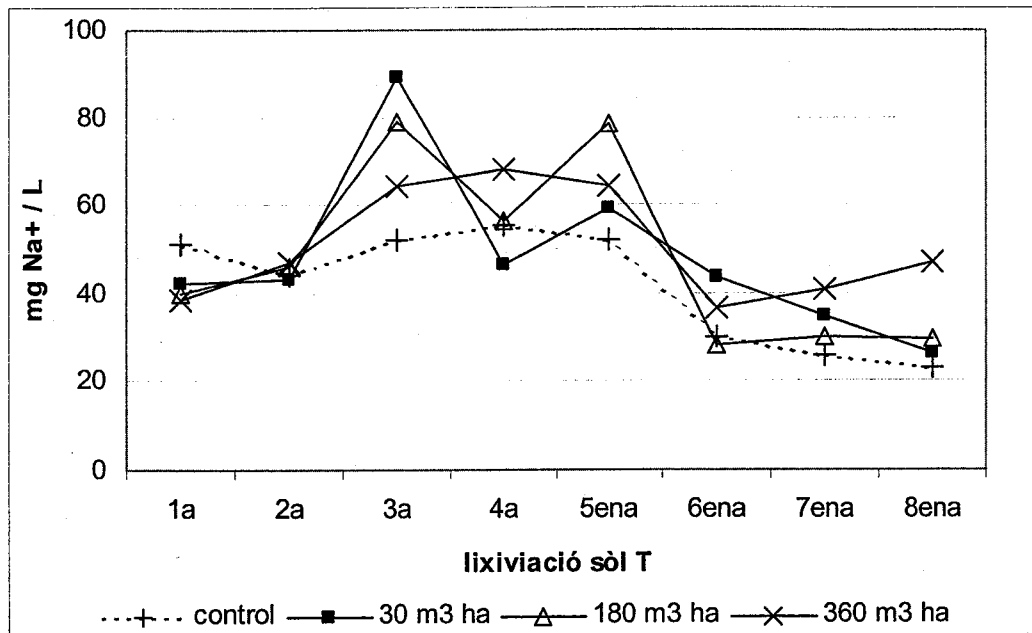


Figura 4.4.10. Representació gràfica dels valors mitjans de sodi dels lixiviats dels sòls T (dalt) i M (baix).

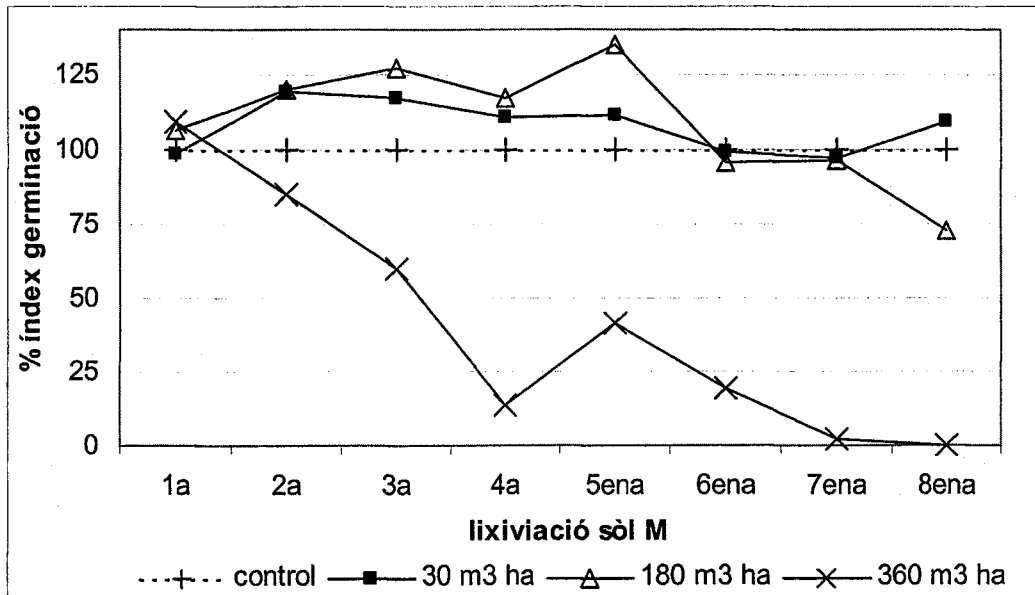
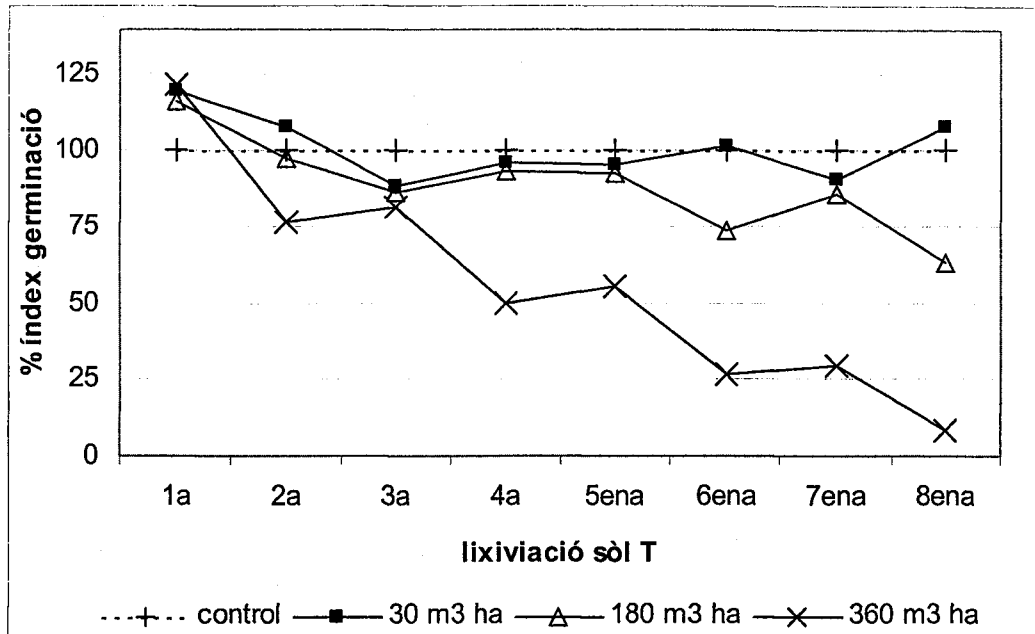


Figura 4.4.11. Representació gràfica dels índex de germinació dels lixiviatos dels sòls T (dalt) i M (baix).

#### 4.4.1.4. Relació entre els diferents paràmetres analitzats

Amb l'objectiu d'establir la possible relació entre els diferents paràmetres analitzats, s'han efectuat correlacions de Pearson entre aquests (taula 4.3.23). Per a l'anàlisi estadística s'han correlacionat tots els paràmetres analitzats, les dosis d'aportació i el nombre d'aplicacions per a cada sòl.

El **pH** presenta molt baixa correlació amb els diferents paràmetres analitzats en el cas del sòl T, fet atribuïble a que l'oliassa és ràpidament neutralitzada pels carbonats presents, amb la conseqüent mobilització de calci, que és el paràmetre que té major correlació significativa, encara que negativa amb el pH. En el cas del sòl M, el pH presenta correlacions significatives i negatives amb la majoria de paràmetres que augmenten amb l'aportació d'oliassa, com és la conductivitat elèctrica i, per tant, amb la majoria d'ions, també amb la DQO i els fenols. Presenta també correlació significativa i negativa amb la dosi d'oliassa aportada. Fet que indica que al augmentar la dosi d'oliassa tendeix a disminuir el pH dels lixiviats.

En quant a la **conductivitat elèctrica** existeix correlació significativa i positiva en ambdós sòls, amb els diferents anions i cations analitzats, especialment el magnesi, calci, fosfats i en menor mesura el potassi. Aquest darrer només es correlaciona significativament amb la salinitat dels lixiviats del sòl T, donat que el sòl M reté més aquest catió. Curiosament el potassi i, en menor mesura el sodi lixiviats presenten correlació negativa amb el nombre d'aplicacions (per tant es lixivia menys en augmentar el nombre d'aportacions), això pot ser degut que l'aport d'oliassa modifica algunes característiques del sòls que afavoreixen la retenció d'aquests cations. La salinitat, en els dos sòls, presenta evidentment correlació significativa i positiva amb la dosi d'oliassa i en menor mesura amb el nombre d'aplicacions.

Quant a la càrrega orgànica dels lixiviats (**DQO i fenols**) presenten elevada correlació entre sí, fet que indica que els lixiviats procedents de sòls que se'ls ha aplicat oliassa, contenen matèria orgànica soluble i amb molta probabilitat contindran també compostos fenòlics. La càrrega orgànica també es correlaciona positivament amb la dosi d'oliassa i també, encara que amb coeficients de correlació menors, amb el nombre d'aplicacions.

S'ha de destacar també que existeix elevada correlació entre la càrrega orgànica lixiviada i la salinitat, fet que indica que part de la matèria orgànica aportada per l'oliassa és soluble i presenta un comportament similar al de les sals, rentant-se, amb el consegüent risc que pot suposar per a la contaminació d'aigües.

Com ja s'ha comentat anteriorment, la fitotoxicitat de l'oliassa s'atribueix tant a la càrrega orgànica (i en especial als fenols) com a l'elevada salinitat del residu. En aquest experiment existeix correlació altament significativa i negativa entre l'**índex de germinació** i la conductivitat, la DQO i el contingut fenòlic dels lixiviats. Comparativament la DQO sembla que influeix més en la inhibició de la germinació (coeficient de correlació de  $-0,877$  i  $-0,899$ ) que no pas les sals (coeficient de correlació de  $-0,849$  i  $-0,853$ ) i aquestes al mateix temps tenen més influència que els fenols (coeficient de correlació de  $-0,798$  i  $-0,830$ ). Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts per Pérez et al. (1986b), en els quals conclouen que la càrrega orgànica de l'oliassa influeix més negativament en la germinació que no pas la càrrega mineral.

També s'ha observat elevada correlació negativa entre l'índex de germinació i el contingut de magnesi dels lixiviats, fet que en principi no és relacionable per toxicitat directa del magnesi, sinó que molt probablement actua com a un dels cations que més que contribueix a l'augment de salinitat com demostra l'elevada correlació positiva existent entre la conductivitat elèctrica i aquest catió.

Finalment també s'ha obtingut correlació significativa i negativa entre la DQO i el contingut de nitrats dels lixiviats, fet que pot estar relacionat amb un augment de l'activitat biològica del sòl amb la consegüent immobilització del nitrat i, en cas d'anòxia, fins i tot la desnitrificació d'aquest.

Lixiviats	Dosi	n° apli	pH	CE <sub>25</sub>	DQO	fenols	IG	Ca	Mg	K	Na	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pH	T	-0,002	-	-0,192	-0,294*	-0,070	0,174	-0,393**	-0,179	-0,023	0,305*	-0,060	0,231
	M	0,536**	-	-0,375**	-0,393**	-0,269*	0,232	-0,335**	-0,277*	-0,356**	-0,229	-0,307*	0,346**
CE <sub>25</sub>	T	0,602**	-0,192	-	0,827**	0,743**	0,849**	0,674**	0,912**	0,501**	0,192	0,717**	-0,220
	M	0,806**	-0,375**	-	0,921**	0,844**	0,853**	0,915**	0,946**	0,187	0,478**	0,856**	-0,410**
DQO	T	0,708**	-0,294*	0,827**	-	0,747**	-0,899**	0,587**	0,915**	0,326**	0,708**	0,739**	-0,446**
	M	0,786**	-0,393**	0,921**	-	0,932**	-0,877**	0,924**	0,938**	0,233	0,306*	0,839**	-0,450**
Fenols	T	0,583**	-0,070	0,743**	0,747**	-	-0,798**	0,427**	0,847**	0,160	-0,062	0,912**	-0,347**
	M	0,636**	-0,269*	0,844**	0,932**	-	-0,830**	0,826**	0,893**	0,121	0,122	0,899**	-0,355**
IG	T	-0,646**	0,174	-0,849**	-0,899**	-0,798**	-	-0,517**	-0,933**	-0,349**	-0,910	-0,770**	0,366**
	M	0,629**	0,232	-0,853**	-0,877**	-0,830**	-	-0,824**	-0,869**	-0,164	-0,240	-0,799**	0,394**
Ca <sup>2+</sup>	T	0,300*	-0,393**	0,674**	0,587**	0,427**	-0,517**	-	0,548**	0,338**	0,048	0,384**	0,038
	M	0,722**	-0,335**	0,915**	0,924**	0,826**	-0,824**	-	0,949**	0,199	0,335**	0,725**	-0,417**
Mg <sup>2+</sup>	T	0,687**	-0,179	0,912**	0,915**	0,847**	-0,933**	0,548**	-	0,378**	0,069	0,855**	-0,385**
	M	0,749**	-0,277*	0,946**	0,938**	0,893**	-0,869**	0,949**	-	0,162	0,318*	0,815**	-0,432**
K <sup>+</sup>	T	0,458**	-0,230	0,501**	0,326**	0,160	-0,349	0,338**	0,378**	-	0,725**	0,133	0,039
	M	0,426**	-0,356**	0,187	0,233	0,121	-0,164	0,199	0,162	-	0,150	0,071	-0,170
Na <sup>+</sup>	T	0,154	0,305*	0,192	-0,007	-0,062	-0,091	0,048	0,069	0,725**	-	-0,108	0,239
	M	0,484**	-0,229	0,478**	0,306*	0,122	-0,240	0,335**	0,318*	0,150	-	0,168	0,095
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	T	0,505**	-0,060	0,717**	0,739**	0,912**	-0,770**	0,384**	0,855**	0,133	-0,108	-	-0,308*
	M	0,367**	-0,307*	0,856**	0,839**	0,899**	-0,799**	0,725**	0,815**	0,071	0,168	-	-0,392**
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	T	-0,655**	0,231	-0,220	-0,446**	-0,347**	0,366**	0,038	-0,385**	0,039	0,239	-0,308*	-
	M	-0,638**	0,346**	-0,410**	-0,450**	-0,355**	0,394**	-0,417**	-0,432**	-0,170	0,095	-0,392**	-

Taula 4.4.23. Coeficient de correlació de Pearson entre els diferents paràmetres analitzats dels lixiviats dels sòls T i M, per separat. Els símbols (\*\*) i (\*) indiquen correlació significativa al nivell 0,01 i 0,05 (bilateral) respectivament. N per a cada cas, és de 64. N° apli. És el nombre de cicles d'aplicació d'oliassa. IG. És l'índex de germinació.

#### 4.4.2 Anàlisi de les mostres de sòl

Un cop acabats els vuit cicles d'aportació d'oliassa amb la simulació de pluja corresponent i l'anàlisi dels lixiviats, es procedí a desmuntar les columnes i a preparar les mostres de sòl per al seu posterior anàlisi. En aquest cas, s'han analitzat per separat les següents fondàries de les diferents columnes de sòl: 0-20, 20-40, 40-60 i 60-90 cm. Els principals canvis observats es comenten a continuació.

##### 4.4..2.1 Resultats del sòl T

A la taula 4.4.24 es pot veure com el **pH actual** del sòl T és bàsic (de l'ordre de 8,1) i augmenta lleugerament (entre 0,1 i 0,6 unitats de pH) respecte el sòl control en augmentar la dosi d'oliassa aportada i amb independència de la fondària. Alguns valors de pH (dosi 180 i 360) superen les 8,5 unitats, aquesta basificació observada pot ser deguda a la neutralització de l'oliassa per part dels carbonats i al desplaçament del calci dels carbonats pel sodi i potassi aportats, amb la corresponent formació de carbonat sòdic i potàssic, d'hidròlisi més bàsica que el de calci.

En general el **pH potencial** (taula 4.4.25) amb valors entre 7,7 i 7,9 per al sòl control, també s'incrementa entre 0,1 i 0,6 en augmentar la dosi d'oliassa, fins i tot la dosi de 30 en la fracció de sòl superficial. A dosis majors, l'increment de pH es fa més evident, fins i tot a major fondària.

Comparant el valors de **pH actual** amb els de **pH potencial** (extret amb KCl) s'observa que les mostres presenten diferències, en general inferiors a les 0,5 unitats per a totes les dosis, la qual cosa indica que es tracta de sòls amb el complex de canvi saturat i per tant aquest sòl no tendirà a acidificar-se amb l'aportació d'oliassa.

Taula 4.4.24. Valors de pH actual del sòl T. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana dosi 0		Dosi 30		Mitjana dosi 30		Dosi 180		Mitjana dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360	
	1	2	3	4	5	6	7	8								
Nº col.																
Fondària (cm)																
0-20	8,2	8,2	8,2	8,3	8,5	8,8	8,3a	8,7	8,6b	8,5	8,8	8,6b	8,5	8,7	8,6b	
20-40	8,0	8,1	8,3	8,3	8,6	8,7	8,3ab	8,6	8,6bc	8,8	8,6	8,6bc	8,8	8,6	8,7c	
40-60	8,3	8,2	8,2	8,2	8,3	8,4	8,2a	8,6	8,3ab	8,6	8,5	8,3ab	8,6	8,5	8,6b	
60-90	8,1	8,1	8,4	8,6	8,3	8,3	8,5ab	8,5	8,3ab	8,5	8,7	8,3ab	8,5	8,7	8,6b	

Taula 4.4.25. Valors de pH potencial del sòl T. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana dosi 0		Dosi 30		Mitjana dosi 30		Dosi 180		Mitjana dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360	
	1	2	3	4	5	6	7	8								
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	7,7	7,9	8,0	8,2	8,4	8,3	8,1b	8,4	8,3	8,4	8,3	8,3bc	8,4	8,3	8,4c	
20-40	7,8	7,6	7,8	7,8	8,3	8,4	7,8a	8,3	8,4	8,4	8,3	8,3b	8,4	8,3	8,3b	
40-60	7,9	7,8	7,9	8,0	7,9	8,2	7,9a	7,9	8,2	8,2	8,2	8,0a	8,2	8,2	8,2a	
60-90	7,9	7,9	7,9	8,0	8,2	8,3	7,9a	8,2	8,3	8,0	7,9	8,2b	8,0	7,9	7,9a	

La **conductivitat elèctrica** del sòl T (taula 4.4.26) també s'incrementa amb la quantitat d'oliassa aplicada. Aquest augment en superfície és un 37%, 179% i 320% superior a la salinitat del sòl control per a les dosis de 30, 180 i 360 respectivament. Aquests augments són significatius fins a una fondària de 40 cm per a la dosi de 180, i 90 cm per a la dosi de 360, tot i que en el darrer cas l'efecte és més marcat fins a 60 cm. Aquest comportament es justificable per l'elevada conductivitat que presenta l'oliassa, atribuïble a l'elevada càrrega iònica que conté. El contingut en sals solubles de la dosi de 360 presenta valors màxims de fins a 1,37 dS m<sup>-1</sup>, valor que per a un extracte en proporció 1:2,5 (p/v) no pot considerar-se com a sòl salí (Saña et al, 1995). Malgrat això, aquesta acumulació de sals solubles pot afectar negativament al desenvolupament d'espècies vegetals sensibles, si el drenatge i/o la pluviometria es veuen reduïts.

El contingut de **carbonats** dels sòls (taula 4.4.27) no presenten canvis importants relacionats amb l'aportació d'oliassa respecte al sòl control com a conseqüència de la neutralització de l'oliassa. La quantitat de carbonats presents al sòl és prou alta perquè les dosis aportades no disminueixin el seu contingut de forma significativa.

Quant al **carboni oxidable** (taula 4.4.28), s'observa que el seu contingut en el sòl s'incrementa proporcionalment amb la dosi d'oliassa. Aquest augment és més marcat en superfície i suposa un increment del percentatge de carboni del 12%, 44% i 74% per a les dosis de 30, 180 i 360 respectivament i es detectable fins a una fondària de 40 cm. Els nivells de carboni orgànic assolits després de l'aportació reiterat d'oliassa poden considerar-se, tenint en compte les característiques del sòl (argila, pH i carbonats) i per a un ús agrícola, com a correctes pel sòl control i la dosi de 30, ric per a la dosi de 180 i excessiu per a la dosi de 360 (Quéméner, 1985 i Spring et al., 1993).

El contingut en **nitrogen Kjeldahl** (taula 4.4.29) també té un comportament similar al del carboni: augmenta amb la dosi sobretot en superfície (0-20 cm), tot i que l'augment és observable fins a 90 cm. La relació **C/N** de les mostres superficials ha augmentat lleugerament per a les dosis de 180 i 360, i passa de 8,2 a 8,4 i 9,0 respectivament. Aquest augment, sense major transcendència, és degut a l'elevada relació C/N de l'oliassa.



Taula 4.4.26. Valors de conductivitat elèctrica (dS m<sup>-1</sup>) a 25°C del sòl T. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	0,25	0,23	<b>0,24a</b>	0,30	0,37	<b>0,33a</b>	0,71	0,63	<b>0,67b</b>	0,91	1,11	<b>1,01c</b>				
20-40	0,20	0,19	<b>0,19a</b>	0,25	0,22	<b>0,24ab</b>	0,56	0,51	<b>0,53b</b>	0,94	1,17	<b>1,05c</b>				
40-60	0,22	0,21	<b>0,21a</b>	0,21	0,22	<b>0,21a</b>	0,38	0,29	<b>0,33a</b>	0,84	1,36	<b>1,10b</b>				
60-90	0,23	0,20	<b>0,22a</b>	0,21	0,23	<b>0,22a</b>	0,39	0,31	<b>0,35a</b>	0,53	0,62	<b>0,57b</b>				

Taula 4.4.27. Valors de carbonat càlcic equivalent del sòl T expressats en percentatge. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	24,2	22,0	<b>23,1a</b>	24,7	21,5	<b>23,1a</b>	23,3	21,9	<b>22,6a</b>	23,4	23,1	<b>23,3a</b>				
20-40	24,7	23,0	<b>23,8a</b>	24,0	23,9	<b>23,9a</b>	24,5	23,5	<b>24,0a</b>	21,7	23,7	<b>22,7a</b>				
40-60	25,7	24,1	<b>24,9a</b>	21,9	22,7	<b>22,3a</b>	22,4	21,6	<b>22,0a</b>	23,1	23,8	<b>23,4a</b>				
60-90	23,5	26,1	<b>24,8a</b>	21,4	24,2	<b>22,8a</b>	24,7	22,9	<b>23,8a</b>	22,5	24,8	<b>23,6a</b>				

Taula 4.4.28. Valors de carboni oxidable del sòl T expressats en percentatge. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Col.	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Fondària (cm)																	
0-20		1,39	1,41	<b>1,40a</b>	1,56	1,59	1,57b	2,16	1,88	2,40	2,48	<b>2,02c</b>	2,40	2,48	<b>2,44c</b>		
20-40		1,45	1,40	<b>1,43a</b>	1,52	1,47	<b>1,50a</b>	1,69	1,72	1,83	1,89	<b>1,70b</b>	1,83	1,89	<b>1,86c</b>		
40-60		1,49	1,56	<b>1,53ab</b>	1,39	1,40	<b>1,40a</b>	1,51	1,54	1,57	1,67	<b>1,53ab</b>	1,57	1,67	<b>1,62b</b>		
60-90		1,49	1,50	<b>1,50a</b>	1,42	1,53	<b>1,47a</b>	1,52	1,60	1,47	1,55	<b>1,56a</b>	1,47	1,55	<b>1,51a</b>		

Taula 4.4.29. Valors de nitrogen Kjeldahl del sòl T expressats en percentatge. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Col.	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Fondària (cm)																	
0-20		0,17	0,17	<b>0,17a</b>	0,20	0,21	<b>0,21b</b>	0,24	0,24	0,28	0,26	<b>0,24c</b>	0,28	0,26	<b>0,27c</b>		
20-40		0,15	0,18	<b>0,17a</b>	0,18	0,18	<b>0,18ab</b>	0,20	0,12	0,14	0,21	<b>0,16ab</b>	0,14	0,21	<b>0,18b</b>		
40-60		0,17	0,17	<b>0,17a</b>	0,13	0,13	<b>0,13ab</b>	0,20	0,16	0,20	0,20	<b>0,18ab</b>	0,20	0,20	<b>0,20b</b>		
60-90		0,16	0,15	<b>0,16a</b>	0,18	0,19	<b>0,18b</b>	0,21	0,20	0,20	0,19	<b>0,21b</b>	0,20	0,19	<b>0,19b</b>		

Quant al contingut de **fòsfor assimilable** (taula 4.4.30) també s'incrementa per la dosi de 180 i 360 respecte al sòl control, però l'efecte només es manifesta en superfície degut a que és bloquejat en precipitar com a  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ , fet habitual en sòls bàsics saturats en calci. Tenint en compte que el pH del sòl és superior a 8, poden arribar a aparèixer fosfats càlcics cristal·litzats tipus apatita (retrogradació apatítica), donant lloc a formes de fòsfor encara més insolubles (Navarro i Navarro, 2000). Malgrat això, els valors de fòsfor del sòl control i dosi de 30 és consideren alts segons el mètode emprat d'extracció per a cultius hortícoles (López, 1978; Porta et al., 1986; Diputació BCN, 1987), mentre que per a les dosis de 180 i 360 són considerats excessius (a horitzó superficial) amb el conseqüent risc de contaminació d'aigües per escolament superficial o per fenòmens erosius. Aquests resultats posen de manifest que l'oliassa es comporta com un bon fertilitzant fosfatat, fet que ja havia estat constatat molt anteriorment (Albi i Fiestas, 1960).

En relació als cations assimilables, la presència de **calci** (taula 4.4.31) disminueix respecte al control i en major quantitat a les dosis d'aplicació d'oliassa de 180 i 360. Aquest efecte és més marcat als primers 20 cm. En fondària el contingut de calci assimilable del control i de la dosi de 30 es mantenen més o menys constants, mentre que per a dosis majors augmenta. Aquest fet es pot explicar en base a la solubilització de carbonats i al desplaçament del calci, sobretot per part del potassi aportat pel residu, dels horitzons superiors i la mobilització cap a horitzons més profunds. Aquest efecte també fou descrit per López et al. (1992) en observar que l'aportació massiu d'oliassa incrementa el contingut de potassi intercanviable i soluble, i el de calci soluble, alhora que disminueix el de calci intercanviable, la qual cosa indica que es produeix la mobilització del calci.

En el cas del **magnesi** (taula 4.4.32) s'observa una certa tendència, encara que de forma irregular, a augmentar el seu contingut amb la dosi d'oliassa i en fondària. L'oliassa aporta magnesi al sòl, però probablement al mateix temps és desplaçat pel potassi de manera que es va rentant, efecte que es constata amb l'anàlisi dels lixiviats anteriorment comentat.

El contingut de **potassi** (taula 4.4.33) augmenta fortament dependent de la dosi, si bé, l'increment és inferior en profunditat. Aquest increment és

significatiu als primers 20 cm per a la dosi de 30, fins a 60 cm per a la dosi de 180 i fins a 90 cm per a la de 360. L'augment del contingut de potassi en superfície (0-20 cm) és del 158%, del 643% i 818% respecte al sòl control per a les dosis de 30, 180 i 360 respectivament. Aquests increments són conseqüència de l'aportació de potassi per part de l'oliassa i a la capacitat de retenció d'aquest sòl, que es veu afavorida per l'aportació de matèria orgànica de l'oliassa, que molt probablement ha anat incrementat la CIC del sòl al llarg dels 8 cicles d'aport. Aquest raonament es justifica amb la correlació negativa observada entre el nombre d'aplicacions i la presència de potassi als lixiviat (Apartat 4.4.4).

El contingut de **sodi** (taula 4.4.34) augmenta clarament amb la dosi i pràcticament igual a totes les fondàries. A la dosi més alta la concentració de sodi assimilable és cinc vegades superior a la del control, el que pot avafavorir en part el desplaçament de calci per formar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , responsable de l'augment de pH abans esmentat.

La presència, en el complex de canvi del sòl, de cations assimilables en proporcions no adequades, pot donar lloc a l'aparició d'antagonismes entre cations (Urbano Terrón, 1992). En el cas del sòl control i la dosi de 30, l'elevada **relació  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$**  (expressada en equivalents) superior a 10 en ambdós casos (30 pel control i 45 per la dosi de 30) i l'elevada **relació  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$** , superior a 0,5 (1,27 i 5,37 respectivament) poden interferir sobre la assimilació del magnesi de forma que el conreu pot presentar carències d'aquest element (Yáñez, 1989; Navarro i Navarro, 2000). Per a dosis superiors (180 i 360) la relació  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  ha disminuït (fruit de la mobilització de calci) i és adequada, mentre que la relació  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$  s'ha vist augmentada amb l'aportació d'oliassa, fet que pot ocasionar majors deficiències de magnesi en el vegetal. La **relació  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$**  del sòl és adequada per a totes les dosis. Torres et al (1980), en un experiment en torretes, aplicant a sòls calcaris diferents dosis d'oliassa, observaren que l'increment de potassi assimilable al sòl dóna lloc a un increment de la concentració d'aquest en planta (blat) alhora que disminueix la concentració de calci i magnesi, quedant per tant ben definida la interacció  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ .

Taula 4.4.30. Valors de fòsfor assimilable del sòl T (pel mètode d'Olsen-Watanabe) expressats en mg P kg<sup>-1</sup> Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Col.	1	2	dosi	3	4	dosi	5	6	dosi	7	8	dosi	360	dosi	360
Fondària (cm)				<b>0</b>			<b>30</b>			<b>180</b>			<b>360</b>			<b>360</b>
0-20	95,8	90,7	<b>93,3a</b>	76,0	98,0	<b>87,0a</b>	159,2	155,8	<b>157,5bc</b>	240,5	197,4	<b>219,0c</b>				
20-40	92,9	86,8	<b>89,9a</b>	88,5	91,7	<b>90,1a</b>	85,3	60,7	<b>73,0a</b>	95,6	96,2	<b>95,9a</b>				
40-60	109,9	85,1	<b>97,5a</b>	82,7	94,8	<b>88,8a</b>	63,7	56,0	<b>59,9a</b>	70,3	52,1	<b>61,2a</b>				
60-90	87,9	86,0	<b>87,0a</b>	79,3	91,1	<b>85,2a</b>	56,0	54,9	<b>55,5a</b>	66,5	53,3	<b>59,9a</b>				

Taula 4.4.31. Valors de calci assimilable del sòl T expressats en mg Ca<sup>2+</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Col.	1	2	dosi	3	4	dosi	5	6	dosi	7	8	dosi	360	dosi	360
Fondària (cm)				<b>0</b>			<b>30</b>			<b>180</b>			<b>360</b>			<b>360</b>
0-20	5979	6576	<b>6277a</b>	5979	5637	<b>5808a</b>	4398	4783	<b>4591b</b>	4527	4228	<b>4377b</b>				
20-40	5936	6021	<b>5979a</b>	5893	6149	<b>6021a</b>	4826	4783	<b>4804b</b>	4441	4697	<b>4569b</b>				
40-60	5808	6064	<b>5936a</b>	6320	5680	<b>6000a</b>	5423	5551	<b>5487ab</b>	4655	4612	<b>4633b</b>				
60-90	5979	6192	<b>6085a</b>	5979	5765	<b>5872ab</b>	5808	5466	<b>5637ab</b>	5253	4954	<b>5103b</b>				

Taula 4.4.32. Valors de magnesi assimilable del sòl T expressats en mg Mg<sup>2+</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana dosi		Dosi 30		Mitjana dosi		Dosi 180		Mitjana dosi		Dosi 360		Mitjana dosi	
	1	2	3	4	5	6	7	8	360	360	360	360	360	360	360	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	23,2	21,1	<b>22,2a</b>	84,3	72,5	<b>78,4a</b>	233,2	207,3	<b>220,2b</b>	259,1	207,3	<b>233,2b</b>				
20-40	25,9	25,9	<b>25,9a</b>	81,4	100,0	<b>90,7ab</b>	233,2	181,4	<b>207,3b</b>	103,6	129,6	<b>116,6c</b>				
40-60	41,0	47,6	<b>44,3a</b>	77,7	129,6	<b>103,6a</b>	336,9	259,1	<b>298,0b</b>	125,9	185,0	<b>155,5ab</b>				
60-90	68,7	42,2	<b>55,5a</b>	116,3	81,4	<b>98,8a</b>	388,7	414,6	<b>401,6b</b>	492,3	596,0	<b>544,1b</b>				

Taula 4.4.33. Valors de potassi assimilable del sòl T expressats en mg K<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana dosi		Dosi 30		Mitjana dosi		Dosi 180		Mitjana dosi		Dosi 360		Mitjana dosi	
	1	2	3	4	5	6	7	8	360	360	360	360	360	360	360	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	501,1	539,6	<b>520,4a</b>	1212,9	1475,5	<b>1344,2b</b>	4345,2	3385,8	<b>3865,5bc</b>	3991,7	5557,1	<b>4774,4c</b>				
20-40	563,8	600,2	<b>582,0a</b>	606,9	647,3	<b>627,1a</b>	2527,3	2577,8	<b>2553,6b</b>	3385,8	3385,8	<b>3386,8c</b>				
40-60	563,8	582,0	<b>573,9a</b>	546,3	506,0	<b>526,1a</b>	1012,4	869,5	<b>941,0b</b>	3234,3	3032,3	<b>3133,3c</b>				
60-90	515,4	582,0	<b>549,7a</b>	485,8	506,0	<b>496,9a</b>	405,0	364,6	<b>385,8a</b>	1567,9	1264,9	<b>1416,4b</b>				

Taula 4.4.34. Valors de sodi assimilable del sòl T expressats en mg Na<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	24,0	22,0	<b>23,0a</b>	33,0	39,0	<b>36,0ab</b>	52,0	50,0	86,0	102,0	<b>94,0c</b>	86,0	102,0	<b>94,0c</b>		
20-40	18,0	20,0	<b>19,0a</b>	26,0	26,0	<b>26,0a</b>	44,0	46,0	64,0	74,0	<b>69,0c</b>	64,0	74,0	<b>69,0c</b>		
40-60	20,0	18,0	<b>19,0a</b>	28,0	24,0	<b>26,0a</b>	36,0	38,0	82,0	82,0	<b>82,0c</b>	82,0	82,0	<b>82,0c</b>		
60-90	30,0	26,0	<b>28,0a</b>	42,0	28,0	<b>35,0a</b>	36,0	38,0	76,0	86,0	<b>81,0b</b>	76,0	86,0	<b>81,0b</b>		

Pel que fa al contingut de **nitrats** (taula 4.4.35), s'observa que el sòl control i dosi de 30 presenten valors més o menys constants al llarg de tota la columna de sòl i homogenis entre els duplicats de cada experiment, i són lleugerament superiors als de la dosi de 30 (de 20 a 90 cm de fondària), fruit de la mineralització del nitrogen aportat per l'oliassa. En canvi, a dosis superiors, els valors de nitrat de les columnes duplicades difereixen molt entre si (sobretot per a la dosi de 360), i estan o bé amb valors molt per sota del control, o bé molt superiors. Això és degut (com ja s'ha comentat en el capítol d'anàlisis dels lixiviats) al fet que en aplicar oliassa, el nitrogen del sòl pot patir fenòmens d'immobilització i/o desnitrificació. Parallelament a aquests fenòmens, el nitrogen orgànic és mineralitzat, amb la qual cosa augmenta el contingut de nitrats del sòl. Com a conseqüència el contingut total de nitrat resulta heterogeni i en ocasions superior o inferior al del sòl control.

La concentració de **fenols solubles** (taula 4.4.36) no es veu pràcticament modificada per l'aplicació d'oliassa a la dosi més baixa, si bé a la dosi de 180 s'observa un increment entre 5 i 7 vegades respecte a la del sòl control fins a una fondària de 40 cm. A la dosi de 360 s'assoleixen valors molt alts (fins a 30 vegades els del control) que disminueixen paulatinament en profunditat i són observables fins als 60 cm de fondària.

Els valors de **fenols extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat sòdic** (taula 4.4.37), que inclouen tant els solubles com els adsorbits aniónicament per ponts amb cations i adsorbits dèbilment a la matèria orgànica, tenen un comportament similar que els solubles, s'incrementen en funció de la dosi (tot i que en menor mesura) i van disminuint en fondària. A la dosi de 30 augmenten molt lleugerament respecte el sòl control fins a una fondària de 40 cm, i a dosis majors els augments són significatius fins a 60 cm de fondària.

Aquests resultats indiquen que l'aportació reiterat d'oliassa ocasiona un increment del contingut de compostos fenòlics al sòl, sobretot a la fracció soluble d'aquest, fet que ja havia estat constatat en l'apartat 4.1.3.



Taula 4.4.35. Valors de nitrats del sòl T expressats en mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Col.	dosi	1	2	3	4	5	6	7	8	30	180	360	360	360	360
Fondària (cm)		0														
0-20	114,1	118,2	116,1a	71,4	151,4	111,4a	57,8	267,7	162,8a	307,6	50,0	178,8a				
20-40	86,1	76,1	81,1ab	140,7	104,8	122,8a	275,2	80,9	178,0ab	335,3	42,4	188,9b				
40-60	100,6	114,5	107,5a	126,8	141,1	133,9a	238,0	194,3	216,1b	288,6	20,2	154,4a				
60-90	120,1	124,2	122,2a	140,5	126,6	133,5a	325,2	266,0	295,6b	292,1	137,1	214,6a				

Taula 4.4.36. Valors de fenols solubles del sòl T expressats en mg d'àcid cafèic kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	Nº Col.	dosi	1	2	3	4	5	6	7	8	30	180	360	360	360	360
Fondària (cm)		0														
0-20	4,3	6,9	5,6a	8,7	8,0	8,3a	38,6	35,8	37,2b	154,4	160,0	157,2c				
20-40	5,9	4,6	5,3a	6,1	8,8	7,5ab	23,3	25,7	24,5b	89,5	100,8	95,1c				
40-60	4,8	5,4	5,1a	5,3	6,1	5,7a	8,5	8,0	8,3a	16,3	22,6	19,5b				
60-90	6,2	6,0	6,1a	5,1	6,3	5,7a	4,9	5,4	5,1a	6,9	8,0	7,5a				

Taula 4.4.37. Valors de fenols extractats amb hidròxid sòdic 0,1M + pirofosfat sòdic 0,1M del sòl T expressats en mg d'àcid cafèic kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl T	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	1	2	dosi	0	3	4	dosi	30	5	6	dosi	180	7	8	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	715	758	<b>737a</b>	828	773	<b>800a</b>	1000	1198	<b>1099ab</b>	1729	1371	<b>1550b</b>				
20-40	791	785	<b>788a</b>	818	812	<b>815a</b>	919	1024	<b>972ab</b>	1126	1421	<b>1274b</b>				
40-60	799	792	<b>795a</b>	787	734	<b>760a</b>	845	819	<b>832b</b>	842	844	<b>843b</b>				
60-90	764	787	<b>776a</b>	787	758	<b>773a</b>	779	822	<b>801a</b>	796	845	<b>821a</b>				

#### 4.4.2.2. Sòl granític

A diferència del sòl T, l'M és un sòl moderadament àcid, malgrat això l'aportació d'oliassa àcida afecta al pH del sòl d'una forma similar. El **pH actual** de les mostres (taula 4.4.38), pel que fa a la zona més superficial (0-20 cm) augmenta amb la dosi d'oliassa aplicada, sent els increments de 0,2; 0,7 i 1,4 unitats respectivament. A major fondària, la dosi de 30 no té pràcticament efecte i només augmenta el pH per a dosis majors i de manera independent a la dosi. L'augment de pH és pot explicar per l'increment de bases aportades per l'oliassa que reaccionen amb el sistema CO<sub>2</sub>-bicarbonat càlcic donant lloc a bicarbonat sòdic i potàssic.

Els valors de **pH potencial** (taula 4.4.39) es comporten de forma similar a l'actual amb increments respecte als del sòl control de fins a 2 unitats en superfície per a dosis altes i inferiors a més fondària. En la majoria de casos la diferència entre el pH actual i pH potencial és superior a la unitat, com correspon a un sòl amb el complex de canvi desaturat.

La **conductivitat elèctrica** (taula 4.4.40) en superfície augmenta proporcionalment amb la dosi d'oliassa aplicada, però no a la resta de fondàries. Es pot observar que a la dosi de 30 l'increment en superfície és del 20% (respecte al control); a la dosi de 180 s'observa fins a 60 cm i l'augment en superfície és del 180%, mentre que a la dosi de 360 l'increment en superfície és d'un 400% i és observable fins a 90 cm. L'augment de salinitat està relacionat amb la càrrega iònica que aporta l'oliassa i arriba a valors màxims de 0,5 dS m<sup>-1</sup>. Aquests valors no semblen ser suficient alts per afectar negativament al vegetal, sobretot tenint en compte que es tracta d'un sòl ben drenat.

Pel que fa al contingut de **carbonats** (taula 4.4.41), el sòl M pràcticament no en té. Els petits canvis observats per l'aportació d'oliassa no tenen relació amb la dosi aplicada i estan en valors molt pròxims al límit de detecció de la tècnica emprada i, per tant, no són prou significatius.

Taula 4.4.38. Valors de pH actual del sòl M. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Col.	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Fondària (cm)																	
0-20		5,7	5,5	<b>5,6a</b>	6,0	5,8	<b>5,9ab</b>	6,4	6,2	6,4	6,2	<b>6,3b</b>	7,0	7,0	7,0	<b>7,0c</b>	
20-40		5,6	5,4	<b>5,5a</b>	5,3	5,1	<b>5,2a</b>	6,2	6,4	6,2	6,4	<b>6,3b</b>	6,3	6,1	6,1	<b>6,2b</b>	
40-60		5,3	5,3	<b>5,3a</b>	5,2	5,1	<b>5,2a</b>	6,2	6,4	6,2	6,4	<b>6,3b</b>	5,9	5,7	5,7	<b>5,8c</b>	
60-90		5,2	5,0	<b>5,1a</b>	5,2	5,1	<b>5,2a</b>	6,2	5,8	6,2	5,8	<b>6,0b</b>	6,5	6,0	6,0	<b>6,2b</b>	

Taula 4.4.39. Valors de pH potencial del sòl M. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Col.	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Fondària (cm)																	
0-20		3,9	3,6	<b>3,7a</b>	4,5	4,2	<b>4,3</b>	5,4	5,8	5,4	5,8	<b>5,6</b>	5,6	5,9	5,9	<b>5,7</b>	
20-40		4,2	4,1	<b>4,1a</b>	3,9	3,7	<b>3,8a</b>	4,8	4,6	4,8	4,6	<b>4,7b</b>	5,3	4,5	4,5	<b>4,9b</b>	
40-60		3,6	3,6	<b>3,6a</b>	3,9	3,6	<b>3,7a</b>	4,6	4,2	4,6	4,2	<b>4,4a</b>	4,7	3,8	3,8	<b>4,2a</b>	
60-90		3,9	3,7	<b>3,8a</b>	3,7	3,7	<b>3,7a</b>	4,7	4,0	4,7	4,0	<b>4,4a</b>	4,8	4,1	4,1	<b>4,5a</b>	

Taula 4.4.40. Valors de conductivitat elèctrica (dS m<sup>-1</sup>) a 25°C del sòl M. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	0,10	0,10	<b>0,10a</b>	0,14	0,10	0,10	<b>0,12a</b>	0,27	0,29	<b>0,28b</b>	0,39	0,62	<b>0,50c</b>			
20-40	0,10	0,08	<b>0,09a</b>	0,11	0,08	<b>0,09a</b>	0,13	0,15	<b>0,14b</b>	0,19	0,15	<b>0,17b</b>				
40-60	0,09	0,10	<b>0,10a</b>	0,12	0,09	<b>0,10ab</b>	0,19	0,17	<b>0,18bc</b>	0,28	0,10	<b>0,19c</b>				
60-90	0,09	0,08	<b>0,09a</b>	0,10	0,08	<b>0,09a</b>	0,09	0,10	<b>0,10a</b>	0,15	0,13	<b>0,14b</b>				

Taula 4.4.41. Valors de carbonat càlcic equivalent del sòl M expressats en percentatge. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	0,1	0,1	<b>0,1a</b>	0,2	0,3	<b>0,2a</b>	0,3	0,1	<b>0,2a</b>	0,1	0,3	<b>0,2a</b>				
20-40	0,1	0,2	<b>0,1a</b>	0,1	0,3	<b>0,2a</b>	0,3	0,2	<b>0,2a</b>	0,2	0,1	<b>0,2a</b>				
40-60	0,1	0,1	<b>0,1a</b>	0,1	0,4	<b>0,2a</b>	0,3	0,2	<b>0,2a</b>	0,0	0,1	<b>0,1a</b>				
60-90	0,2	0,1	<b>0,1a</b>	0,2	0,0	<b>0,1a</b>	0,3	0,1	<b>0,2a</b>	0,1	0,1	<b>0,1a</b>				

Els continguts de **carboni oxidable** (taula 4.4.42) a la dosi de 30 no presenten canvis significatius respecte al sòl control. A dosis d'aplicació de 180 i 360 s'observa un increment del percentatge de carboni superficial d'un 39 % i 86% respectivament. Aquest increment és significatiu fins a 60 cm de fondària per a la dosi superior. Tenint en compte les característiques d'aquest sòl (pH i textura) i segons Spring et al. (1993) en referència als valors de matèria orgànica, pot considerar-se que el sòl control i el sòl amb dosis d'aportació de 30 són sòls pobres en matèria orgànica, a la dosi de 180 és qualificaria com a correcte i, per la dosi de 360, és consideraria un sòl ric en matèria orgànica.

Quant al **nitrogen Kjeldahl** (taula 4.4.43), pel que fa a la dosi de 30 no hi ha canvis observables en relació al sòl control. A dosis majors s'observa un lleuger increment en superfície per a la dosi de 180 i fins a 40 cm per a la de 360.

La relació **C/N** en superfície del sòl control i de la dosi de 30 és al voltant de 8, mentre que a la dosi de 180 ascendeix fins a 9 i a la de 360 fins a 12. El fet que augmenti la C/N fins a valors considerats lleugerament alts (Quéméner, 1985 i Guigou et al., 1989) és degut que la matèria orgànica aportada per l'oliassa presenta una relació C/N alta (84).

Els efectes de l'aportació d'oliassa sobre el contingut en **fòsfor** del sòl (taula 4.4.44) es manifesten de manera notable únicament per a les dosis de 180 i 360, efecte observable fins a 40 cm de fondària per a la dosi més alta. El fòsfor es troba molt probablement adsorbit de forma directa i reversible als òxids i hidròxids de ferro i també a les argiles o matèria orgànica a través de ponts catiónics de calci i magnesi. Segons Black (1965) i Yáñez (1989), tenint el compte el mètode d'extracció emprat, tant el sòl control com l'adobat amb dosis de 30, contenen nivells de fòsfor qualificats com a correctes, mentre que a dosis superiors es consideren nivells alts.

Taula 4.4.42. Valors de carboni oxidable del sòl M expressats en percentatge. (Dosi d'aportació d'oliassa en  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ ). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives ( $P \leq 0,05$ ).

Sòl M Nº Col. Fondària (cm)	Dosi 0		Mitjana dosi		Dosi 30		Mitjana dosi		Dosi 180		Mitjana dosi		Dosi 360		Mitjana dosi	
	9	10	0	0	11	12	13	14	15	16	180	180	15	16	360	360
0-20	0,62	0,56	<b>0,59a</b>	0,50	0,63	<b>0,57a</b>	0,84	0,80	<b>0,82b</b>	1,05	1,14	<b>1,10c</b>				
20-40	0,61	0,56	<b>0,59a</b>	0,67	0,61	<b>0,64ab</b>	0,68	0,49	<b>0,59a</b>	0,91	0,86	<b>0,88b</b>				
40-60	0,64	0,55	<b>0,59a</b>	0,48	0,61	<b>0,55a</b>	0,63	0,61	<b>0,62a</b>	0,92	0,78	<b>0,85a</b>				
60-90	0,66	0,74	<b>0,70a</b>	0,63	0,63	<b>0,63a</b>	0,67	0,68	<b>0,68a</b>	0,65	0,54	<b>0,59a</b>				

Taula 4.4.43. Valors de nitrogen Kjeldahl del sòl M expressats en percentatge. (Dosi d'aportació d'oliassa en  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ ). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives ( $P \leq 0,05$ ).

Sòl M Nº Col. Fondària (cm)	Dosi 0		Mitjana dosi		Dosi 30		Mitjana dosi		Dosi 180		Mitjana dosi		Dosi 360		Mitjana dosi	
	9	10	0	0	11	12	13	14	15	16	180	180	15	16	360	360
0-20	0,07	0,06	<b>0,07a</b>	0,07	0,07	<b>0,07a</b>	0,09	0,08	<b>0,09b</b>	0,09	0,08	<b>0,09b</b>				
20-40	0,07	0,06	<b>0,07a</b>	0,06	0,06	<b>0,06a</b>	0,06	0,06	<b>0,06a</b>	0,09	0,11	<b>0,10b</b>				
40-60	0,06	0,05	<b>0,06a</b>	0,07	0,05	<b>0,06a</b>	0,05	0,06	<b>0,06a</b>	0,05	0,06	<b>0,06a</b>				
60-90	0,07	0,07	<b>0,07a</b>	0,06	0,05	<b>0,06a</b>	0,06	0,06	<b>0,06a</b>	0,05	0,10	<b>0,08a</b>				

Taula 4.4.44. Valors de fòsfor assimilable del sòl M (pel mètode d'Osmond-Bray) expressats en mg P Kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	9,0	8,3	<b>8,7a</b>	<b>8,9a</b>	8,8	8,9	<b>8,9a</b>	18,7	24,6	19,8	22,5	<b>21,6b</b>	19,8	22,5	<b>21,2b</b>	
20-40	8,1	6,2	<b>7,2a</b>	<b>6,3a</b>	6,3	6,3	<b>6,3a</b>	7,2	8,4	11,2	13,4	<b>7,8ab</b>	11,2	13,4	<b>12,3b</b>	
40-60	7,1	6,1	<b>6,6a</b>	<b>5,4a</b>	5,1	5,7	<b>5,4a</b>	5,3	6,0	6,0	5,7	<b>5,6a</b>	6,0	5,7	<b>5,8a</b>	
60-90	5,4	6,1	<b>5,7a</b>	<b>5,5a</b>	6,3	4,8	<b>5,5a</b>	5,3	4,8	4,7	4,8	<b>5,1a</b>	4,7	4,8	<b>4,8a</b>	



Pel que fa als cations assimilables, els efectes observats són similars als del sòl T. El contingut de **calci** assimilable (taula 4.4.45) per a la dosi 30 no presenta diferències significatives respecte al control a cap de les fondàries estudiades i els valors són més o menys constants al llarg de tota la columna de sòl. A dosis de 180 i 360 disminueix en superfície en augmentar la dosi d'oliassa. Per a la dosi de 360 s'observa un augment del contingut de calci en fondària, encara que, en qualsevol cas els valors són inferiors als del control. Probablement, part del potassi i sodi aportats per l'oliassa desplacen al calci del complex de bescanvi i es mobilitza cap a horitzons inferiors i, en part, es perd per rentat (fet que es constata en l'anàlisi dels lixiviats), efecte que també ha estat comprovat per López et al. (1992).

La concentració de **magnesi** assimilable (taula 4.4.46) té un comportament similar a la del calci, observant-se que en superfície disminueix proporcionalment a la dosi d'oliassa aplicada. Fet justificable, de la mateixa manera que en el cas del calci, pel seu intercanvi amb el potassi i el sodi aportats per l'oliassa causant la mobilització del magnesi cap a horitzons inferiors, acumulant-se en fondària (40-90 cm) sobretot per a la dosi de 180 i 360 i, en part, es perd per rentat.

El contingut de **potassi** assimilable (taula 4.4.47) augmenta fortament en superfície per a les dosis de 180 i 360, essent al voltant de 20 i 50 vegades majors que el del control i observant-se fins a 40 cm, per a la dosi superior. Tot i que el potassi assimilable ha augmentat considerablement amb l'aportació d'oliassa, en aquest sòl no es posa de manifest (en valor absolut) de forma tant acusada com en el sòl T (especialment en fondària), això es deu a que els sòls granítics, contenen argiles tipus 2:1 (sobretot ilites i vermiculites) on el potassi queda fixat entre els espais interlaminars de forma irreversible i per tant no és extractable amb l'acetat amònic 1N a pH 7 emprat.

Els valors de **sodi** assimilable (taula 4.4.48), es pot dir que presenten una evolució similar a la del potassi, augmenten només superficialment per a les dosis de 180 i 360. El sodi aportat pot provocar el desplaçament del calci del bicarbonat present al sòl, donant lloc a bicarbonat sòdic d'hidròlisi més bàsica que el càlcic, amb la conseqüent pujada del pH, indicada anteriorment, sobre tot en les mostres superficials.



Taula 4.4.47. Valors de potassi assimilable del sòl M expressats en mg K<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana dosi 0		Dosi 30		Mitjana dosi 30		Dosi 180		Mitjana dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360	
	9	10	11	12	13	14	15	16	13	14	15	16	15	16	15	16
Nº Col.	9	10	11	12	13	14	15	16	13	14	15	16	15	16	15	16
Fondària (cm)																
0-20	32,6	42,5	44,3	42,5	43,4b	736,8	937,1	837,9c	1903,2	2269,5	2086,4d					
20-40	30,5	34,6	28,7	28,5	29,6a	30,5	36,4	33,4a	18,7	380,6	200,7b					
40-60	40,4	32,7	30,7	26,6	29,7a	44,5	38,5	41,5a	32,3	36,7	34,5a					
60-90	30,5	30,5	30,3	28,5	29,4a	32,6	28,6	31,6a	28,3	64,9	47,6a					

Taula 4.4.48. Valors de sodi assimilable del sòl M expressats en mg Na<sup>+</sup> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana dosi 0		Dosi 30		Mitjana dosi 30		Dosi 180		Mitjana dosi 180		Dosi 360		Mitjana dosi 360	
	9	10	11	12	13	14	15	16	13	14	15	16	15	16	15	16
Nº Col.	9	10	11	12	13	14	15	16	13	14	15	16	15	16	15	16
Fondària (cm)																
0-20	23,3	23,3	23,3a	15,0	17,1a	94,5	106,6	100,5b	310,3	487,2	398,8c					
20-40	27,3	31,5	29,4a	27,4	28,4a	21,1	19,1	20,1a	19,2	45,0	32,1a					
40-60	37,5	29,5	33,5a	33,6	34,6a	25,3	21,2	23,3a	23,0	21,3	22,2a					
60-90	39,5	37,5	38,5a	43,3	41,4a	37,6	39,6	38,6a	35,1	22,8	29,0a					

La relació entre els diferents cations assimilables mostra que tant el sòl control com la dosi de 30 presenten **relacions  $K^+/Mg^{2+}$**  molt inferiors a 0,1 (0,0008 i 0,038 respectivament), fet que pot induir a que els vegetals presentin carències de potassi (Yáñez, 1989). A la dosi de 180 la proporció entre els diferents cations assimilables és adequada i, per tant, no es preveuen antagonismes, mentre que a la dosi màxima s'inverteix l'antagonisme. La intensa aportació de potassi per part de l'oliassa eleva la relació  $K^+/Mg^{2+}$  a 6,1 (supera àmpliament la recomanable 0,5), fet que pot comportar deficiències de magnesi pel futur conreu.

Pel que fa al contingut en **nitrats** (taula 4.4.49), en general s'observa que en augmentar la dosi d'oliassa, aquest disminueix a totes les fondàries (a excepció de la dosi de 30 i 180 a la fondària de 20-40 cm). Aquest fet indica que la presència d'oliassa té efectes sobre el cicle del nitrogen, ja sigui per fenòmens d'inhibició de la nitrificació, desnitrificació o immobilització del nitrogen per part dels microorganismes del sòl.

La concentració de **fenols solubles** (taula 4.4.50) augmenta de forma proporcional a la dosi d'oliassa aplicada i disminueix en fondària. Per a la dosi de 30 el valor de fenols és aproximadament el doble que el del sòl control i l'increment només s'observa superficialment. A la dosi de 180 el contingut de fenols és fins a cinc vegades el del control i s'observa, encara que amb menys intensitat, fins a una fondària de 40 cm, mentre que per a la dosi màxima el contingut superficial és d'unes disset vegades i és observable a tota la columna de sòl.

Un comportament similar presenten els **fenols extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat** (taula 4.4.51), incrementant-se el seu contingut en funció de la dosi d'oliassa aplicada. El valor del sòl control és veu incrementat un 20% per a la dosi de 30, quasi un 200% per a la de 180 i un 256% per a la de 360 en superfície. Els efectes es posen de manifest fins a 20 cm per a la dosi de 30 i 180, i fins a 90 cm per a la dosi de 360.

Taula 4.4.49. Valors de nitrats del sòl M expressats en mg NO<sub>3</sub> kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Col.	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Fondària (cm)																	
0-20		132,8	78,5	<b>105,6a</b>	92,8	63,7	<b>78,2ab</b>	73,2	49,5	<b>61,4ab</b>	37,8	30,6	<b>34,2b</b>				
20-40		76,9	82,5	<b>79,7ab</b>	119,8	97,4	<b>108,6bc</b>	121,6	141,7	<b>131,6c</b>	44,1	28,3	<b>36,2a</b>				
40-60		89,0	110,0	<b>99,5a</b>	93,3	97,2	<b>95,2a</b>	6,5	103,9	<b>55,2b</b>	22,7	20,0	<b>21,4b</b>				
60-90		110,3	87,7	<b>99,0a</b>	101,2	99,0	<b>100,1a</b>	12,7	95,9	<b>54,3b</b>	38,3	26,1	<b>32,2b</b>				

Taula 4.4.50. Valors de fenols solubles del sòl M expressats en mg d'àcid cafèic kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P<0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjana		Dosi 360		Mitjana		
	Nº Col.	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	dosi	180	15	16	dosi	360
Fondària (cm)																	
0-20		6,9	5,2	<b>6,1a</b>	10,5	11,9	<b>11,2a</b>	32,7	30,1	<b>31,4b</b>	69,4	139,0	<b>104,2c</b>				
20-40		6,5	6,0	<b>6,3a</b>	5,7	5,3	<b>5,5a</b>	7,2	10,7	<b>9,0a</b>	31,7	47,6	<b>39,7b</b>				
40-60		7,3	5,0	<b>6,2a</b>	6,2	6,3	<b>6,3a</b>	3,9	5,9	<b>4,9a</b>	25,7	22,0	<b>23,9b</b>				
60-90		7,3	6,2	<b>6,8a</b>	5,4	5,9	<b>5,7a</b>	3,0	4,6	<b>3,8a</b>	17,0	24,9	<b>21,0b</b>				

Taula 4.4.51. Valors de fenols extractats amb hidròxid sòdic 0,1M + pirofosfat sòdic 0,1M del sòl M expressats en mg d'àcid cafèic kg<sup>-1</sup>. (Dosi d'aportació d'oliassa en m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Lletres diferents dins la mateixa fila indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Sòl M	Dosi 0		Mitjana		Dosi 30		Mitjana		Dosi 180		Mitjan		Dosi 360		Mitjana	
	9	10	dosi	0	11	12	dosi	30	13	14	a dosi	180	15	16	dosi	360
Nº Col.																
Fondària (cm)																
0-20	378	354	<b>366a</b>	422	431	427a	1100	1046	1073b	1282	1330	1306c				
20-40	418	394	<b>406a</b>	327	367	<b>347a</b>	482	477	<b>479a</b>	904	985	<b>945b</b>				
40-60	412	399	<b>406a</b>	374	373	<b>373a</b>	358	394	<b>376a</b>	730	633	<b>682b</b>				
60-90	383	333	<b>358a</b>	356	384	<b>370a</b>	336	356	<b>346a</b>	585	576	<b>581b</b>				

#### 4.4.2.3 Comparació d'ambdós sòls

L'aportació reiterat d'oliassa al sòl a les dosis assajades tant en el sòl T com M provoca un lleuger augment dels **pHs actual i potencial** del sòl (figures 4.4.12 i 4.4.13), que és funció de la dosi d'aportació i s'accentua més en el cas del sòl T. Aquest augment de pH s'atribueix a la formació de carbonat-bicarbonat sòdic i potàssic a partir del càlcic inicial, depenent del tipus de sòl. L'increment de pH trobat també ha estat observat per d'altres autors (Paredes et al., 1987; Flouri et al., 1990) en experiments de camp. Potenz et al. (1985) ho atribueixen a la producció d'amoniac com a conseqüència de la degradació de la matèria orgànica incorporada per l'oliassa. En canvi Levi-Minzi et al. (1992) observen que en aplicar dosis d'oliassa de 160 i 320 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> sobre un sòl calcàri el pH del sòl disminueix inicialment lleugerament, però passats 15 dies els valors són semblants als dels controls.

Les diferències entre els pHs actual i potencial pel que fa al sòl T són inferiors a les 0,5 unitats, mentre que pel sòl M superen la unitat, fet habitual en sòls amb el complex de canvi saturat (sòl T) i no saturat (sòl M).

La **conductivitat elèctrica** també s'ha vist incrementada amb l'aportació d'oliassa assolint-se valors absoluts més elevats per al sòl T, donat que presenta menor permeabilitat i, per tant, el rentat de les sals per la mateixa pluviometria és més reduït (figura 4.4.14). L'acumulació de sals és una de les limitacions més importants de l'aportació d'oliassa al sòl. La simulació de 8 anys d'aport, mostra que, per als dos sòls, la dosi de 30 no suposa un increment (37% el sòl T i 20% l'M) que pugui suposar un impediment per al desenvolupament vegetal. En canvi, per a dosis d'aportació de 180 i 360 han suposat increments de la conductivitat d'entre el 180 i el 400%. En un experiment de camp realitzat Andalusia per García-Rodríguez (1990) observà que la salinitat augmenta un 50% després d'aports anuals de 1.000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> d'oliassa durant tres anys. Per tant, l'aplicació d'oliassa en condicions pluviomètriques més restringides pot ser una limitació important a tenir en compte.

L'aportació reiterada d'oliassa a dosis compreses entre 30 i 360 no modifica significativament els continguts de carbonats (figura 4.4.15) tant en sòls calcaris (T) com en sòls pràcticament exempts (M).

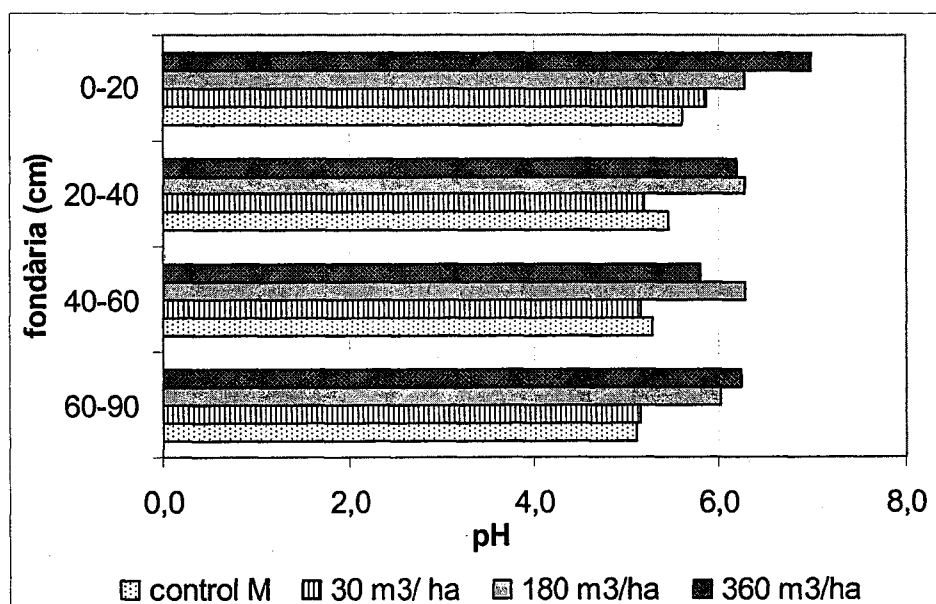
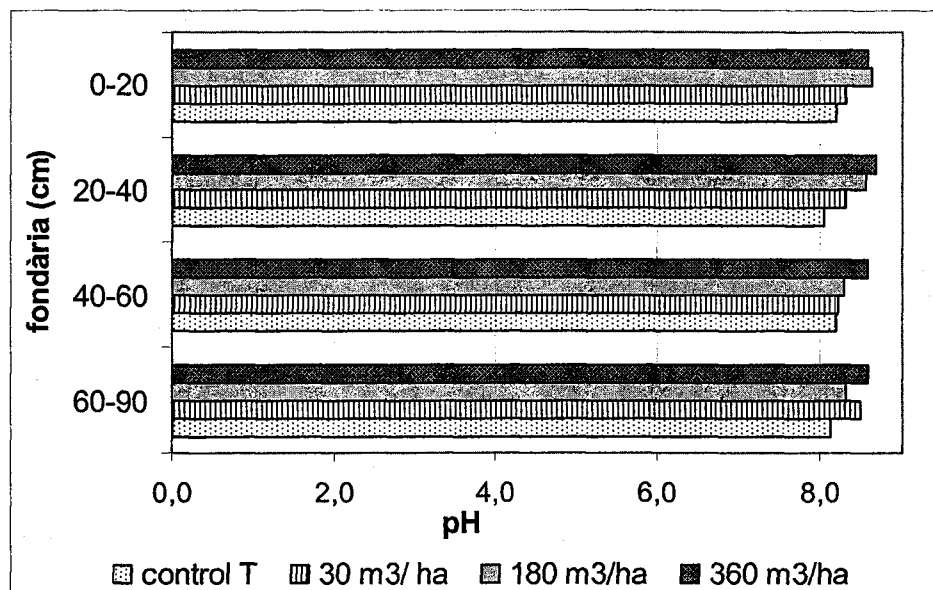


Figura 4.4.12. Representació gràfica dels valors mitjans de pH actual dels sòls T (dalt) i M (baix).



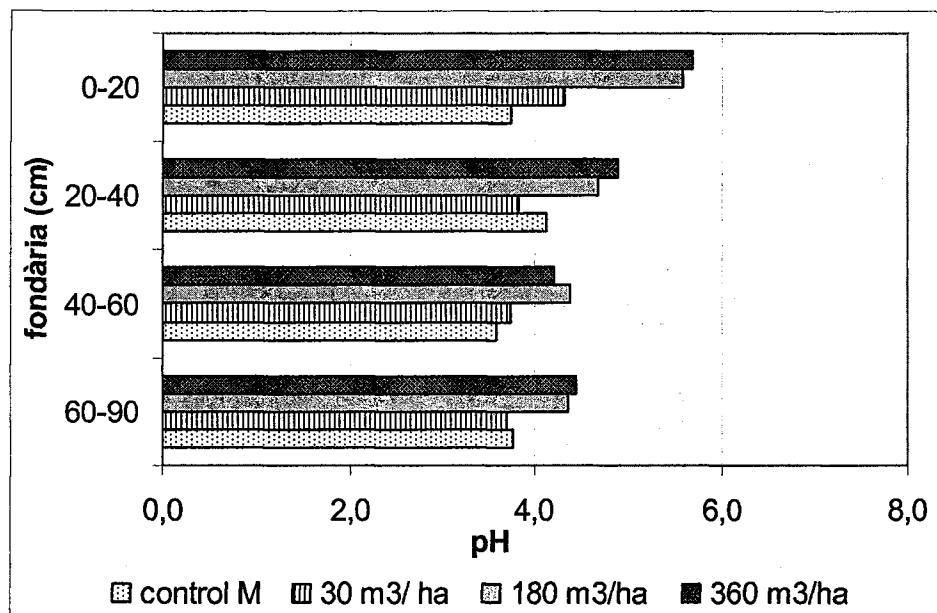
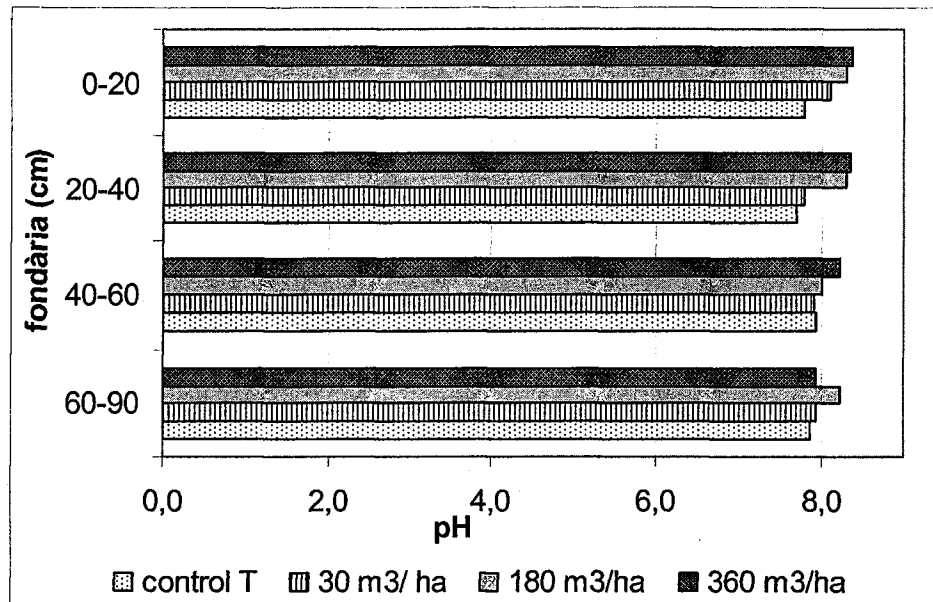


Figura 4.4.13. Representació gràfica dels valors mitjans de pH potencial dels sòls T (dalt) i M (baix).

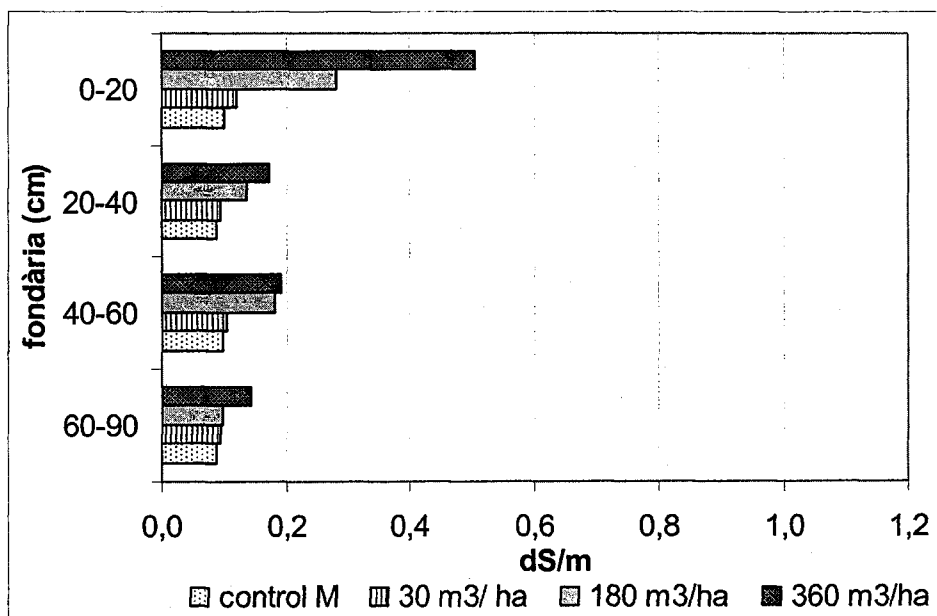
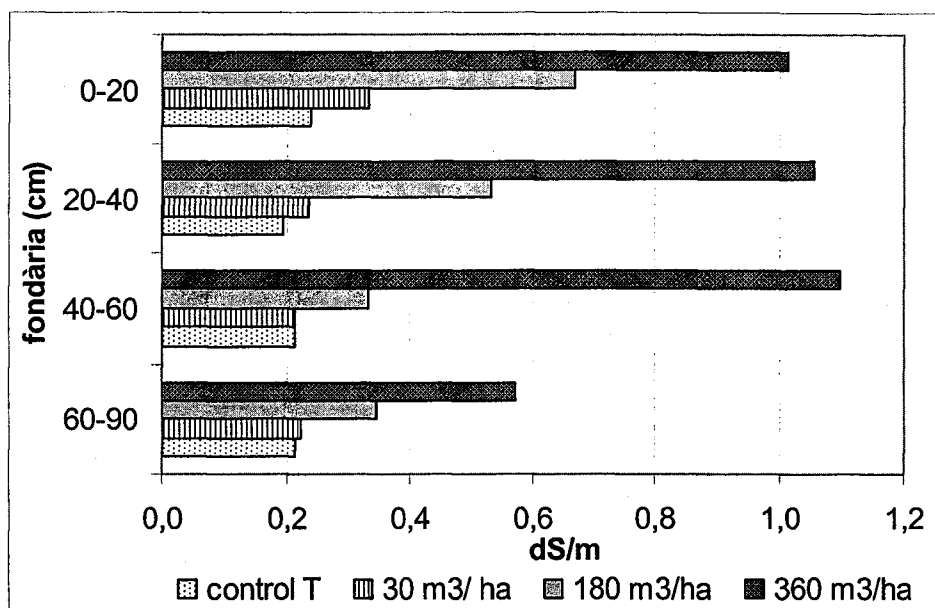


Figura 4.4.14. Representació gràfica dels valors mitjans de conductivitat elèctrica (dS m<sup>-1</sup>) a 25°C dels sòls T (dalt) i M (baix).

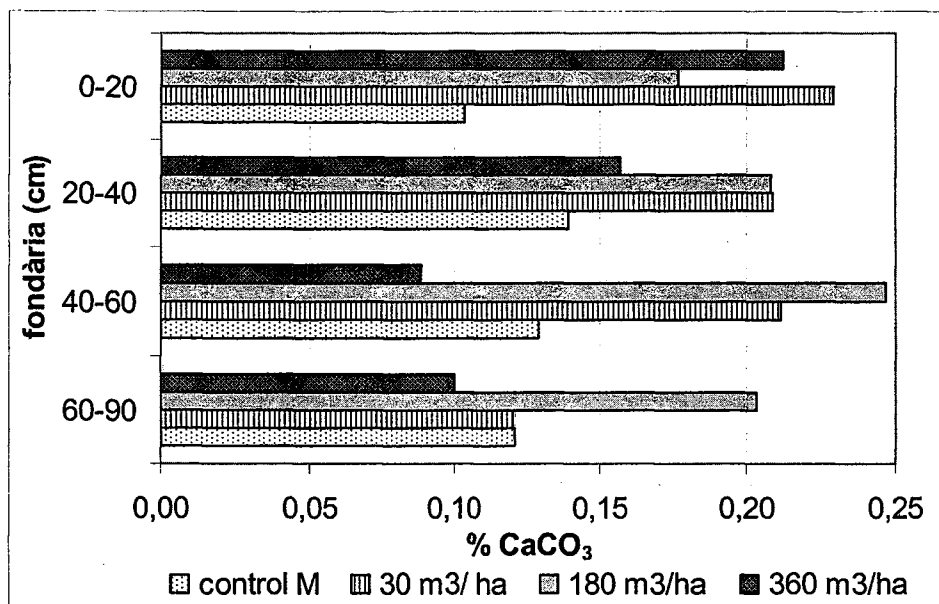
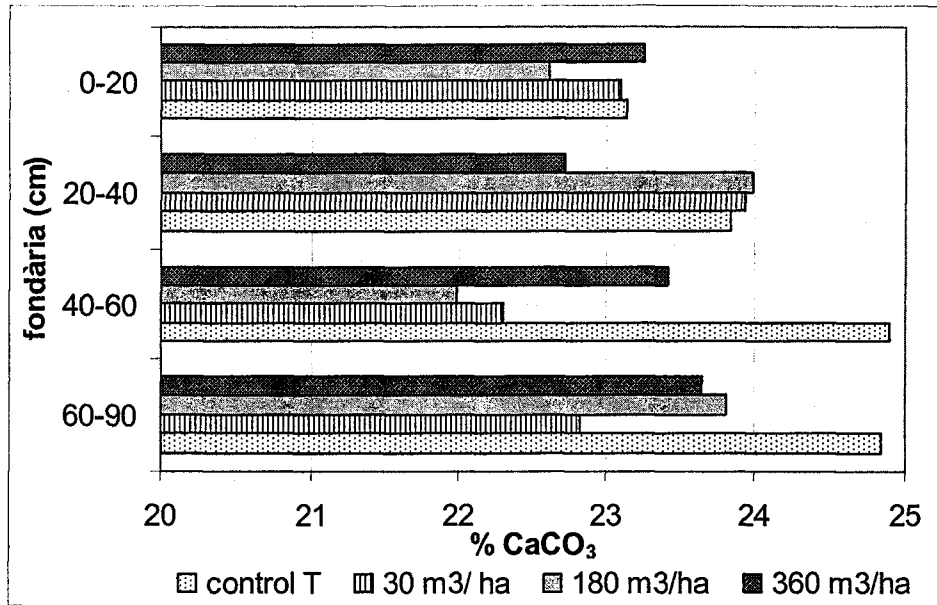


Figura 4.4.15. Representació gràfica dels valors mitjans de carbonat càlcic equivalent dels sòls T (dalt) i M (baix).

L'aportació reiterada d'oliassa augmenta els continguts de **matèria orgànica** del sòl, efecte que esdevé més marcat en el cas del sòl T. La dosi de 30 ja presenta increments significatius, mentre que en el sòl M no s'observen fins a dosis d'aportació majors (figura 4.4.16). En general, el **nitrogen** (figura 4.4.17) té un comportament similar al carboni, però en menor magnitud, això fa que la **relació C/N** d'ambdós sòls tendeixi a augmentar amb l'aportació d'oliassa, i s'observi un efecte més marcat en el cas del sòl M. De totes maneres, cal tenir en compte que en aquest experiment es simulen períodes anuals en 4 setmanes, la qual cosa no dóna temps suficient que la matèria orgànica aportada es mineralitzi i es restableixi la relació C/N.

El contingut de **fòsfor assimilable** també es veu enormement incrementat a nivell superficial (0-20 cm) per ambdós sòls per a dosis d'aplicació reiterada de dosis de 180 i 360 (figura 4.4.18). Si bé, la causa del bloqueig del fosfat és diferent per als dos sòls. En el sòl T el fòsfor precipita en forma de fosfat tricàlcic, mentre que en el sòl M queda adsorbit als òxids de ferro, argiles o matèria orgànica. Per aquest motiu s'incrementa més en el sòl T.

En relació als **cations assimilables** (figures 4.4.19 a 4.4.22), s'observa un fort augment del contingut de **potassi** que es fa evident, fins i tot, per a la dosi de 30 en el sòl T. L'aportació de matèria orgànica per part de l'oliassa fa que s'incrementi la capacitat d'intercanvi catiònic del sòl i, per tant, la retenció de potassi. L'increment de potassi és més evident (en valor absolut) en el sòl T, donat que l'adsorció en aquest sòl és també conseqüència del desplaçament del calci dels carbonats, mentre que en el sòl M s'adsorbeix de forma selectiva i irreversible sobre argiles ilites i vermiculites. En el cas del sòl T l'aportació de potassi desplaça al **calci** del complex de bescanvi i dels carbonats i s'acumula a més profunditat, mentre que en el sòl M (amb menor CIC) i en absència de carbonats, el calci es perd per rentat. El **sodi** assimilable augmenta (per a totes les dosis assajades) en el sòl T i a les dosis més altes en l'M. En els dos sòls està relacionat amb l'augment de pH. El **magnesi** en general és intercanviat dels carbonats i del complex de bescanvi a nivell superficial pel potassi aportat i es redistribueix en fondària

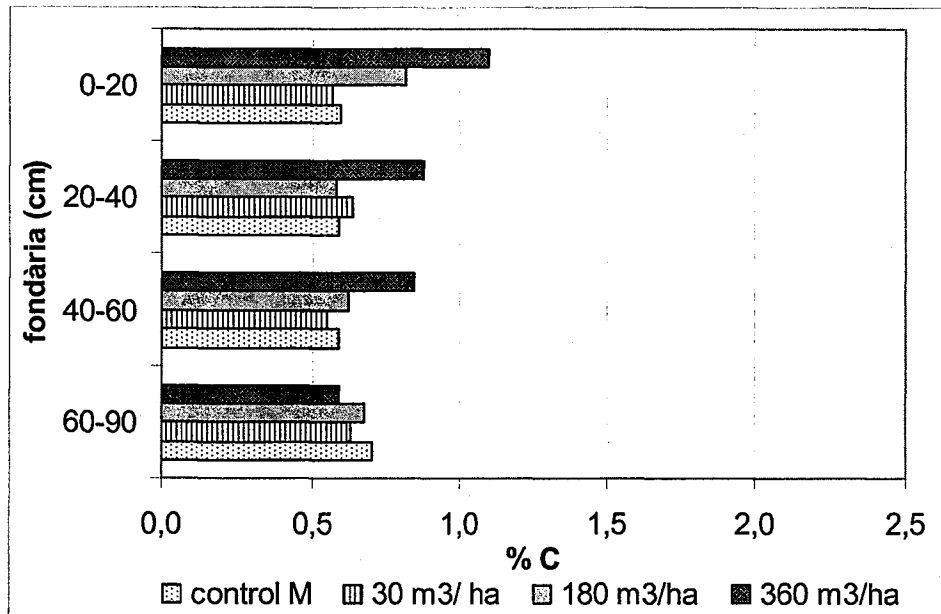
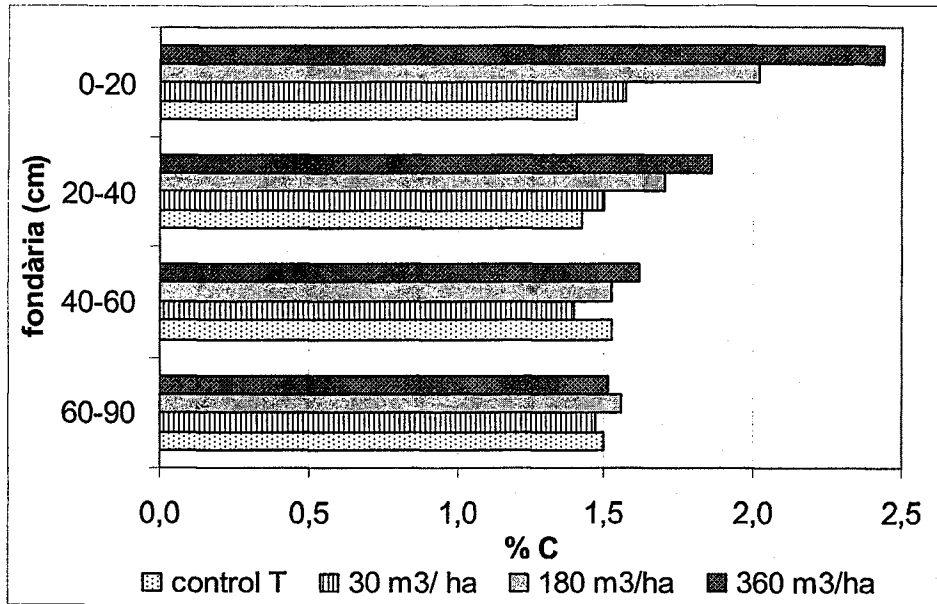


Figura 4.4.16. Representació gràfica dels valors mitjans de carboni oxidable dels sòls T (dalt) i M (baix).

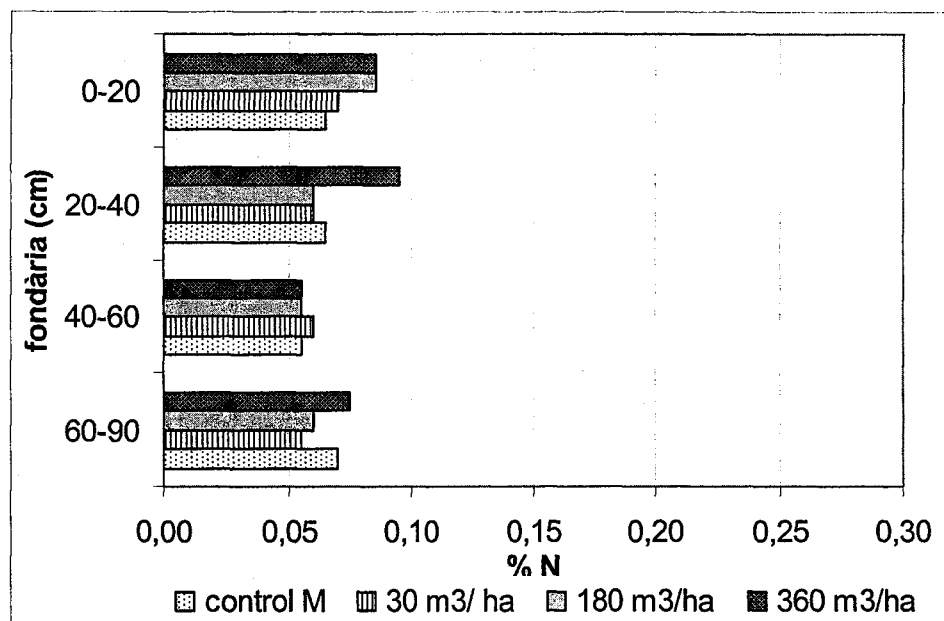
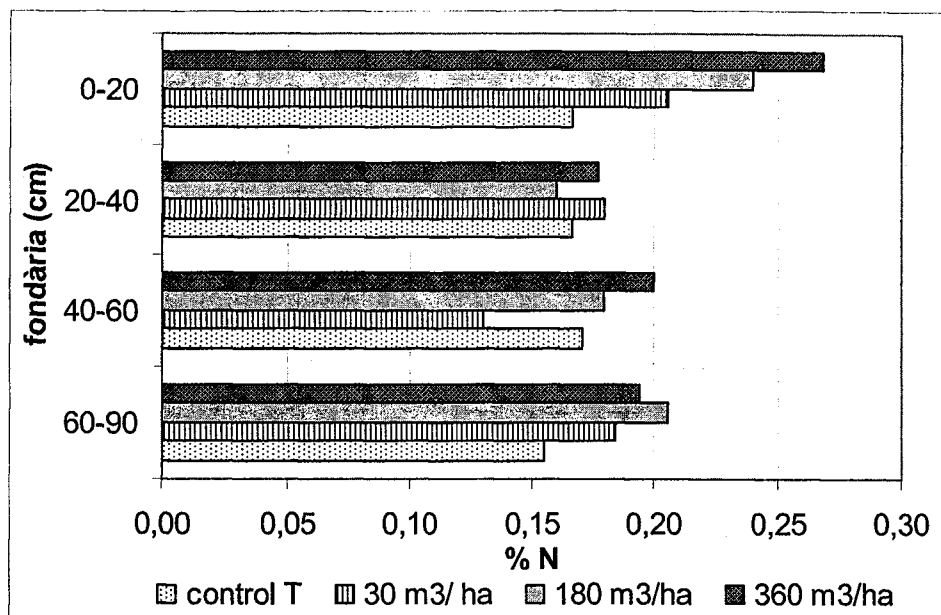


Figura 4.4.17. Representació gràfica dels valors mitjans de nitrogen Kjeldahl dels sòls T (dalt) i M (baix).

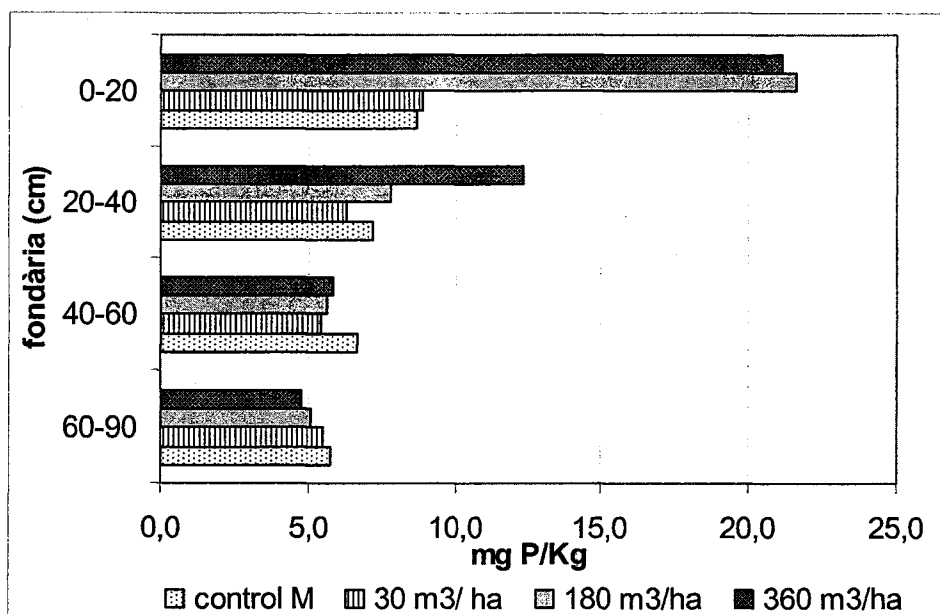
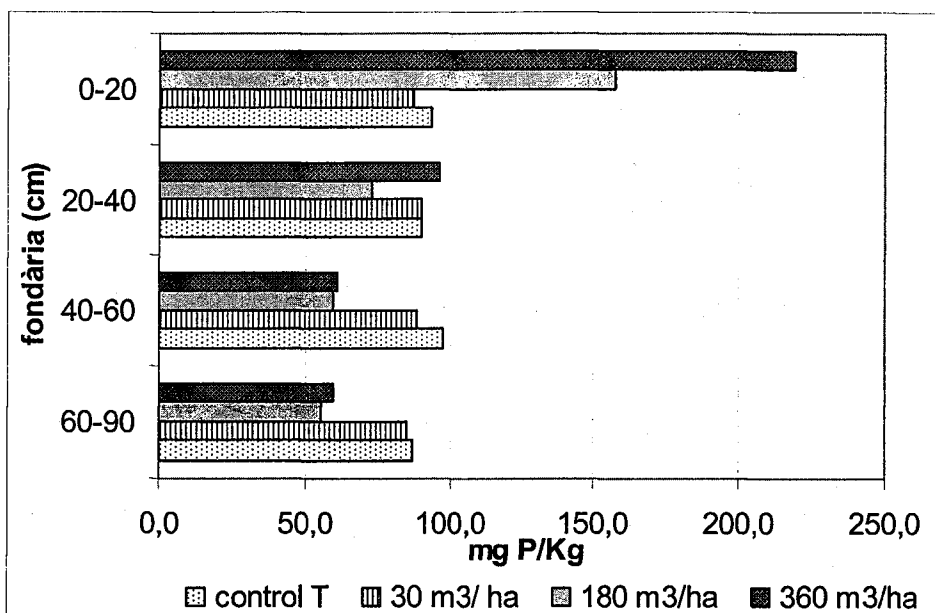


Figura 4.4.18. Representació gràfica dels valors mitjans de fòsfor assimilable dels sòls T pel mètode d'Olsen-Watanabe (dalt) i M pel mètode d'Osmond-Bray (baix).

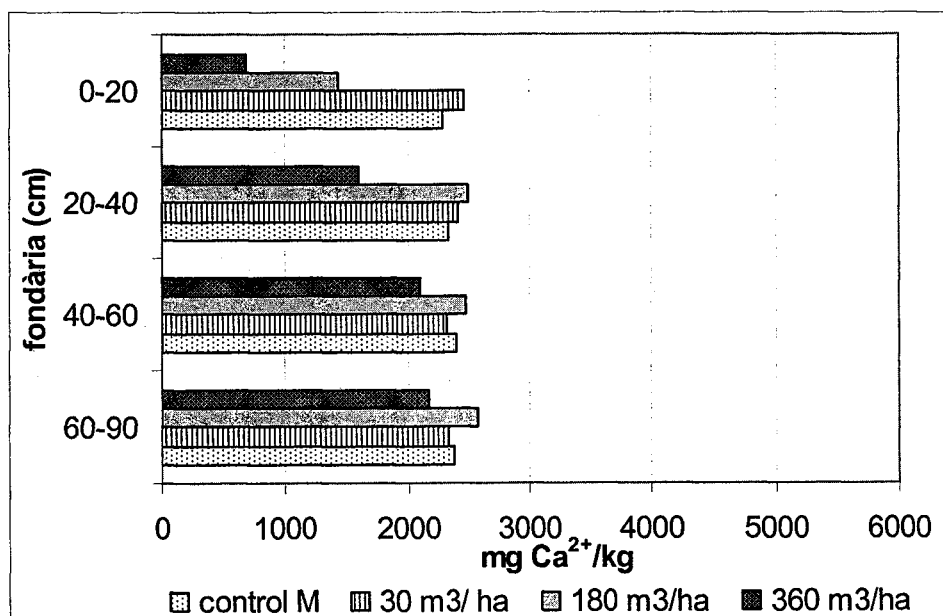
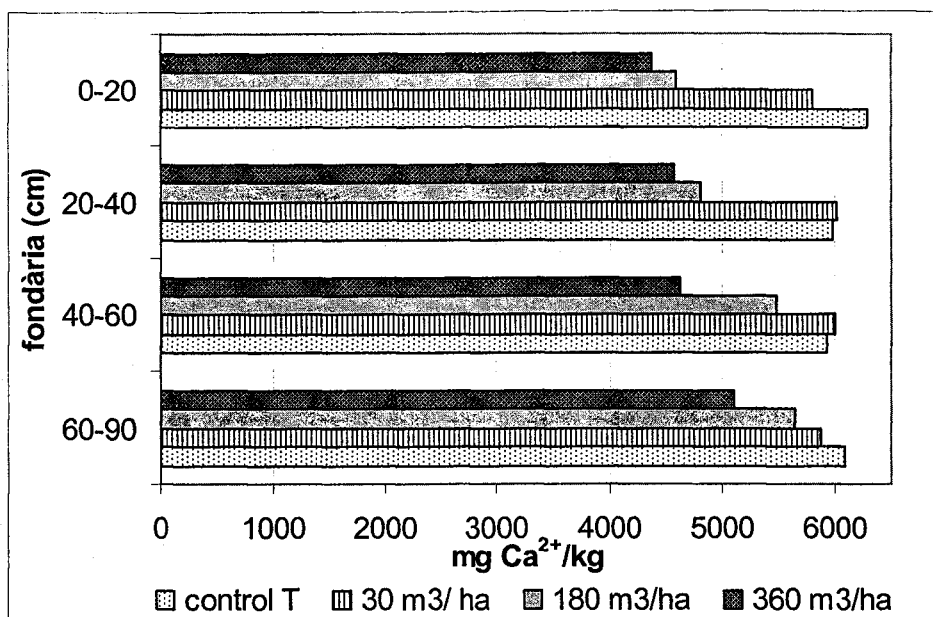


Figura 4.4.19. Representació gràfica dels valors mitjans de calci assimilable dels sòls T (dalt) i M (baix).



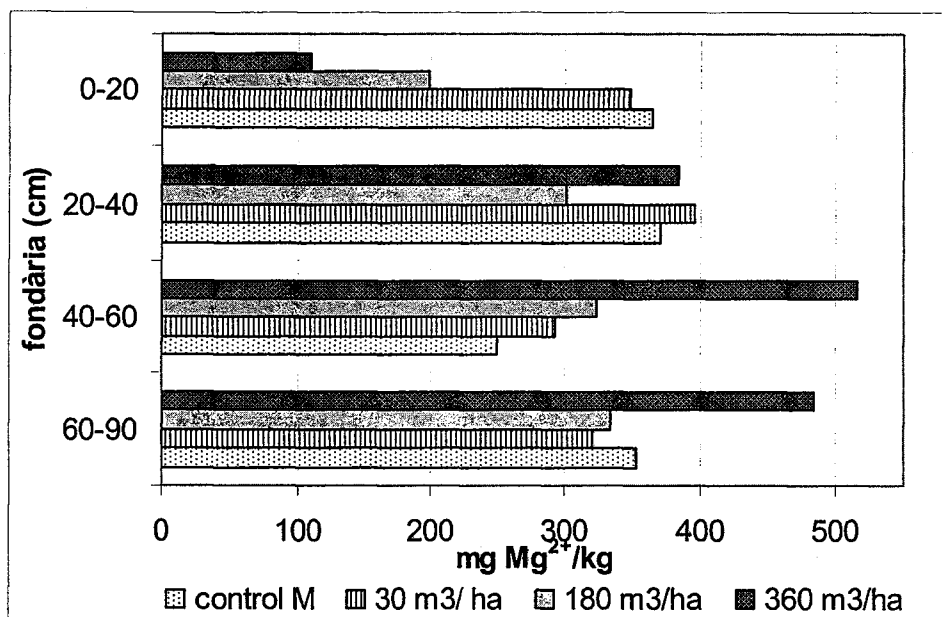
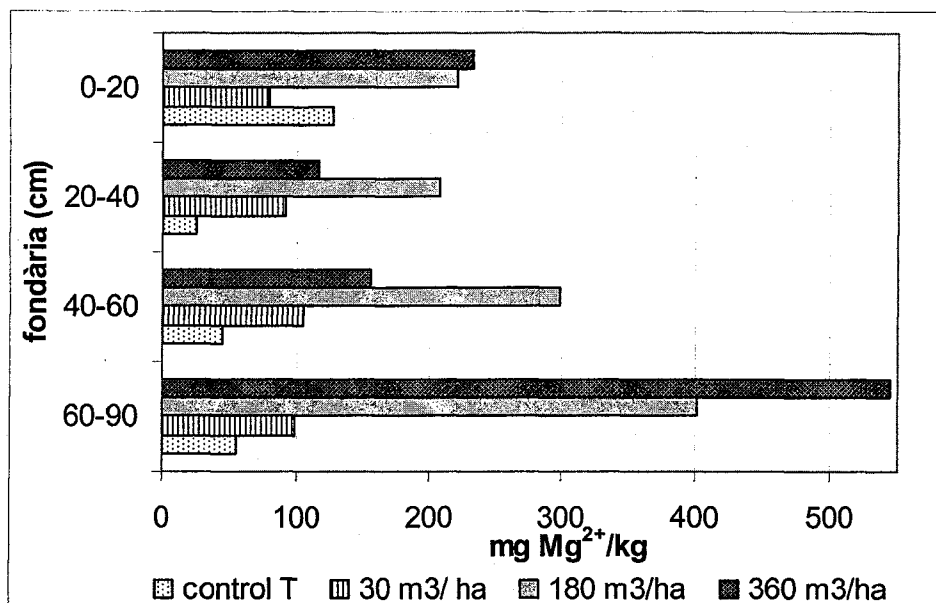


Figura 4.4.20. Representació gràfica dels valors mitjans de magnesi assimilable dels sòls T (dalt) i M (baix)..

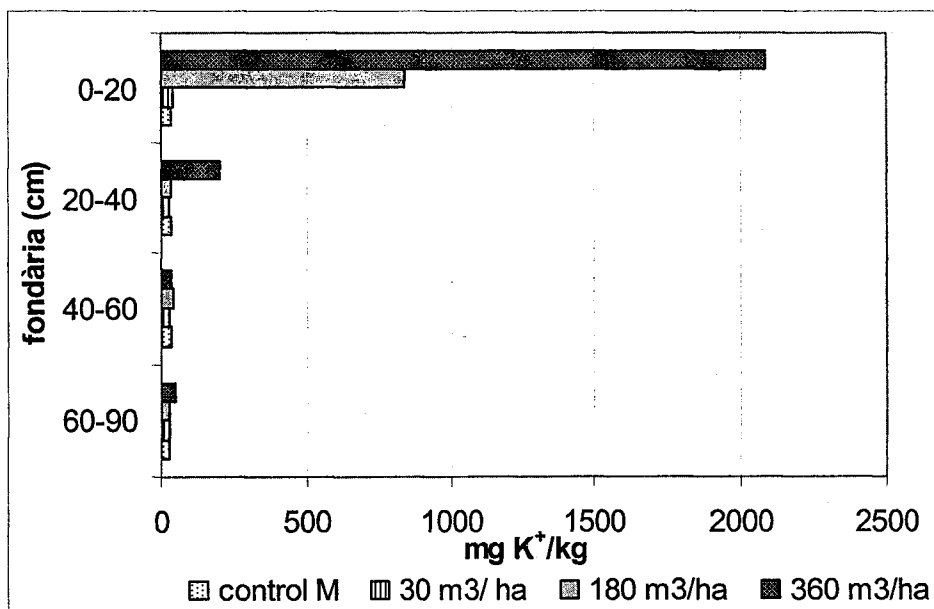
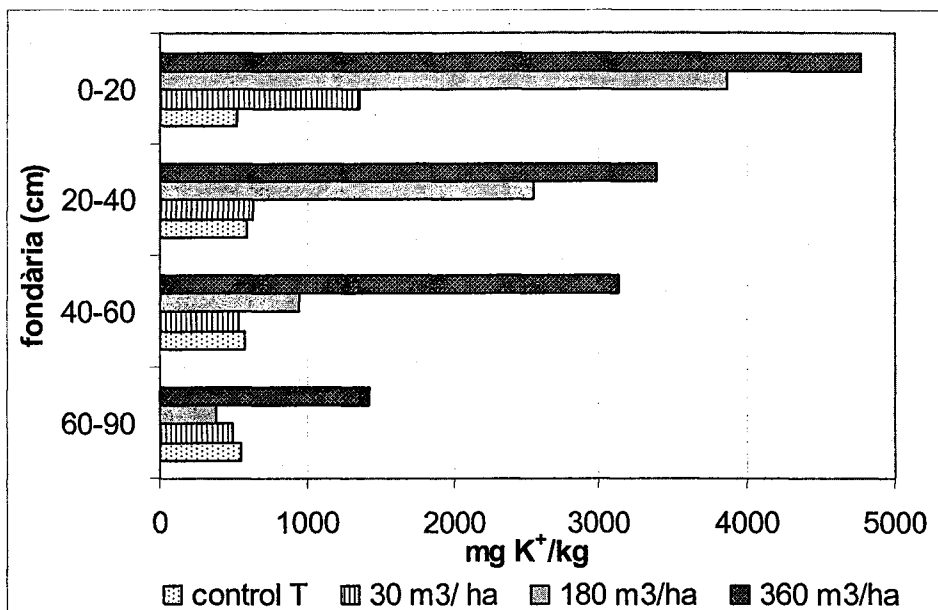


Figura 4.4.21. Representació gràfica dels valors mitjans de potassi assimilable dels sòls T (dalt) i M (baix)..

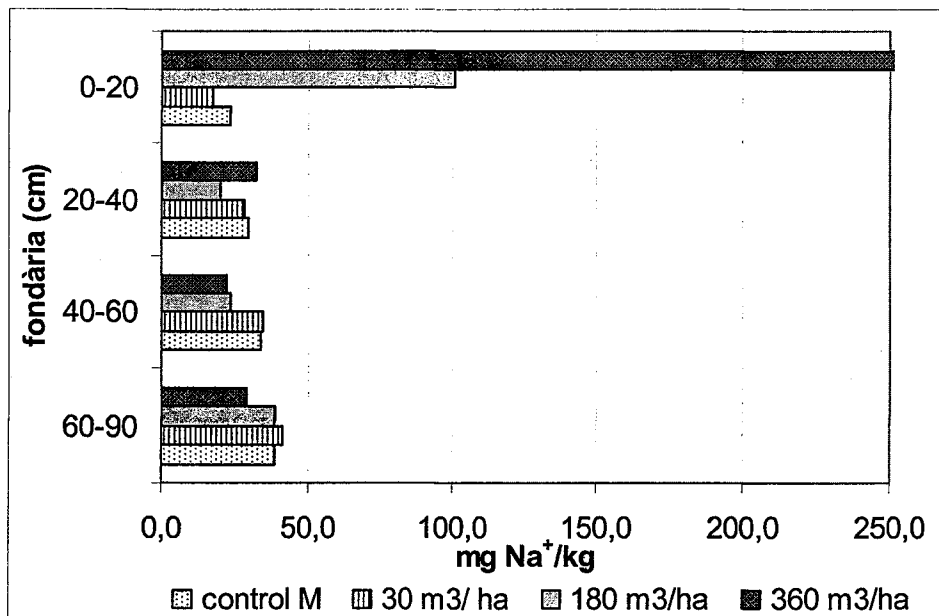
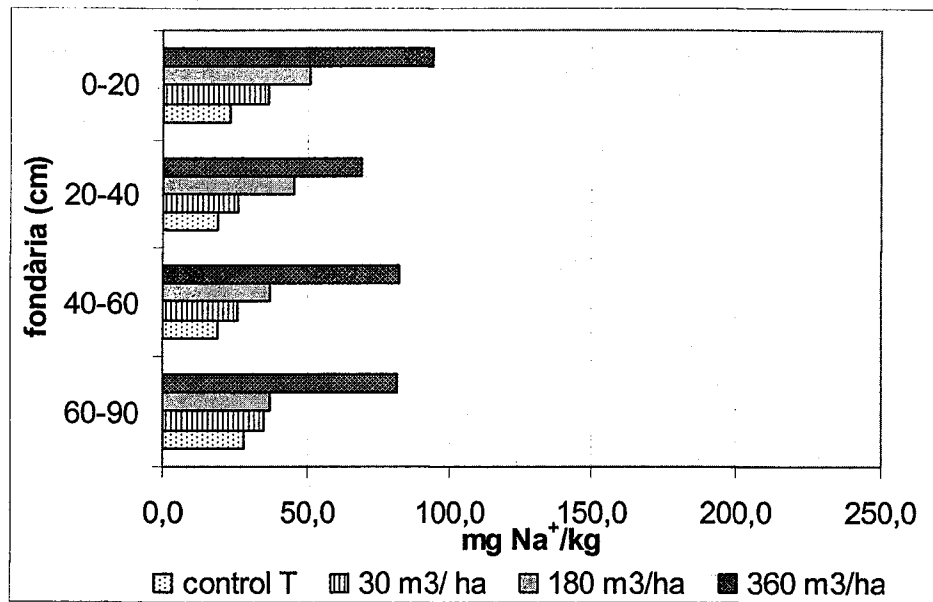


Figura 4.4.22. Representació gràfica dels valors mitjans de sodi assimilable dels sòls T (dalt) i M (baix)..

L'aportació d'oliassa al sòl també afecta les **formes nitrogenades** del sòl. En general, en augmentar la dosi, el contingut de nitrats del sòl disminueix (figura 4.4.23), fet que ja s'havia constatat en l'anàlisi dels lixiviats. Aquesta disminució pot ser atribuïda a fenòmens d'inhibició de la nitrificació, desnitrificació i/o immobilització per part dels microorganismes del sòl. Aquest efecte, és més evident en el sòl M, que alhora és el més porós i difícilment s'esdevindran condicions reductores on predominin els fenòmens de desnitrificació, per tant aquest fenomen probablement no sigui el més rellevant. De fet, la relació C/N del sòl M (12) també és més elevada que la del T (9), amb la qual cosa es pot afavorir la immobilització del nitrogen per l'augment de l'activitat biològica del sòl que pot ocasionar gran demanda de formes nitrogenades solubles. Malgrat que hi pugui haver hagut immobilització del nitrogen, l'oliassa també aporta nitrogen orgànic que és susceptible de ser mineralitzat i, per tant, s'incrementa el contingut de nitrat, amb la qual cosa es justificaria que algunes columnes del sòl T donin valors de nitrat molt diferents entre els duplicats. Aquests fenòmens relacionats amb la desaparició dels nitrats es comenten més a fons en altres experiments en condicions controlades de laboratori i de camp (apartats 4.5 i 4.6).

L'aportació reiterat d'oliassa provoca un increment de la concentració de **fenols**, tant **solubles** (figura 4.4.24) com extractats amb **hidròxid sòdic + pirofosfat sòdic** (figura 4.4.25) que depèn fortament de la dosi aplicada. En el cas del sòl T, l'augment de fenols és significatiu fins a una fondària de 60 cm per a les dosis de 180 i 360, mentre que l'M, per a la dosi de 360 ho és fins a una fondària de 90 cm. Tornant al sòl T, el percentatge de fenols solubles respecte als extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat per al control, dosi de 30, 180 i 360 és de 0,75; 1, 3,4 i 10,1% respectivament, mentre que pel sòl M són de 1,6, 2,6, 2,9 i 8%. Per tant, al augmentar la dosi d'oliassa, major és el percentatge de fenols presents a la fracció soluble del sòl. En l'apartat 4.1.3 també s'havia constatat que la fracció de fenols del sòl que més s'enriqueix amb l'aportació d'oliassa és la soluble, que alhora és la fracció més biodisponible i que pot tenir més repercussions ecològiques.

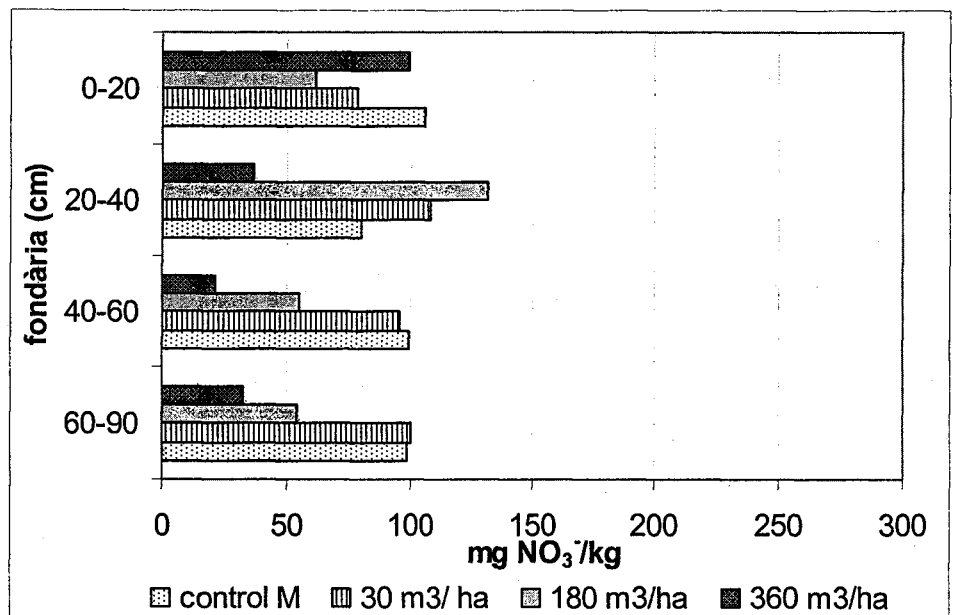
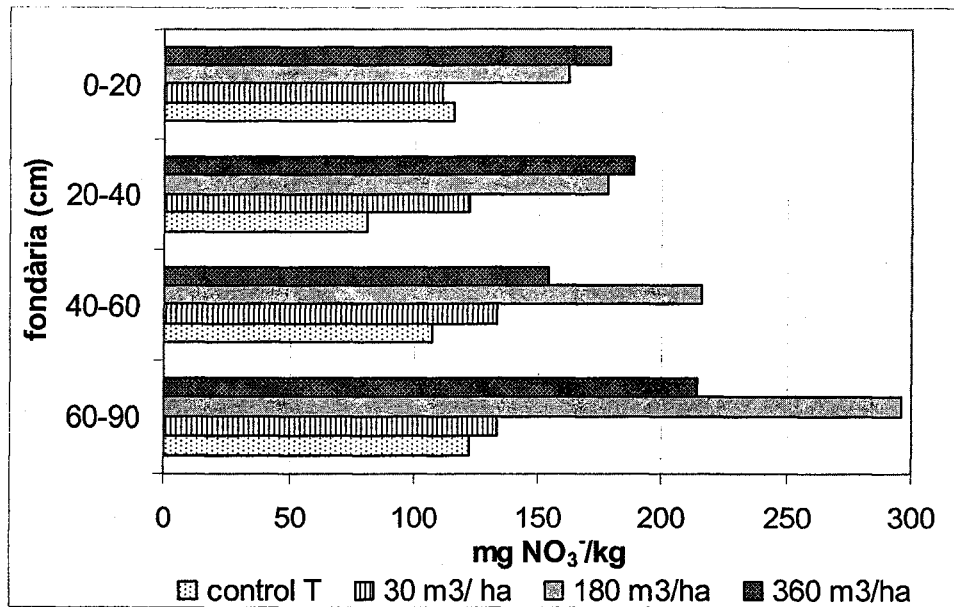


Figura 4.4.23. Representació gràfica dels valors mitjans de nitrats dels sòls T (dalt) i M (baix)..

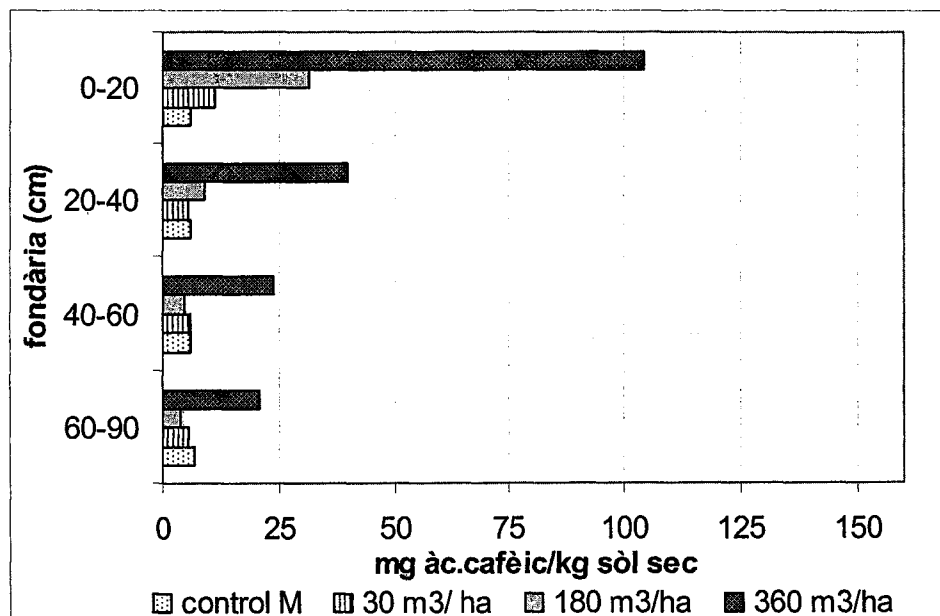
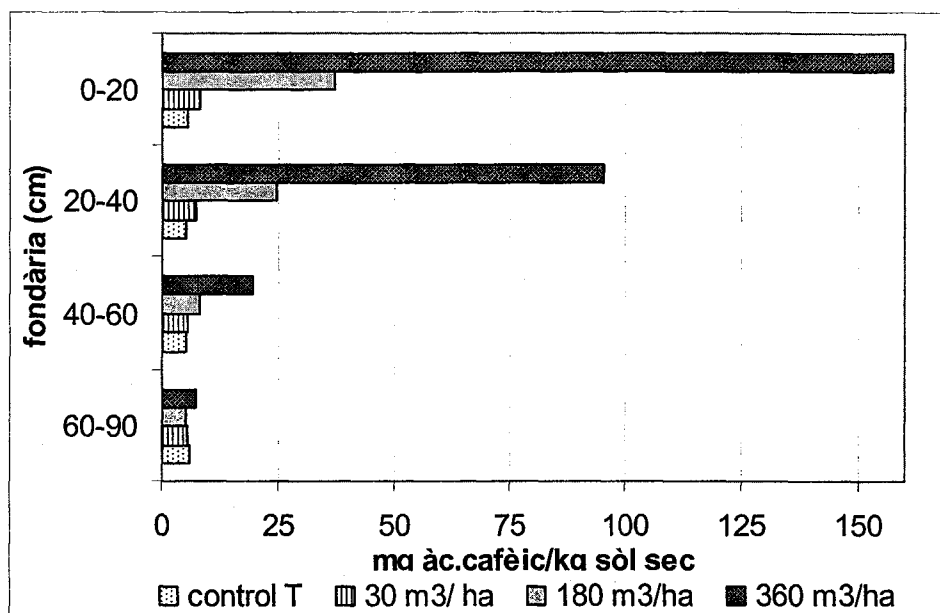


Figura 4.4.24. Representació gràfica dels valors mitjans de fenols solubles dels sòls T (dalt) i M (baix).

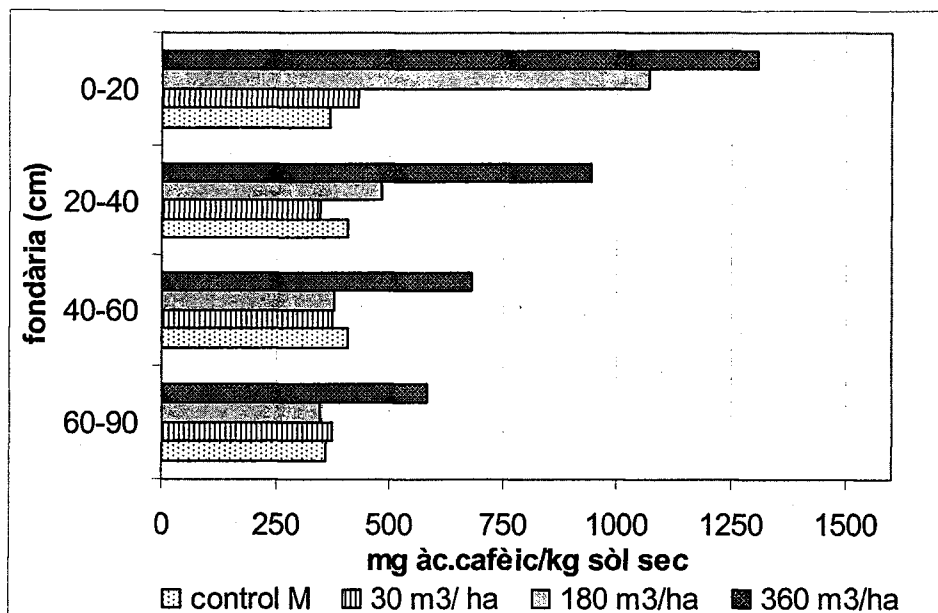
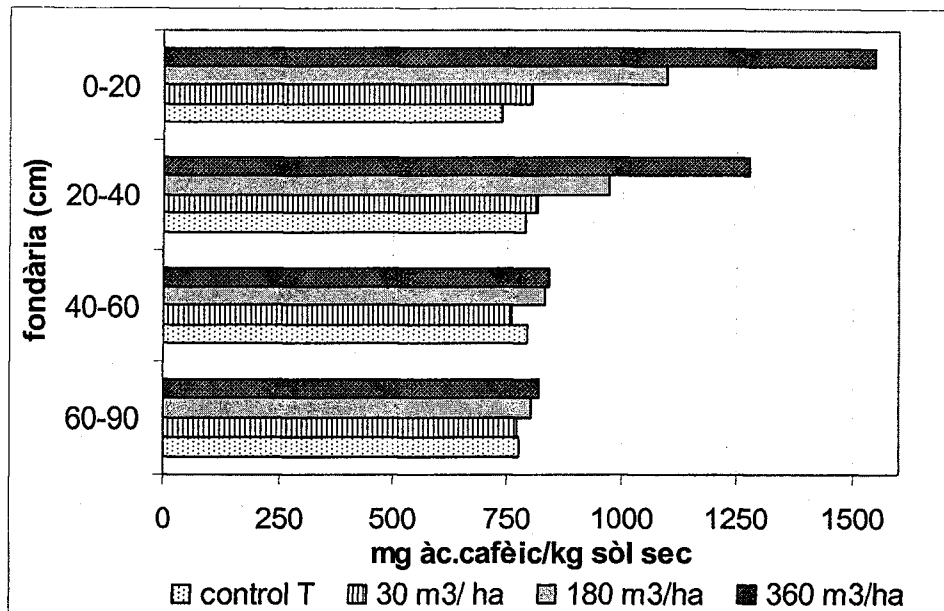


Figura 4.4.25. Representació gràfica dels valors mitjans de fenols extractats amb hidròxid sòdic 0,1M + pirofosfat sòdic 0,1M dels sòls T (dalt) i M (baix).

#### 4.4.2.4 Relació entre els diferents paràmetres analitzats

Amb la intenció de trobar alguna relació entre els paràmetres analitzats, es varen calcular els coeficients de correlació de Pearson, que es poden observar a la taula 4.4.52.

En general, s'observa per als dos sòls, que la **dosi d'oliassa aplicada** presenta correlació altament significativa i positiva amb el pH actual i potencial, conductivitat elèctrica, carboni oxidable, nitrogen (especialment en el sòl T), potassi, sodi, fenols solubles i els extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat. En canvi, el factor dosi presenta correlació altament significativa i negativa amb el calci i també amb els nitrats (sobretot en el sòl M) i no existeix correlació significativa entre la dosi d'oliassa i el fòsfor, el magnesi i els carbonats.

En relació als **cations assimilables**, s'observa una correlació altament significativa i negativa entre el potassi i el calci per ambdós sòls (entre -0,906 i -0,913) i en menor mesura entre el sodi i calci i, en el cas del sòl M, entre el potassi i magnesi. En canvi, entre el sodi i potassi existeix correlació positiva. Tot això apunta a que el calci i magnesi (aquest només en el sòl M) són desplaçats pel potassi i sodi aportats per l'oliassa. A més a més, el **pH** es correlaciona positivament amb el sodi i potassi, mentre que ho fa negativament amb el calci (aquest a més es correlaciona positivament amb la fondària). La mobilització de calci també pot haver estat causada per la neutralització de l'oliassa per part dels carbonats presents, fet que no es fa evident amb l'anàlisi del contingut de carbonats, i a més, el contingut de carbonats no disminueix significativament amb la dosi d'aportació.

Quant als **fenols**, s'observa que (tant els solubles com els extractats amb hidròxid sòdic + pirofosfat) presenten correlació altament significativa i positiva amb el carboni oxidable, el potassi i la conductivitat elèctrica, sobretot en el cas del sòl M i, especialment la fracció soluble (coeficient de correlació de 0,939). D'altra banda, els fenols presenten correlació negativa amb els nitrats (sobretot en el sòl M), junt amb el carboni i en menor mesura el nitrogen, fet relacionable amb la possible immobilització o desnitrificació de les formes solubles de nitrogen. El fet de que el fòsfor no presenti correlació positiva



significativa amb la dosi, pot ser atribuïble a que algunes formes de fòsfor soluble poden ser immobilitzades pels microorganismes del sòl en augmentar l'activitat biològica.

Els ions que es correlacionen positivament amb la conductivitat elèctrica són el sodi i el potassi, mentre que el calci i els nitrats ho fan negativament.

Taula 4.4.52. Coeficient de correlació lineal de Pearson entre els diferents paràmetres analitzats dels sòls T i M un cop desmuntades les columnes. Els símbols (\*\*) i (\*) indiquen correlació significativa al nivell 0,01 i 0,05 (bilateral) respectivament. N per cada cas, és de 32.

	Sòl	Dosi	Fond	pHa	pHp	CE <sub>25</sub>	Cox	N Kjeld	P	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
<b>pHa</b>	<b>T</b>	0,687**	-0,102	-	0,605**	0,616**	0,512**	0,584**	0,187	-0,744**	0,062	0,650**	0,709**
	<b>M</b>	0,728**	-0,334	-	0,844**	0,724**	0,538**	0,352**	0,540**	-0,537**	-0,148	0,610**	0,519**
<b>pHp</b>	<b>T</b>	0,619**	-0,192	0,605**	-	0,619**	0,686**	0,613**	0,307	-0,736**	-0,057	0,699**	0,500**
	<b>M</b>	0,639**	-0,425*	0,844**	-	0,775**	0,618**	0,428*	0,743**	-0,679**	-0,212	0,730**	0,600**
<b>CE<sub>25</sub></b>	<b>T</b>	0,853**	-0,245	0,616**	0,619**	-	0,700**	0,657**	0,320	-0,846**	0,007	0,849**	0,844**
	<b>M</b>	0,574**	-0,419*	0,724**	0,775**	-	0,778**	0,387*	0,761**	-0,849**	-0,454**	0,948**	0,905**
<b>Cox</b>	<b>T</b>	0,601**	-0,457**	0,512**	0,686**	0,700**	-	0,845**	0,808**	-0,777**	-0,136	0,894**	0,640**
	<b>M</b>	0,629**	-0,167	0,538**	0,618**	0,778**	-	0,426*	0,654**	-0,810**	-0,123	0,768**	0,704**
<b>N</b>	<b>T</b>	0,645**	-0,394*	0,584**	0,613**	0,657**	0,845**	-	0,607**	-0,747**	0,094	0,791**	0,607**
	<b>M</b>	0,396*	-0,325	0,352**	0,428*	0,387*	0,426*	-	0,596**	-0,672**	0,093	0,493**	0,344
<b>Kjeld.</b>	<b>T</b>	0,168	-0,546**	0,187	0,307	0,320	0,808**	0,607**	-	-0,401*	-0,290	0,618**	0,259
	<b>M</b>	0,334	-0,629**	0,540**	0,743**	0,761**	0,654**	0,596**	-	-0,839**	-0,417*	0,847**	0,737**
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>T</b>	-0,864**	0,241	-0,744*	-0,736**	-0,846**	-0,777**	-0,747**	-0,401	-	-0,080	-0,906**	-0,794**
	<b>M</b>	-0,570**	0,442*	-0,537**	-0,679**	-0,849**	-0,810**	-0,672**	-0,839**	-	0,279	-0,913**	-0,818**
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>T</b>	0,361*	0,482**	0,062	-0,057	0,007	-0,136	0,094	-0,290	-0,080	-	-0,152	0,296
	<b>M</b>	0,255	0,249	-0,148	-0,212	-0,454**	-0,123	0,093	-0,417*	0,279	-	-0,525**	-0,560**
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>T</b>	0,740**	-0,486**	0,650	0,699**	0,844**	0,894**	0,791**	0,618**	-0,906**	-0,152	-	0,758**
	<b>M</b>	0,462**	-0,449**	0,610**	0,730**	0,948**	0,768**	0,493**	0,847**	-0,913**	-0,525**	-	0,958**
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>T</b>	0,859**	-0,056	0,709**	0,500**	0,849**	0,640**	0,607**	0,259	-0,794**	0,296	0,758**	-
	<b>M</b>	0,377*	-0,326	0,519**	0,600**	0,905**	0,704**	0,344	0,737**	-0,818**	-0,560**	0,958**	-

(segueix de taula 4.4.52)

Sòl	Dosi	Fond	pHa	pHp	CE <sub>25</sub>	Cox	N Kjeld	P	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>T</b>	0,546**	-0,258	-0,162	-0,475**	-0,404*	-0,206	-0,419*	0,408*	0,524**	-0,582**	-0,308
	<b>M</b>	-0,049	-0,464**	-0,445*	-0,455**	-0,564**	-0,372*	-0,276	0,511*	-0,230	-0,391*	-0,327
<b>Fenol solub</b>	<b>T</b>	-0,408*	0,489**	0,540**	0,735**	0,855**	0,657**	0,651**	-0,674**	-0,275	0,803**	0,666**
	<b>M</b>	-0,385*	0,627**	0,672**	0,939**	0,801**	0,527**	0,736**	-0,914**	-0,343	0,956**	0,928**
<b>Fenol NaOH</b>	<b>T</b>	-0,439*	0,500**	0,601**	0,703**	0,885**	0,763**	0,715**	-0,699**	-0,191	0,793**	0,572**
	<b>M</b>	-0,456**	0,678**	0,818**	0,858**	0,833**	0,641**	0,852**	-0,947**	-0,203	0,868**	0,733**
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>T</b>	0,173	-0,287	-0,207	-0,059	-0,070	-0,119	-0,029	0,124	0,131	-0,161	-0,081
	<b>M</b>	-0,184	0,088	0,157	0,079	0,027	-0,018	0,093	-0,068	-0,273	0,132	0,156

Sòl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fenols aigua	Fenols NaOH:pp
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>T</b>	-0,441*	-0,422*
	<b>M</b>	-0,489**	-0,489**
<b>Fenol solub</b>	<b>T</b>	-	0,885**
	<b>M</b>	-	0,869**
<b>Fenol NaOH</b>	<b>T</b>	0,885**	-
	<b>M</b>	0,869**	-
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>T</b>	-0,123	-0,104
	<b>M</b>	0,083	0,026

#### 4.4.3. Consideracions sobre l'experiment de simulació en columnes lisimètriques

L'experiment de simulació en columnes lisimètriques efectuat, ha permès estudiar els canvis que han sofert algunes de les característiques de dos sòls (amb propietats diferents) i l'evolució d'alguns paràmetres de les aigües d'infiltració, en aplicar de forma reiterada (8 aplicacions) diferents dosis d'oliassa (30, 180 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>), que poden ser emprades amb finalitat agronòmica. Aquest tipus d'assaigs són molt útils per a estudiar el moviment dels contaminants a la matriu sòl i eventualment a les aigües subterrànies. Actualment el seu ús s'està estenent molt i fins i tot s'estan començant a estandarditzar-ne les condicions (OECD, 2002). Els canvis observats s'han valorat des del punt de vista agrològic i ambiental, i són:

L'aportació reiterada d'oliassa, efluent que es caracteritza per l'elevada acidesa, salinitat i càrrega orgànica, no provoca canvis de **pH en els lixiviats** del sòl T, ja que es tracta d'un sòl calcari amb elevada capacitat de neutralització. En canvi, els lixiviats del sòl M (sòl granític amb baixa capacitat de neutralització) tendeixen a acidificar-se amb l'aportació continuat d'oliassa.

En canvi el **pH dels sòls** augmenta significativament en augmentar la dosi d'oliassa, sobretot a dosis de 180 i 360. Aquesta pujada del pH va relacionada amb un augment del contingut de Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup> assimilables en els sòls. Elements que han estat aportats per l'oliassa i que provoquen el desplaçament del calci i magnesi dels carbonats (en el cas del sòl calcari) i dels bicarbonats (en el cas del sòl granític) amb la consegüent formació de carbonat i bicarbonat sòdic i potàssic respectivament, d'hidròlisi més bàsica i per tant, afavoreixen l'augment de pH esmentat.

Pel que fa al **potassi assimilable** (catió més abundant de les oliasses), la concentració augmenta significativament en els dos sòls (sobretot superficialment) i per a totes les dosis assajades. Per tant, l'oliassa es comporta com un bon fertilitzant potàssic. En el sòl T, el potassi queda adsorbit reversiblement als carbonats presents i al complex de canvi i per a la dosi de 360 tot el gruix de sòl queda enriquit d'aquest element. En el sòl M, en

canvi, el potassi queda retingut de forma més irreversible per fixació a les argiles tipus 2:1 (ilites i vermiculites), quedant per tant, enriquit únicament a nivell superficial. L'aportació massiu de potassi com a conseqüència de l'aplicació d'oliassa, afavoreix la mobilització de  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  que s'acumulen en profunditat i en part es perden per les aigües d'infiltració, sobretot en el sòl M. El sodi i potassi aportats per l'oliassa queden, per tant, retinguts en el sòl i no es detecten pèrdues significatives per lixiviació respecte als sòls control.

L'elevada **salinitat** de l'oliassa es deixa notar en els lixiviats dels dos sòls quan s'apliquen dosis de 180 i 360 de forma reiterada. Aquests dos sòls presenten poca capacitat de retenir les sals aportades per l'oliassa, ja sigui per contenir baixa CIC (sòl M) o per presentar el complex de canvi saturat (sòl T), i per tant, es perden a través de les aigües d'infiltració, sent les formes aniòniques les principals responsables de la càrrega iònica dels lixiviats.

En referència al còmput de sals solubles en els sòls, a la dosi de 30 la salinitat es veu lleugerament incrementada, en canvi l'increment és fort per a les dosis de 180 i 360, sobretot (en valors absoluts) en el sòl T, ja que presenta menor permeabilitat. Per tant, la salinitat de les oliasses pot ser un factor limitant a tenir en compte en sòls que presenten capacitat de drenatge reduïda o situats en indrets amb baixa pluviometria.

L'aportació reiterat d'oliassa provoca augments notables del contingut de **matèria orgànica** dels sòls, sobretot a dosis de 180 i 360. L'augment del contingut orgànic és més evident en el sòl T (fins i tot a la dosi de 30 presenta augments significatius) com a conseqüència de la menor permeabilitat i al major contingut en  $\text{Ca}^{2+}$  que afavoreix l'estabilització d'aquesta.

El contingut de **nitrogen** del sòl també s'incrementa en augmentar la dosi d'oliassa, però en menor mesura que el carboni, el que fa que la **relació C/N** dels sòls pugi, sobretot en el sòl M. D'una banda, aquesta modificació de la C/N junt amb l'estimulació de l'activitat biològica dels sòls pot provocar la immobilització del nitrogen del sòl (efecte més marcat en el sòl M), amb la qual cosa pot generar deficiències de nitrogen al vegetal. D'altra banda, es minimitza el risc de contaminació d'aigües subterrànies per nitrats. Aquest

efecte, tot i que s'observa per a totes les dosis d'oliassa, és molt més marcat a partir de la dosi de 180.

Les oliasses també aporten quantitats gens despreciables de **fòsfor**. Aquest queda retingut en el sòl a nivell superficial, sobretot en el sòl T, ja que precipita amb el calci present al sòl. També queda retingut, en menor mesura, al sòl M per adsorció als òxids de ferro i argiles, de manera que, en general, s'han detectat pocs fosfats a les aigües d'infiltració, excepte en els lixiviats del sòl M adobat amb dosis de 360 que presenten fosfats a partir de la 2a aportació d'oliassa.

Tenint en compte el contingut de nitrats i fosfats dels lixiviats, es pot considerar que l'aportació d'oliassa a dosis compreses entre 30 i 360 no suposa en general, un risc massa elevat d'**eutrofització** d'aigües.

Tant el sòl T com l'M tenen capacitat de retenir o bloquejar la **càrrega orgànica** aportada per l'oliassa a la dosi de 30, però a dosis reiterades de 180 i 360 aquesta capacitat de retenció es veu superada i les aigües d'infiltració presenten DQO elevades, sobretot en el sòl M (que ja en la primera aplicació d'oliassa els valors de DQO són força elevats), ja que conté menys matèria orgànica, textura grollera i poc calci, amb la qual cosa suposa un risc de contaminació d'aigües subterrànies.

Part de la càrrega orgànica de les oliasses està formada per **compostos fenòlics**. En general, en augmentar la dosi d'aportació també ho fa el contingut de fenols tant solubles com adsorbits al sòl, quan les dosis d'aportació són de 180 i 360. Convé destacar que en aportar dosis d'oliassa de 180 i 360 de forma reiterada, malgrat que la columna de sòl no s'arriba a saturar de fenols, se'n detecten als lixiviats (sobretot en el sòl M), per tant, la capacitat de retenció d'aquests compostos no és massa elevada ni tan sols amb 90 cm de columna de sòl. Aquests fets són atribuïbles a l'elevada solubilitat dels fenols (Kow baixa) i a la moderada capacitat de retenció d'aquests sòls (veure apartat 4.1.3.2) i, per tant, existeix risc de contaminació d'aigües subterrànies per compostos fenòlics quan s'aplica una sola dosi d'aportació d'oliassa de 180 o 360 al sòl M i en reiterades dosis d'aportació per al sòl T.

Amb la finalitat d'establir quina és la dinàmica dels fenols en el sòl, s'ha efectuat un balanç aproximat tenint en compte la quantitat de fenols aportada per l'oliassa al llarg dels 8 cicles, la quantitat lixiviada i la retinguda al sòl. La diferència entre la quantitat total aportada menys la lixiviada i la extractada amb hidròxid sòdic + pirofosfat, correspon a una fracció residual que conceptualment és a la fracció de fenols adsorbida de forma irreversible més la fracció que s'hagi pogut degradar. Tenint en compte que l'extractant emprat (hidròxid sòdic + pirofosfat) no extreu la totalitat dels fenols adsorbits, es pot estimar, en base als percentatges de recuperació de fenols experimentats prèviament (Apartat 4.2) sobre sòls contaminats al laboratori, els fenols adsorbits de forma més irreversible. La diferència entre els fenols aportats i el total d'adsorbits, més els lixiviats, serà la quantitat que potencialment s'ha degradat.

A la taula 4.4.53 pot observar-se que la fracció de fenols lixiviada, és a dir susceptible de migrar cap a les aigües d'infiltració depèn fonamentalment del tipus de sòl i la dosi d'aport. Les característiques del sòl T (naturalesa calcària, textura fina i major contingut en matèria orgànica) li confereixen major capacitat de retenció i, per tant, el percentatge de fenols lixiviats és molt reduït, entre un 0,1 i un 0,3 % per les diferents dosis. En canvi, el sòl M (de textura grollera, sense carbonats i amb menys matèria orgànica) ha permès que s'arribin a lixiviar fins a un 7% dels fenols aportats en el cas de la dosi major. Aquest fet indica que probablement la capacitat d'adsorció d'aquest sòl s'ha vist superada pels 8 cicles d'aportació d'oliassa. La fracció de fenols total retinguda, que oscil·la entre el 15 i el 40% també s'incrementa en augmentar la dosi d'aport. En general, el sòl T presenta percentatges de retenció de fenols superiors als del sòl M a dosi d'aportació d'oliassa baixa gràcies a les propietats abans esmentades. A dosis més altes mostra una capacitat de retenció similar. Cal indicar, però, que el sòl T reté els fenols en un gruix de sòl de 40 cm, mentre que pel sòl M en calen 90 per a retenir-ne una quantitat similar.

Finalment el darrer destí que poden patir els fenols aportats a les columnes de sòl, és la degradació. Tot i que s'ha calculat per diferència, resulta ser el fenomen que major rellevància pot tenir en la dinàmica dels fenols d'oliassa al sòl.

Taula 4.4.53. Aproximació a la dinàmica dels fenols de l'oliassa al sòl al llarg dels 8 cicles d'aport.

Sòl Dosi (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> )	T			M		
	30	180	360	30	180	360
% lixiviat	0,1	0,1	0,3	0,3	0,6	7,0
% adsorbit (extractable)	15,0	19,7	21,7	10,0	21,0	26,6
% adsorbit (no extractable)	12,6	16,6	18,3	5,7	12,0	15,3
% total adsorbit	27,6	36,6	40,0	15,7	33,0	41,9
% potencialment degradat	72,3	63,6	59,7	84,0	66,4	51,1

El percentatge de fenols degradats s'estima que oscil·la entre el 51 i el 84% i és dosi dependent. A menor dosi d'aportació d'oliassa, s'obtenen percentatges de degradació majors i en general s'obtenen millors rendiments en el sòl M excepte per la dosi superior, probablement perquè és un sòl més porós i permet que es difongui l'oxigen més fàcilment. El fet que a la dosi màxima el sòl M presenti valors de degradació inferiors als del sòl T, s'explica en base a que es pot haver superat la capacitat de retenció, i el fenols es perden per rentat abans de poder ser degradats.

En aquest experiment s'ha comprovat també que els lixiviats procedents tant del sòl M com del T a dosis d'aportació reiterada de 180 i 360 poden esdevenir **fitotòxics**. La fitotoxicitat observada s'atribueix tant a la càrrega mineral (sals solubles) com a l'orgànica (DQO i fenols), sent la darrera la que sembla que influeix més en la inhibició de la germinació.

Donat que els experiments en lisímetres estan indicats per a estudis de mobilitat i no per a estudis de degradació, i en canvi, aquesta sembla que pugui ser un dels factors més importants de la dinàmica dels fenols de l'oliassa al sòl, s'ha estudiat més a fons la possible biodegradabilitat dels fenols de l'oliassa al sòl (apartat 4.5).



## 4.5. ASSAJOS DE RESPIROMETRIA I DE BIODEGRADACIÓ DELS FENOLS DE L'OLIASSA EN SÒLS

Tenint en compte els resultats obtinguts en l'assaig en columnes lisimètriques en l'aproximació a la dinàmica dels fenols al sòl, en els quals s'intuïa que la degradació dels fenols pot ser un factor molt important a tenir en compte. S'han realitzat un sèrie d'assajos d'incubació, en condicions controlades de laboratori, per estudiar els efectes de l'aplicació d'oliassa al sòl sobre l'activitat biològica d'aquest (respirometria) i per comprovar si els compostos fenòlics aportats per l'oliassa són susceptibles de ser degradats pels microorganismes del sòl. Així mateix, s'ha establert quines són les condicions més adequades per a la bioremediació de sòls contaminats de forma massiva per oliassa.

Els sòls utilitzats en aquests experiments han estat el **T** i **M**, utilitzats en els apartats anteriors i a més a més en alguns assajos s'ha afegit un sòl forestal (amb la referència **G**) amb major activitat biològica, per a comprovar quina influència té l'activitat biològica del sòl en la biodegradació dels fenols de l'oliassa. Finalment, també s'ha usat el sòl T contaminat al laboratori ( $1.500 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) amb oliassa (**Tcont**) per a les proves de sanejament per via biològica de sòls.

### 4.5.1. Assajos previs

En primer lloc s'han efectuat una sèrie d'assajos previs (taula 4.5.1) per comprovar si la presència de fenols i/o l'aportació d'oliassa al sòl estimula o inhibeix l'activitat biològica d'aquest. En el primer cas s'ha emprat fenol reactiu com a representant dels possibles fenols que pugui contenir l'oliassa i s'ha comparat la resposta amb la corresponent aportació de glucosa. En el segon cas, s'ha aplicat oliassa (estèril i no) a diferents dosis i mostres de sòls.

Taula 4.5.1. Assajos previs realitzats.

Assajos previs	Sòl	Aportació	Valoració	Equipament
Proves amb fenol i glucosa	T	Fenol reactiu, glucosa i glucosa + fenol	O <sub>2</sub> consumit	Respiròmetre electrolític
Proves amb oliassa	T i G	Oliassa i oliassa estèril	CO <sub>2</sub> després	Respiròmetre tradicional

#### 4.5.1.1. Assaig amb fenol i glucosa

En primer lloc es volia comprovar si els fenols en general i més concretament els de l'oliassa inhibeixen l'activitat biològica del sòl, donat que els compostos fenòlics presenten característiques antimicrobianes (Martínez et al, 1986). Com que les oliasses contenen nombrosos tipus de fenols (encara que d'origen natural), s'ha escollit el fenol reactiu químic com a semblant als possibles fenols presents en l'oliassa. A més, aquest s'empra usualment com a desinfectant i per tant és susceptible d'inhibir l'activitat biològica del sòl. També s'ha emprat glucosa com a molècula model de fàcil assimilació que pot ser emprada com a font de carboni per la majoria de microorganismes (Stotzky i Norman, 1961) per poder comparar l'efecte sobre l'activitat biològica del sòl amb ambdós substrats. Per a la realització d'aquest experiment (taula 4.5.2) s'ha incubat el sòl T en condicions controlades de laboratori amb diferents dosis de fenol: 50, 100, 250 i 500 mg kg<sup>-1</sup>, glucosa a una dosi de 500 mg kg<sup>-1</sup> i una mescla de 250 mg kg<sup>-1</sup> de fenol i 500 mg kg<sup>-1</sup> de glucosa (pensant en aportar una quantitat de carboni equivalent).

Taula 4.5.2. Condicions i mostres emprades en l'experiment previ d'incubació de mostres de sòl amb fenol i glucosa. CC. Capacitat de camp.

Ref.	Humitat	Temp.	Temps	Aportació (mg kg <sup>-1</sup> )
T	50% CC	30°C	19 dies	-
T <sub>50f</sub>	50% CC	30°C	19 dies	50 fenol
T <sub>100f</sub>	50% CC	30°C	19 dies	100 fenol
T <sub>250f</sub>	50% CC	30°C	19 dies	250 fenol
T <sub>500f</sub>	50% CC	30°C	19 dies	500 fenol
T <sub>500g</sub>	50% CC	30°C	19 dies	500 glucosa
T <sub>250f+500g</sub>	50% CC	30°C	19 dies	250 fenol + 500 glucosa

A la taula 4.5.3 i a la figura 4.5.1 pot observar-se com tant el sòl control (T), com el sòls amb aportacions de 50 i 100 mg kg<sup>-1</sup> de fenol (T<sub>50f</sub> i T<sub>100f</sub>) presenten valors de consum d'oxigen molt similars entre si. En canvi a majors dosis d'aportació de fenol (T<sub>250f</sub> i T<sub>500f</sub>) el consum d'oxigen s'incrementa un 15% per a la dosi de 250 mg kg<sup>-1</sup> i un 55% per la dosi de 500 mg kg<sup>-1</sup>, respecte al sòl control.

Aquests resultats indiquen que l'aportació de fenol a les dosis assajades no només no inhibeix el consum d'oxigen global del sòl, sinó que a més a més l'estimula.

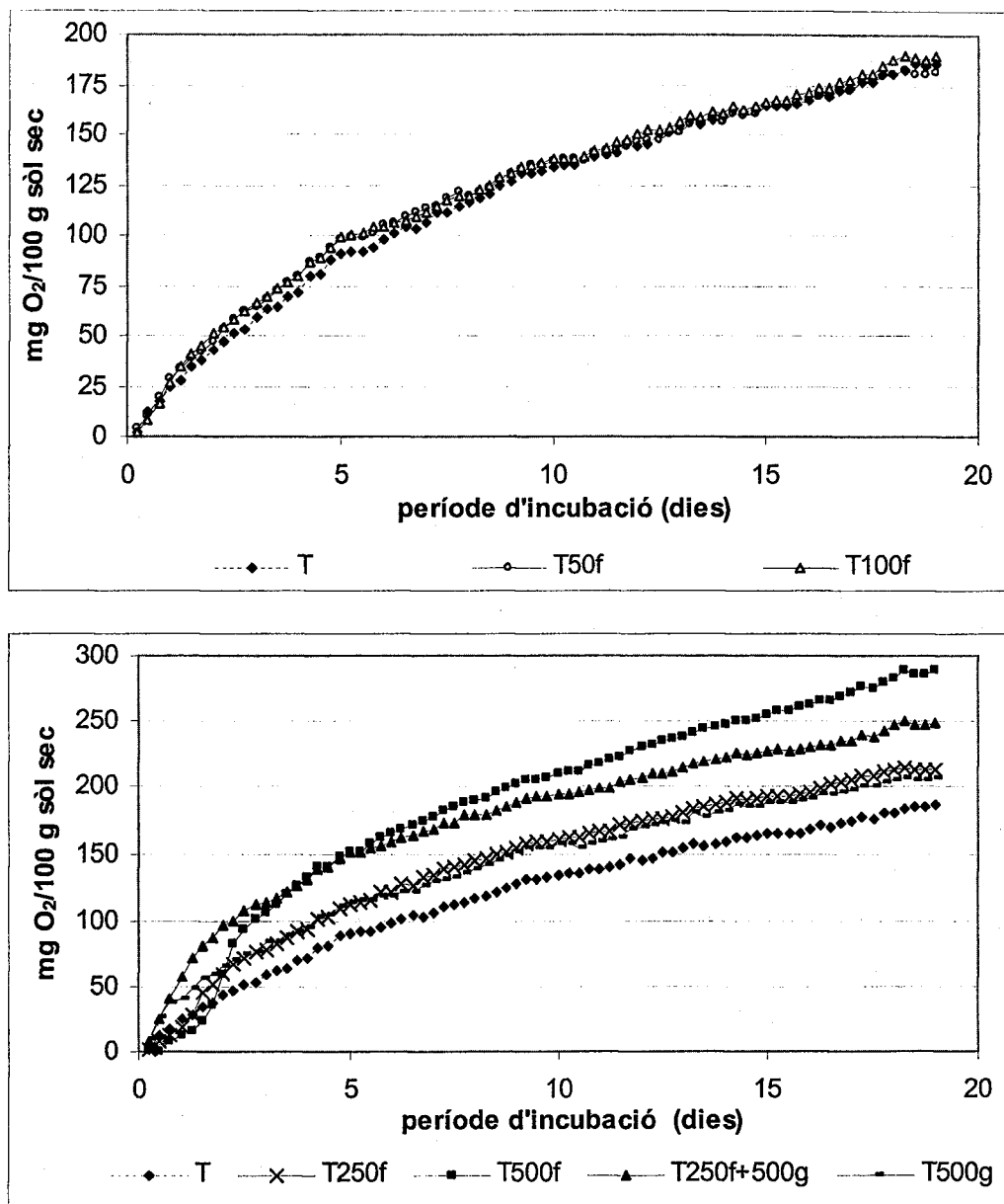
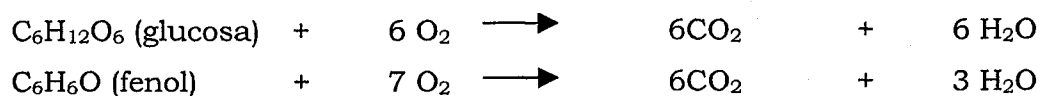


Figura 4.5.1. Representacions gràfiques del consum d'oxigen acumulat corresponent al sòl T control i amb diferents aportacions de fenol i glucosa.

Taula 4.5.3. Valor final d'oxigen consumit durant la incubació, i percentatge de variació respecte el sòl control.

Mostra	Consum total d'O <sub>2</sub> per 100 g sòl	% variació respecte al sòl control
T	186,0	0
T <sub>50f</sub>	181,5	-2,4
T <sub>100f</sub>	189,9	+2,1
T <sub>250f</sub>	213,5	+14,8
T <sub>500f</sub>	288,4	+55,1
T <sub>500g</sub>	206,6	+11,1
T <sub>250f+500g</sub>	248,4	+33,6

Un altre fet observable és que quan s'aporta per separat glucosa i fenol al sòl, el consum d'oxigen és més elevat en el cas de la mostra incubada amb fenol, per a igual dosi d'aportació ( $T_{500f}$  i  $T_{500g}$ ). Aquest fet és justificable tenint en compte la reacció d'oxidació d'aquestes dues substàncies fins a la mineralització total:



Per a la oxidació d'una molècula de glucosa fins a la producció de  $\text{CO}_2$  són necessàries 6 molècules d' $\text{O}_2$ , mentre que per a oxidar el fenol en calen 7. Per tant la quantitat mínima d'oxigen necessària per a mineralitzar la totalitat dels  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  de fenol i glucosa aportats és de 119,16 i 53,18 mg d'oxigen respectivament. La mostra incubada amb la màxima dosi de fenol consumeix 102,4 mg d'oxigen més que el sòl control, mentre que la mostra amb glucosa només difereix respecte el control en 20,6 mg d'oxigen.

La mostra de sòl incubada amb fenol ( $250 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i glucosa ( $500 \text{ mg kg}^{-1}$ ), presenta consums d'oxigen similars a la suma de les mostres amb fenol i glucosa per separat, fet que indica que el fenols no inhibeixen la respiració del sòl i que els microorganismes d'aquest utilitzen indiferentment com a font d'energia tant a la glucosa com el fenol.

D'aquest experiment previ es pot concloure que el fenol reactiu no inhibeix la respiració global del sòl, sinó que tot al contrari i per tant el fenol aportat (a les dosis assajades) pot ser emprat com a font d'energia per alguns microorganismes del sòl. Segons els estudis de Agteren et al. (1994) el fenol pot ser mineralitzat per microorganismes tant en condicions aeròbies com anaeròbies. Això indica que substàncies afins al fenol, com podrien ser els compostos fenòlics de l'oliassa, és probable que siguin potencialment biodegradables en la matriu sòl, si les condicions són adequades.

#### 4.5.1.2. Experiments amb oliassa

En aquest assaig es pretén conèixer quin efecte té l'aportació d'oliassa sobre l'activitat respiratòria del sòl i l'efecte dels microorganismes aportats per l'oliassa.

Com ja s'ha comentat, en l'apartat 1.1.2 de la introducció, les oliasses contenen compostos amb propietats antibacterianes i fungicides (fenols, àcids grassos etc.) que poden inhibir el desenvolupament dels microorganismes del sòl quan són incorporades a aquest. D'altra banda s'ha descrit (Ramos-Cormenzana, 1986) que les oliasses contenen unes  $10^5$  unitats formadores de colònies per mil·lilitre, que en ser introduïdes al sòl, es podrien comportar com a un inòcul de microorganismes resistents als compostos tòxics d'aquesta. En el present assaig (taula 4.5.4) s'han emprat el sòl T i a més el sòl G donat que presenten propietats biològiques molt diferents. A ambdós sòls se'ls ha aplicat dues dosis diferents d'oliassa OT (oliassa que prové d'un molí de premses tradicional) esterilitzada i sense esterilitzar per estudiar si aquesta es comporta, o no, com a un inòcul de microorganismes. En aquest cas, donat que la incubació s'ha efectuat a llarg termini ( $> 2$  mesos), s'ha utilitzat un respiròmetre tradicional mesurant el  $\text{CO}_2$  després.

Taula 4.5.4. Condicions i mostres emprades en l'experiment previ amb oliassa esterilitzada i sense esterilitzar. CC: capacitat de camp.

Ref.	Sòl	Humitat	Temp.	Temps	Aportació
T <sub>ctrol</sub>	T	50% CC	30°C	86 dies	-
T <sub>30</sub>	T	50% CC	30°C	86 dies	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT
T <sub>30st</sub>	T	50% CC	30°C	86 dies	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT estèril
T <sub>180</sub>	T	50% CC	30°C	86 dies	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT
T <sub>180st</sub>	T	50% CC	30°C	86 dies	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT estèril
G <sub>ctrol</sub>	G	50% CC	30°C	86 dies	-
G <sub>30</sub>	G	50% CC	30°C	86 dies	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT
G <sub>30st</sub>	G	50% CC	30°C	86 dies	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT estèril
G <sub>180</sub>	G	50% CC	30°C	86 dies	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT
G <sub>180st</sub>	G	50% CC	30°C	86 dies	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa OT estèril

A les figures 4.5.2 i 4.5.3 es mostren les corbes de respiració acumulada dels sòls T i G amb i sense aportació d'oliassa. Pot observar-se com el sòl G (control) presenta quasi bé 10 vegades més de volum de  $\text{CO}_2$  emès que no pas el T (control), fet atribuïble a les característiques de cada sòl (especialment

quantitat de matèria orgànica i nutrients) que en determinen la quantitat de biomassa present. En ambdós sòls l'aportació d'oliassa (sense esterilitzar) desencadena un increment de l'activitat respiratòria global del sòl, això indica que l'aportació de matèria orgànica i d'altres nutrients per part de l'oliassa té més influència sobre l'activitat respiratòria que no pas la possible activitat antimicrobiana d'alguns compostos d'aquesta.

En el cas del sòl T (taula 4.5.5) el CO<sub>2</sub> després per la dosi d'aportació de 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> és cinc vegades superior al de la dosi de 30 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, l'increment del CO<sub>2</sub> emès respecte al sòl control per a la dosi de 30 és d'un 70%, mentre que per a la dosi de 180 és d'un 418%. Per tant, l'augment d'activitat respiratòria és proporcional a la dosi d'oliassa aportada.

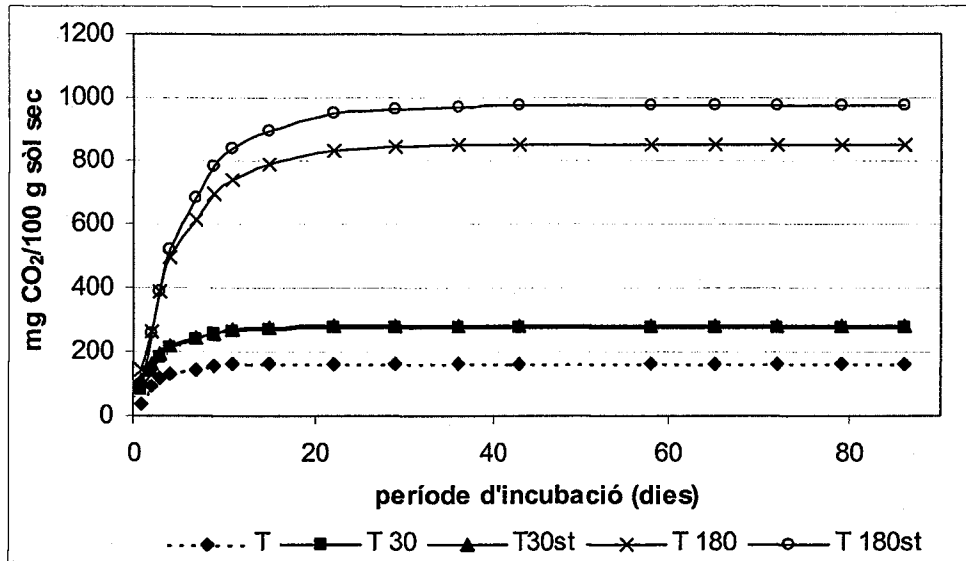


Figura 4.5.2. Representació gràfica del consum de CO<sub>2</sub> acumulat corresponent al sòl control T i amb diferents dosis d'aportacions d'oliassa estèril i no estèril.

Taula 4.5.5. Valor final de CO<sub>2</sub> consumit durant la incubació i variació percentual de l'emissió de CO<sub>2</sub> respecte al sòl control T..

Mostra	mg CO <sub>2</sub> emès per 100 g sòl	% variació respecte al sòl control
T	163,9 ± 32,3	-
T <sub>30</sub>	278,1 ± 9,7	+69,7
T <sub>30st</sub>	279,6 ± 15,1	+70,6
T <sub>180</sub>	850,1 ± 50,3	+418,7
T <sub>180st</sub>	975,2 ± 43,7	+495,0

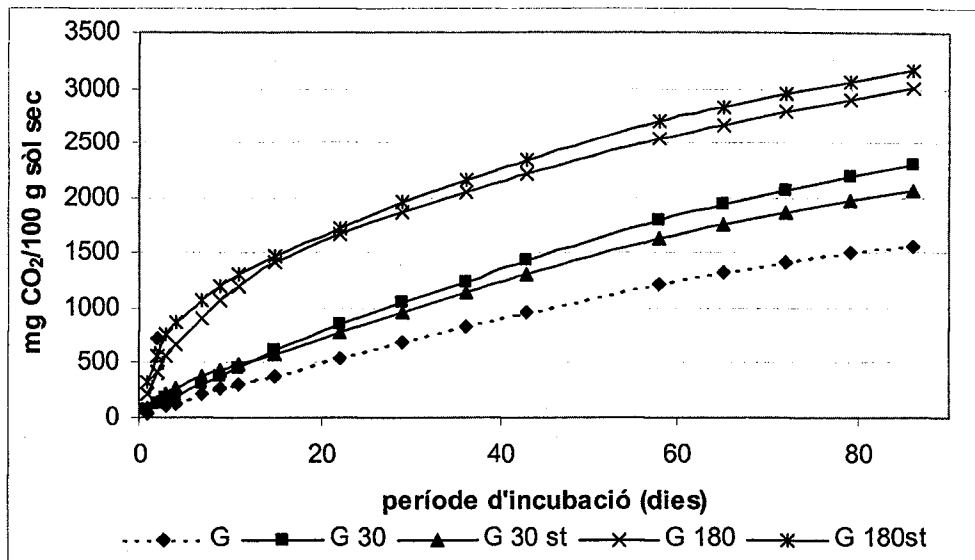


Figura 4.5.3. Representació gràfica del consum de CO<sub>2</sub> acumulat corresponent al sòl control G i amb diferents dosis d'aportacions d'oliassa estèril i no estèril.

El sòl G (taula 4.5.6) presenta a les dosis d'aportació d'oliassa assajades, volums de CO<sub>2</sub> acumulat molt superiors, en valor absolut, comparats amb els del sòl T. En canvi, els increments de CO<sub>2</sub> emesos respecte el sòl control són força inferiors. Un 47% per a la dosi de 30 i un 93% per a la dosi de 180. Els augments relatius de l'activitat respiratòria són més importants en el sòl T.

Taula 4.5.6. Valor final de CO<sub>2</sub> consumit durant la incubació i variació percentual de l'emissió de CO<sub>2</sub> respecte al sòl control G.

Mostra	mg CO <sub>2</sub> emès per 100 g sòl	% variació respecte al sòl control
G	1565,9 ± 347,3	-
G <sub>30</sub>	2309,2 ± 187,3	+47,5
G <sub>30st</sub>	2061,8 ± 196,8	+31,7
G <sub>180</sub>	3014,8 ± 32,2	+92,5
G <sub>180st</sub>	3170,2 ± 94,6	+102,5

Aquests augments es poden explicar en general, per l'aportació de nutrients orgànics i inorgànics per part de l'oliassa, i aquest efecte es més evident en aquell sòl que és més deficitari en aquests components, com és el sòl T. Per tant, l'efecte de l'aportació d'oliassa sobre l'activitat respiratòria del sòl és semblant i dependent de l'activitat biològica del propi sòl, sent superior en sòls més deficitaris en nutrients. Un comportament similar ha estat constatat en un estudi de Martí (1998), en el qual utilitza assajos de respirometria com a

test ecotoxicològic, i conclou que l'ús de sòls de baixa activitat biològica permet observar millor l'efecte dels residus sobre les propietats biològiques del sòl.

En relació a l'aportació d'oliassa prèviament esterilitzada s'observa que també s'incrementa la quantitat de CO<sub>2</sub> després respecte al sòl control en ambdós sòls. En general, pot observar-se també, com l'activitat respiratòria de les mescles amb oliassa estèril és lleugerament superior a la de les mateixes mescles amb oliassa no esterilitzada per a una mateixa dosi (excepte per a la mostra G<sub>30st</sub>). Aquest lleuger increment és pot explicar en base a que en esterilitzar l'oliassa, els microorganismes morts en el procés d'esterilització són matèria orgànica fàcilment descomposable per a la microflora autòctona del sòl, fet que provoca un increment de l'activitat respiratòria d'aquesta. Aquests fets indiquen que els microorganismes de l'oliassa quan són incorporats al sòl no són els responsables de l'estimulació de l'activitat biològica d'aquest, ja que molt probablement el sòl els hi és un medi hostil on les condicions no són adequades i a més, és un medi on hi ha nombrosos predadors (Alexander, 1981) que es troben perfectament adaptats a les condicions del sòl. Per tant, en aquest cas l'oliassa no es comporta com un inòcul de microorganismes en ser aplicada al sòl.

#### **4.5.2. Degradació dels fenols de l'oliassa**

S'ha comprovat, en els assajos previs, que l'activitat respiratòria dels microorganismes del sòl no és inhibida ni per l'addició de fenol ni per la d'oliassa i, també que la càrrega microbiana d'aquesta no afecta a l'activitat respiratòria global del sòl. En base a aquests resultats s'ha procedit a realitzar una sèrie d'experiments aplicant diferents dosis d'oliassa a diferents sòls per esbrinar si els compostos fenòlics són degradats en aquest medi, com influeix l'activitat biològica, la seva cinètica i quines són les condicions més adequades per a sanejar sòls contaminats per oliassa.

Aquests experiments s'han dut a terme emprant un respiròmetre electrolític, excepte en el cas de les incubacions de més llarga durada (6 mesos) ja que no s'efectuen en cap dispositiu respiromètric, senzillament es controlen les



condicions ambientals. S'ha obviat l'ús del respiròmetre tradicional ja que l'acidesa d'alguns residus (com les oliasses) pot reaccionar amb els carbonats presents al sòl i sobrevalorar el CO<sub>2</sub> després per la mostra (Martí et al., 1998). A la taula 4.5.7 s'indiquen les mostres, equipament, paràmetres analitzats i temps emprat en cada experiment.

Taula 4.5.7. Experiments respiromètrics realitzats. RE: respiròmetre electrolític. SE: sense respiròmetre.

Assaig	Sòl	Mescles	Valoració	Equip	Temps
1	T,M,G	Sòl + oliassa Sòl + oliassa estèrils	O <sub>2</sub> consumit Fenol desaparegut	RE.	15 dies
2	T,M,G	Sòl + oliassa a dosis de 30, 180 i 360 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> consumit Fenol desaparegut Nitrats (15 dies)	RE  SE	15 dies i 180 dies
4	T	Sòl + oliassa a dosis de 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> amb aportació de nitrogen	O <sub>2</sub> consumit Fenol desaparegut	RE.	15 dies
5	Tcont	Sòl + N, P, humitat i temperatura variables	O <sub>2</sub> consumit Fenol desaparegut	RE	15 i 60 dies

#### 4.5.2.1 Influència de l'activitat biològica

Aquest experiment s'ha dissenyat per a esbrinar si en aplicar oliassa al sòl els fenols desapareixen i si l'activitat biològica del sòl afecta o no a la desaparició dels fenols. En cas afirmatiu es demostraria que els fenols aportats per l'oliassa són biodegradats o incorporats a la matèria orgànica pels microorganismes del sòl i caldria buscar les condicions òptimes per a realitzar-la.

Per a la realització de l'assaig s'han emprat mescles de sòl i oliassa esterilitzades per separat, amb la posterior incorporació o no d'un inòcul del propi sòl (una punta d'espàtula de sòl control) que reactivarà de nou l'activitat biològica d'aquest. S'ha optat per esterilitzar tant el sòl que es pretén que quedi estèril, com el que es vol que l'activitat biològica hi sigui present, per tal de partir de la mateixa situació inicial (tots dos sòls estèrils) i, a un, posteriorment se li afegeix l'inòcul.

És convenient indicar que en esterilitzar amb vapor d'aigua (temperatures al voltant de 121°C) es pot modificar, en part, la matèria orgànica del sòl i l'oliassa. En el cas del sòl pot afavorir l'alliberació de fenols propis de la matèria orgànica, obtenint-se valors de fenols solubles més elevats quan el sòl ha estat prèviament esterilitzat.

En aquest experiment també s'ha inclòs una mostra d'oliassa estèril (sense sòl) amb i sense inòcul (l'inòcul en aquest cas és fa amb unes gotes d'oliassa sense esterilitzar). Els diferents assajos que s'han realitzat en aquest experiment esterilitzant les mostres s'indiquen a la taula 4.5.8.

Taula 4.5.8. Condicions i mostres emprades en l'experiment realitzat amb mostres estèrils, i mostres esterilitzades i posteriorment reactivades biològicament mitjançant un inòcul.

Ref.	Sòl	Humitat	Temp	Temps (dies)	Aportació
OT <sub>st</sub>	-	-	30°C	28	Oliassa esterilitzada
OT <sub>st+i</sub>	-	-	30°C	28	Oliassa estèril + inòcul d'oliassa no estèril
T <sub>st</sub>	T	50% CC	30°C	28	Sòl estèril + 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa estèril
T <sub>st+i</sub>	T	50% CC	30°C	28	Sòl estèril + 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa estèril + inòcul de sòl control
M <sub>st</sub>	M	50% CC	30°C	28	Sòl estèril + 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa estèril
M <sub>st+i</sub>	M	50% CC	30°C	28	Sòl estèril + 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa estèril + inòcul de sòl control
G <sub>st</sub>	G	50% CC	30°C	28	Sòl estèril + 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa estèril
G <sub>st+i</sub>	G	50% CC	30°C	28	Sòl estèril + 180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> oliassa estèril + inòcul de sòl control

En relació a l'oliassa s'ha observat que en ser esterilitzada presenta un fort increment dels fenols analitzats (passa d'uns 9.000 a 11.870 mg d'àcid cafeic L<sup>-1</sup>), fet constatat també per Fountoulakis et al. (2002). Aquest fet podria ser degut a que en aplicar calor, part de la matriu fenòlica de l'oliassa es fragmenta o es despolimeritza alliberant fenols de menor pes molecular i globalment amb major poder reductor (propietat mesurada pel reactiu de Folin Ciocalteu).

L'oliassa esterilitzada (sense inocular) presenta valors de consum d'oxigen de 35 mg per 100 ml d'oliassa i és un valor molt similar al de les mescles de sòls i oliassa estèrils (taula 4.5.9). L'oliassa esterilitzada i inoculada té un període de

latència d'uns 6 dies i al final del període d'incubació consumeix 4.440 mil·ligrams d'oxigen per 100 ml, valor força més elevat que l'oliassa estèril (figura 4.5.4). Això indica que l'inòcul afegit (oliassa sense esterilitzar) ha estat capaç de reactivar l'activitat biològica d'aquesta.

En relació als fenols, s'observa que la mostra d'oliassa OT que s'ha mantingut esterilitzada durant tota la incubació presenta un contingut de fenols lleugerament inferior a la inicial. Aquest fet pot ser atribuïble a la repolimerització de part dels fenols. És a dir, part dels compostos fenòlics que s'han despolimeritzat durant el procés d'esterilització, tendeixen a tornar a polimeritzar-se amb la conseqüent disminució del poder reductor i, per tant, també s'observa una disminució en el contingut de fenols. La concentració de fenols que prèviament havien estat despolimeritzats i que tornen a polimeritzar-se és de l'ordre del 10%.

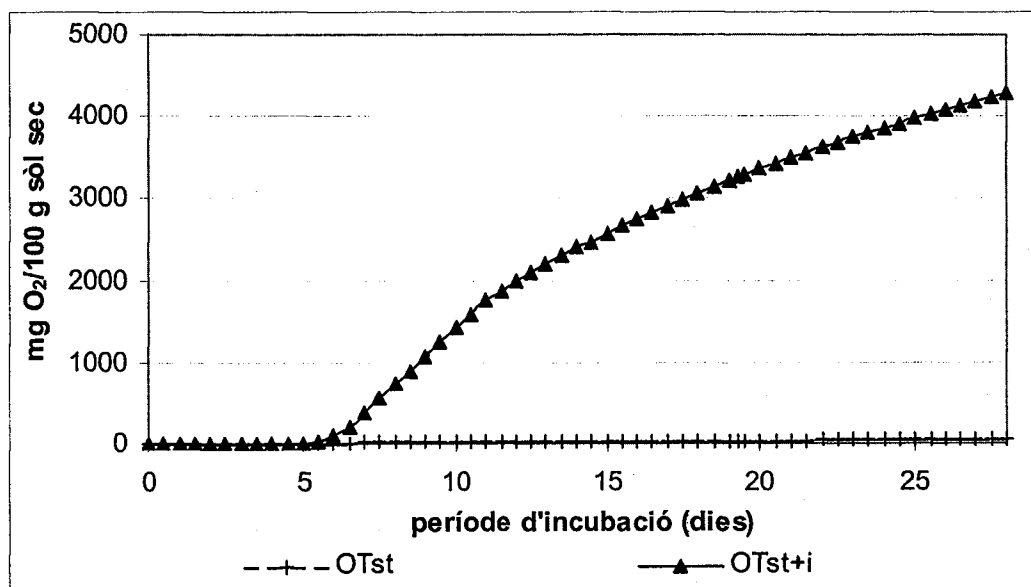


Figura 4.5.4. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat de l'oliassa OT estèril, amb i sense inòcul.

Curiosament, les mostres d'oliassa inoculades contenen major concentració de fenols al final del període d'incubació que a l'inici. Aquest increment pot ser degut a l'acció d'alguns microorganismes autòctons de l'oliassa capaços de despolimeritzar la matriu fenòlica d'aquesta i per tant incrementar el nombre de grups fenòlics lliures. Els microorganismes capaços de despolimeritzar el pigment de l'oliassa són aquells capaços de degradar les lignines com ara

*Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus terreus*, *Pleurotus ostreatus* (Pérez, 1988; Fountoulakis, 2002).

A les figures 4.5.5, 4.5.6 i 4.5.7 pot observar-se com les mostres formades per mescles de sòl i oliassa estèrils inoculades i no, presenten inicialment (primers dies) valors de consum d'oxigen molt similars. Amb la introducció d'un inòcul (format per sòl control corresponent i sense esterilitzar) l'activitat biològica del sòls estèrils es refà, encara que amb una mica de retràs (fet observable a les gràfiques d'oxigen consumit acumulat). Passat aquest període de latència (període en que les mescles inoculades i les estèrils no presenten quasi diferències de consum d'oxigen i que varia segons el tipus de sòl entre 1,5 i 10 dies) es reprèn l'activitat biològica i s'observen consums d'oxigen molt superiors als de les mostres estèrils no inoculades posteriorment. Aquest fet indica que l'esterilització ha estat efectiva durant el període d'incubació i l'aportació d'un inòcul de sòl control o oliassa (en el cas de la incubació només del residu) refà l'activitat biològica del sòl. Per tant, en principi, l'única diferència entre les mostres esterilitzades i no esterilitzades més l'inòcul, és la presència, o no, d'activitat biològica. Es dedueix, per tant, que els microorganismes del sòl són els responsables de l'augment del consum d'oxigen, ja que les mostres esterilitzades presenten molt baix consum d'oxigen que pot estar relacionat amb fenòmens d'oxidació abiòtica.

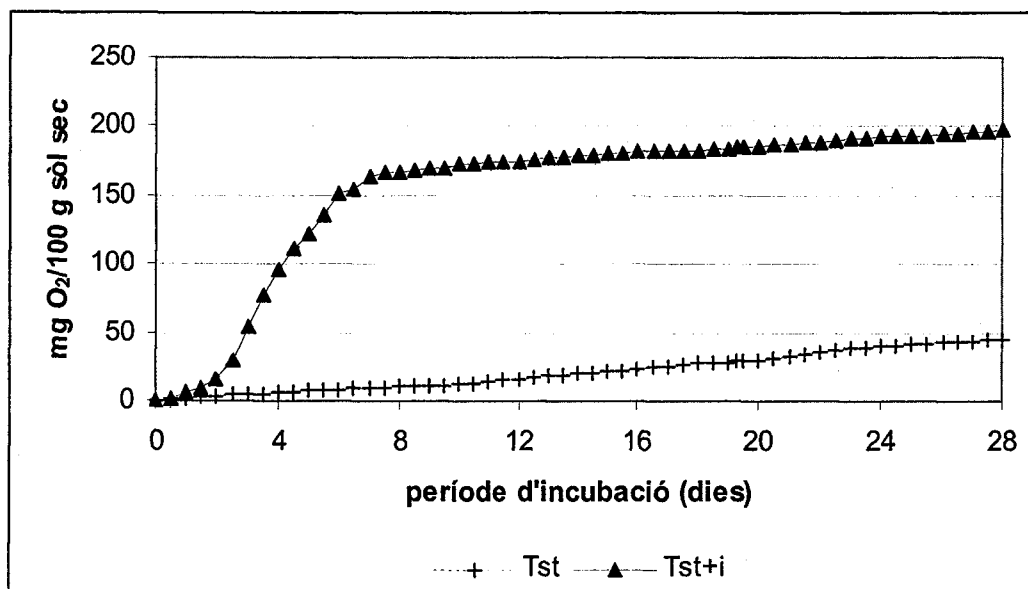


Figura 5. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl T estèril amb 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> d'oliassa estèril, amb i sense inòcul.

En el cas del sòl T (figura 4.5.5 i taula 4.5.9) el període de latència és d'1,5 dies i el valor mig de consum d'oxigen al final del període d'incubació és de 45,1 mg d'O<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup> de sòl sec per a la mostra estèril i 196,7 per la mostra inoculada. El valor mig de fenols solubles inicials és de 168,5 mg d'àcid cafeic per kg i el de la mostra estèril al final del període és de 128,0, mentre que la inoculada presenta un valor mitjà de 62,8. Aquest fet indica que la presència d'activitat biològica ha estat el factor principal responsable de la desaparició dels fenols solubles. Així doncs, mentre que en el cas del sòl estèril, la desaparició de fenols és d'un 24,2%, per a les mesclures inoculades la desaparició de fenols ascendeix fins a un 62,6%. Aquest mateix fenomen també s'ha observat en el cas dels sòls M i G (figures 4.5.6 i 4.5.7 i taula 4.5.9). El període de latència per al sòl M és d'uns deu dies i pel G d'uns 2. Quant als percentatges de disminució de fenols de les mostres estèrils són de 26,8 i 12,6% respectivament, mentre que en presència d'activitat biològica ascendeix fins al 70,2% pel sòl M i 63,9% pel G.

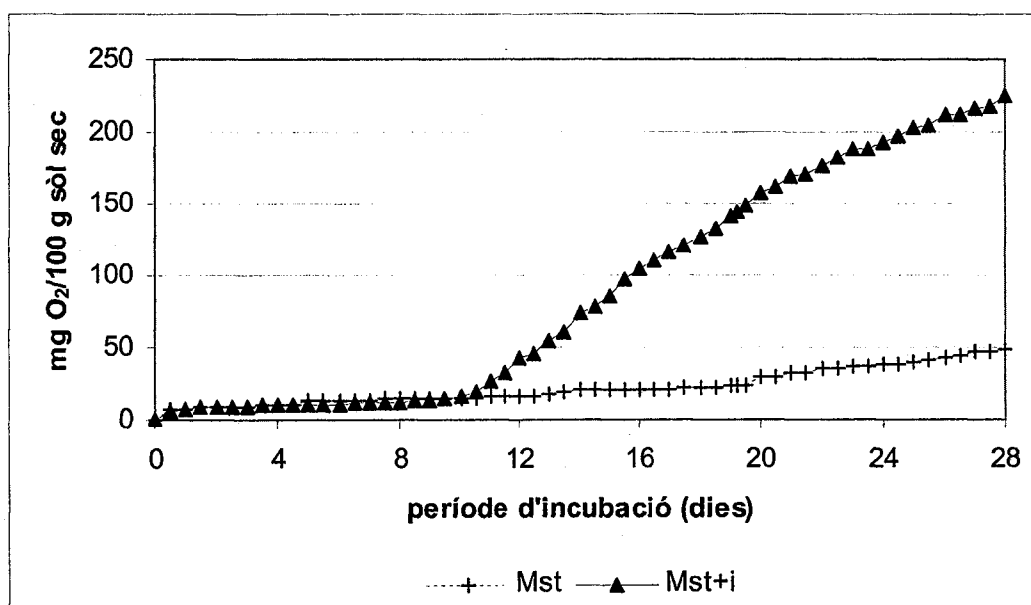


Figura 4.5.6. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl M estèril amb 180 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup> d'oliassa estèril, amb i sense inòcul.

Tots aquests experiments amb mesclures de sòl i oliassa indiquen que per als tres sòls assajats (amb propietats ben diferents) el fenomen més determinant en la desaparició de fenols aportats per l'oliassa, és l'activitat biològica del sòl.

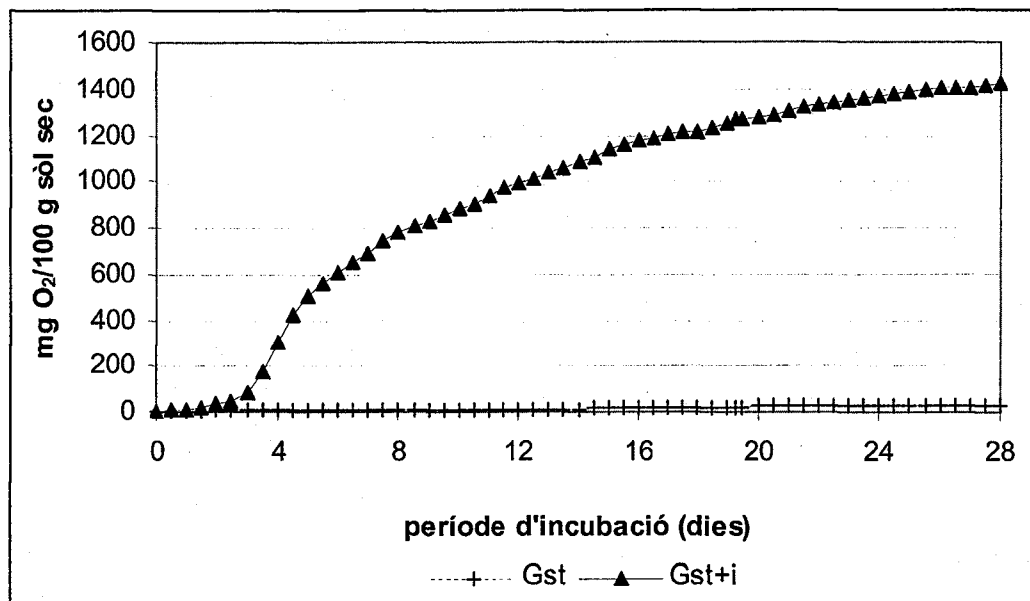


Figura 4.5.7. Representació gràfica de l'oxigen acumulat del sòl G estèril amb 180 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup> d'oliassa estèril, amb i sense inòcul.

Taula 4.5.9. Valors finals de consum d'oxigen per 100 g de matèria seca assolits durant el període d'incubació. Valors de fenols al inici i al final del període d'incubació.

Mostra	Consum d'O mg O <sub>2</sub> per 100 g sòl sec	Concentració de fenols inicial mg d'àc.cafèic kg <sup>-1</sup>	Concentració de fenols final mg d'àc.cafèic kg <sup>-1</sup>
T <sub>180st</sub>	45,1 ± 6,0	168,9 ± 4,1	128,0 ± 5,0
T <sub>180st+inòcul</sub>	196,7 ± 13,0	168,2 ± 1,0	62,8 ± 1,4
M <sub>180st</sub>	48,3 ± 4,9	280,8 ± 0,5	205,4 ± 16,1
M <sub>180st+inòcul</sub>	224,5 ± 43,8	283,8 ± 1,3	84,4 ± 13,6
G <sub>180st</sub>	29,6 ± 2,8	372,7 ± 1,2	325,8 ± 5,7
G <sub>180st+inòcul</sub>	1421,9 ± 94,3	380,1 ± 5,2	137,3 ± 1,0
OT <sub>st</sub>	35,5 ± 18,6	11.875,4 ± 6,6	11.581,8 ± 132,3
OT <sub>st+inòcul</sub>	4.440,7 ± 235,7	11.827,3 ± 17,5	12.689,8 ± 74,0

Malgrat això, és important indicar que en absència d'activitat biològica (mostres estèrils) existeix un cert consum d'oxigen i la quantitat de fenols aportats per l'oliassa també disminueix, encara que en molta menor mesura que les que presenten activitat biològica. Aquesta disminució pot ser atribuïda a fenòmens d'adsorció i condensació amb la matèria orgànica del sòl o d'oxidació per via química (no pas bioquímica). Aquest darrer fenomen sembla molt limitat, tenint en compte el reduït consum d'oxigen per part de les mostres estèrils. De totes maneres, els sòls presenten també components abiòtics capaços d'oxidar alguns compostos fenòlics sense la necessitat de consumir oxigen. És el cas del Fe<sup>3+</sup> present en forma mineral a la ferrhidrita

(Pracht et al., 2001) o els òxids de  $Mn^{4+}$  (Shindo i Huang, 1982) i també altres sistemes redox existents en el sòl.

En aquest bloc d'experiments sembla que l'adsorció hi jugui un paper força important, però també s'ha de tenir en compte que les mostres prèviament havien estat esterilitzades i, per tant, tant l'estructura fenòlica de l'oliassa com la matèria orgànica del sòl es veuen parcialment alterades. Així doncs l'efecte de despolimerització i posterior repolimerització de l'oliassa també té lloc en les mostres de sòl assajades, i a més, pot succeir també amb part de la matèria orgànica del propi sòl (els compostos húmics també estan formats per una matriu fenòlica). Per tant la possible adsorció i oxidació abiòtica que poden patir els fenols no permeten valorar la magnitud d'aquest fenomen en el sòl. S'ha de tenir en compte que l'adsorció de fenols al sòl és quasi bé immediata (Huang et al., 1977) i el protocol experimental realitzat deixa la mostra en contacte amb el residu durant un mínim d'una hora (abans d'iniciar la incubació) per assegurar l'adsorció inicial i evitar que es confongui amb degradació. De fet, en extractar amb aigua a l'inici (abans de la incubació) entre un 60 i 70% dels fenols aportats queden adsorbits (apartat 4.2.2).

En general, es pot concloure que les mescles de sòl i oliassa esterilitzades presenten consums d'oxigen molt reduïts i per tant no es pot justificar l'oxidació dels fenols per via exclusivament química. La desaparició de fenols, en aquests casos, al final del període d'incubació és del 11,7 i el 26,8% atribuïble, en part, a la repolimerització i adsorció dels compostos fenòlics al sòl. En canvi les mescles estèrils i posteriorment inoculades amb el propi sòl, presenten consums d'oxigen molt superiors a les mostres estèrils, sobretot en el cas del sòl G, atribuïble al consum d'oxigen per part dels microorganismes del sòl. Aquest major consum d'oxigen va molt lligat a una disminució del contingut de fenols solubles finals i, per tant, s'atribueix a la degradació d'aquests compostos per part dels microorganismes del sòl i/o a la incorporació a la matèria orgànica, que és un fenomen fonamentalment biològic (Eschenbach et al., 2001), tot i que també pot tenir lloc mitjançant catalitzadors abiòtics (Wang et al., 1978).

En el cas de l'oliassa, l'activitat biològica provoca un increment del contingut de fenols degut a la despolimerització de la matriu fenòlica del pigment de

l'oliassa. Això no significa que no hagi hagut, al mateix temps, degradació d'alguns fenols lliures en menor mesura que la despolimerització. De totes maneres, les oliasses en si, presenten poca càrrega microbiana per a ser autodepurades i generalment requereixen que se'ls introdueixin inòculs per a ser depurades en medis líquids (Mercadé et al., 1994). En canvi, els sòls tenen molta més capacitat per degradar substàncies donat que presenten molta més càrrega microbiana (poden arribar a contenir fins a  $10^9$  microorganismes per gram) i elevada biodiversitat (fins a 10.000 espècies diferents) segons Torsvik et al., 1990).

#### **4.5.2.2 Evolució de l'activitat biològica i dels compostos fenòlics a curt i mig termini**

En base als resultats dels experiments anteriors, en que s'ha constatat que l'activitat biològica del sòl és la principal responsable de la desaparició dels fenols aportats per l'oliassa, en aquest nou experiment s'introdueix la variable dosi d'oliassa. El que es pretén estudiar és l'efecte de l'aportació de diferents dosis d'oliassa (de possible ús agronòmic) sobre l'activitat biològica d'aquest i observar la biodegradació dels fenols a curt i llarg termini. Les dosis d'aportació d'oliassa han estat de 0, 30, 180 i 360  $m^3 ha^{-1}$  (són les mateixes de l'assaig en columnes lisimètriques) i s'ha emprat els sòls T, M i G. El temps d'incubació a curt termini ha estat de 14 dies, perquè durant aquest període és quan l'activitat biològica és màxima i, a més a més, és el període de repòs que s'ha deixat també en l'experiment en lisímetres (entre el volteig i l'aplicació de la simulació de pluja). Durant aquest període s'ha valorat l'oxigen consumit periòdicament i els fenols solubles a l'inici i al final del període d'incubació. En un segon experiment s'han incubat les mateixes mostres a llarg termini (6 mesos) i s'han valorat els fenols solubles periòdicament. Cada experiment s'ha realitzat com a mínim per duplicat. A la taula 4.5.10 s'indiquen les condicions i les mostres utilitzades en aquest experiment.



Taula 4.5.9. Condicions i mostres emprades en l'estudi de l'evolució dels compostos fenòlics de l'oliassa al sòl, a curt i llarg termini.

Ref.	Sòl	Humitat	Temp	Temps (dies)	Dosi d'oliassa aportada
T	T	50% CC	30°C	14 i 180	-
T <sub>30</sub>	T	50% CC	30°C	14 i 180	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
T <sub>180</sub>	T	50% CC	30°C	14 i 180	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
T <sub>360</sub>	T	50% CC	30°C	14 i 180	360 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
M	M	50% CC	30°C	14 i 180	-
M <sub>30</sub>	M	50% CC	30°C	14 i 180	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
M <sub>180</sub>	M	50% CC	30°C	14 i 180	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
M <sub>360</sub>	M	50% CC	30°C	14 i 180	360 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
G	G	50% CC	30°C	14 i 180	-
G <sub>30</sub>	G	50% CC	30°C	14 i 180	30 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
G <sub>180</sub>	G	50% CC	30°C	14 i 180	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
G <sub>360</sub>	G	50% CC	30°C	14 i 180	360 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>
OT	Oliassa		30°C	14 i 180	-

A la figura 4.5.8 pot veure's representat gràficament el consum d'oxigen acumulat dels diferents sòls (T, M i G) amb distintes dosis d'aportació d'oliassa durant un total de 14 dies. Entre els sòls control (sense aportació d'oliassa), el sòl G, és el que presenta més consum d'oxigen amb valors tres vegades majors als dels sòls T i M que presenten activitats biològiques molt similars entre si, fet atribuïble sobretot a les característiques del sòl (matèria orgànica i nutrients).

Amb l'aportació d'oliassa als diferents sòls a dosis entre 30 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> s'observa que el consum d'oxigen de les mescles és fortament depenent de la dosi d'oliassa aplicada, sent els coeficient de correlació lineal de Pearson entre la dosi i el consum total d'oxigen de 0,991, 0,999 i 0,998 per als sòls T, M i G respectivament.

El sòl T presenta increments del consum d'oxigen respecte al propi control del 62,1, 474,9 i 757,3% per a les dosis de 30, 180 i 360 respectivament i pel que fa al sòl M també presenta increments en el consum d'oxigen del 50,8, 345,3 i del 671,5% respecte al control per a les dosis de 30, 180 i 360 respectivament. En aquests dos sòls, amb activitats biològiques semblants, la resposta (en consum d'oxigen) enfront l'aportació de diferents dosis d'oliassa és també molt semblant. En canvi el sòl G, amb major activitat biològica, presenta

increments del consum d'oxigen força inferiors i són del 24, 141,4 i 319,9% per a les dosis de 30, 180 i 360 respectivament.

Anderson i Domsch (1978) comprovaren que la taxa inicial màxima de respiració induïda per l'addició de glucosa és proporcional a magnitud de la biomassa. El consum d'oxigen en valor absolut i per a totes les dosis d'oliassa assajades és força més elevat en cas del sòl G, seguit pel sòl T i M. Molt probablement perquè conté més biomassa i per dosis iguals d'oliassa consumeix més oxigen, si bé l'increment percentual de l'activitat és superior en el sòl més empobrit en nutrients. Els sòls T i M, malgrat tenir propietats diferents (pH, contingut de carbonats, matèria orgànica, textura...) presenten valors molt similars d'oxigen consumit i per tant probablement contenen una quantitat de biomassa semblant. En tot cas, el sòl M es veu lleugerament superat pel T donat que aquest darrer conté més matèria orgànica.

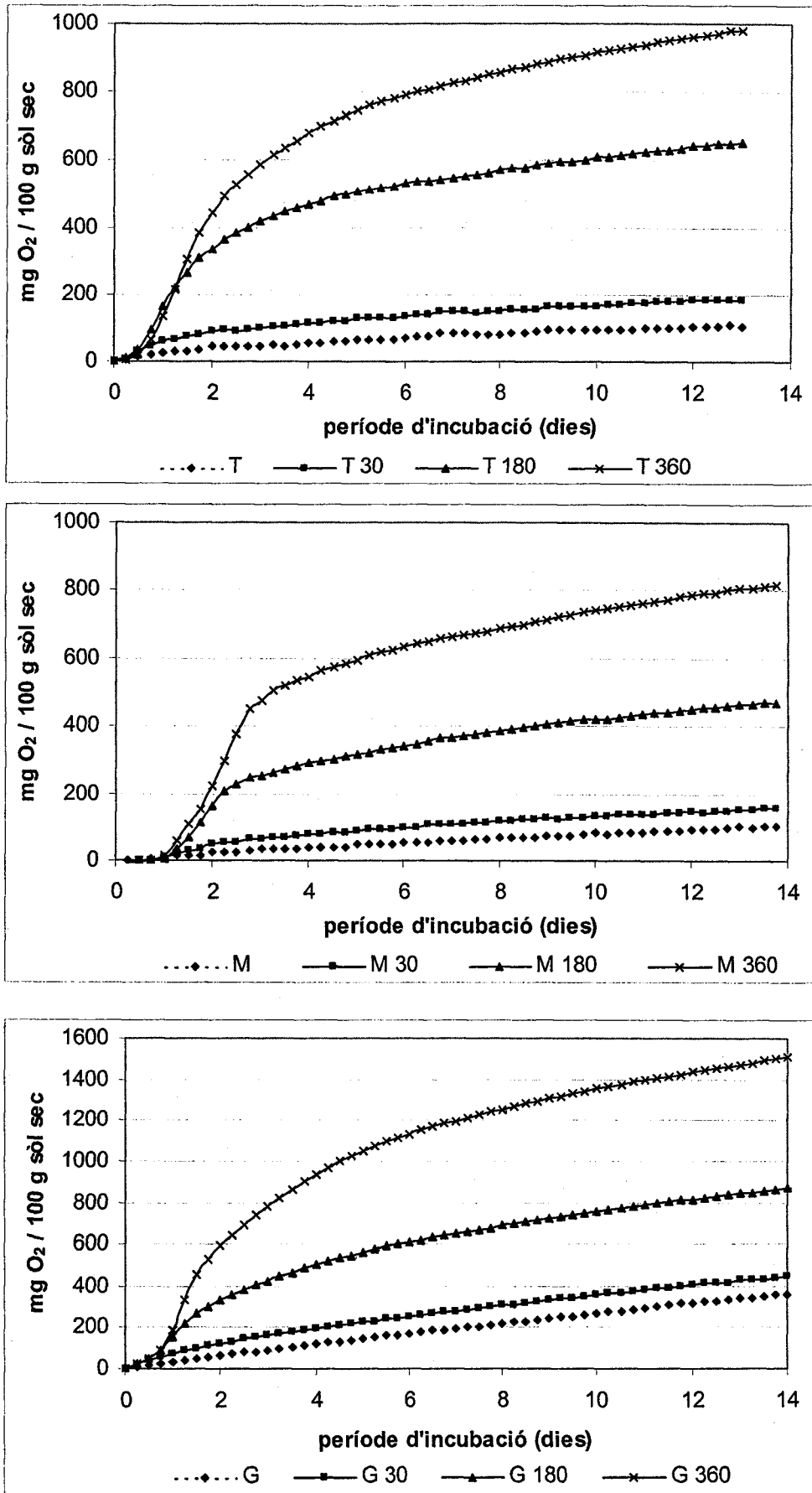


Figura 4.5.8. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat dels sòls T, M i G controls, i amb aportacions d'oliassa OT de 30, 180 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>.

Aquests resultats suggereixen que l'aportació d'oliassa al sòl a dosis d'entre 30 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> no produeixen inhibició de la respiració global. En cas de que a partir d'una dosi (superior a la mínima assajada) hi hagués inhibició de la respiració, l'oxigen consumit deixaria de ser proporcional a la dosi d'oliassa, i això no s'observa.

Quant a la concentració de fenols (taula 4.5.11) pot observar-se que inicialment el contingut de fenols solubles és proporcional a la dosi d'oliassa aportada. Concretament els coeficients de correlació entre la dosi i el contingut de fenols solubles són de 0,998, 0,999 i 0,999 per al sòl G, T i M respectivament.

Taula 4.5.11. Valor final de consum d'oxigen, variació del consum d'oxigen respecte al sòl control, concentració de fenols solubles abans i després del període d'incubació i percentatge de degradació de compostos fenòlics assolit durant els 14 dies d'incubació (els càlculs s'han efectuat restant el valor dels sòls controls corresponents). Lletres diferents per un mateix sòl indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Ref.	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl sec	% variació consum d'oxigen	Concentració fenols inicial mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	Concentració fenols final mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
T	114,5 ± 10,7	-	5,2 ± 0,3	5,1 ± 0,2	1,9
T <sub>30</sub>	185,6 ± 31,6	+62,1	24,1 ± 1,9	7,6 ± 1,1	87,1 a
T <sub>180</sub>	658,3 ± 6,1	+474,9	133,6 ± 1,0	29,7 ± 1,9	80,8 b
T <sub>360</sub>	981,6 ± 5,8	+757,3	251,7 ± 6,7	56,7 ± 3,0	79,1 b
M	106,1 ± 2,4	-	9,4 ± 0,4	8,6 ± 0,2	8,5
M <sub>30</sub>	160,0 ± 35,4	+50,8	45,4 ± 5,4	12,5 ± 0,2	89,0 a
M <sub>180</sub>	472,5 ± 24,22	+345,3	269,0 ± 8,1	62,0 ± 8,8	79,5 b
M <sub>360</sub>	818,6 ± 22,8	+671,5	530,0 ± 5,7	155,3 ± 6,6	71,8 c
G	359,2 ± 8,6	-	15,0 ± 0,3	14,1 ± 0,4	6,0
G <sub>30</sub>	445,3 ± 35,3	+24,0	31,0 ± 1,2	16,3 ± 0,4	86,2 a
G <sub>180</sub>	866,6 ± 50,2	+141,4	138,1 ± 4,2	30,3 ± 5,2	87,0 a
G <sub>360</sub>	1508,2 ± 65,6	+319,9	285,7 ± 9,4	45,4 ± 6,5	88,5 a
OT	4467,2 ± 153,1	-	8362,7 ± 32,1	9.258,2 ± 47,1	- 10,7

Per a dosis d'aportació iguals, la concentració de fenols solubles inicial (restant en cada cas el valor del sòl control) és inversament proporcional a la capacitat de retenció del sòl. Així doncs aquesta concentració de fenols és més elevada per al sòl M, seguit del sòls T i G amb valors similars, com a conseqüència dels fenòmens d'adsorció analitzats en l'apartat 4.2 (isotermes adsorció).

Al final de la incubació, les mostres de sòl que han rebut oliassa presenten valors de fenols solubles entre un 71,8 i un 89,0 % inferiors als inicials. Aquesta disminució de la concentració de fenols solubles s'ha atribuït, en base als resultats de l'experiment anterior (esterilitzant mostres), principalment a fenòmens biològics ja siguin de biodegradació o de incorporació a la matèria orgànica del sòl.

Per a la dosi de 30 els tres sòls assajats presenten els següents percentatges de degradació de fenols: 87,0, 89,0 i 86,2% per als sòls T, M i G respectivament (taula 4.5.11). A dosi de 180 el percentatge de fenols degradats pel sòl G continua sent similar (87%) al de la dosi de 30, en canvi per als sòls T i M aquest percentatge descendeix fins al 80,8 i 79,5% respectivament. Aquests valors són inferiors i significativament diferents als obtinguts amb la dosi menor. Finalment per a la dosi de 360, el sòl G continua mantenint la mateixa capacitat biodegradativa que a les dues dosis inferiors, amb un percentatge de degradació del 88,5%. El sòl T a aquesta dosi de 360 manté la capacitat degradativa respecte la dosi de 180, mentre que en el sòl M el percentatge de degradació és del 71,8%, valor inferior i significativament diferent que el de la dosi de 180.

Aquests resultats indiquen que la degradabilitat dels fenols (a curt termini) a través del sòl depèn fonamentalment del tipus de sòl i de la dosi d'oliassa aplicada. Així doncs, el sòl G, sòl considerat com sòl força actiu (biològicament parlant), presenta percentatges de degradació iguals per a les tres dosis assajades. En canvi el sòl T, biològicament menys actiu que el G, presenta majors rendiments de biodegradació per a la dosi de 30 (amb un 87,1 %) que no pas les dosis de 180 i 360 (amb 80,8 i 79,1%). Finalment en el sòl M, el menys actiu dels tres, les tres dosis d'oliassa assajades afecten a la degradació dels fenols, que es veu reduïda (respecte a la dosi de 30) en un 9,5% per a la dosi de 180 i en un 17,2% per a la dosi de 360.

Per tant, pot indicar-se que per a sòls biològicament actius, dosis creixents d'oliassa (fins a una dosi mínima de 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) no afecten a la biodegradació dels fenols, mentre que per a sòls poc actius, la proporció de biodegradació dels fenols es veu disminuïda en incrementar la dosi d'aportació.

Quan s'incuba l'oliassa sense mesclar amb sòl s'observa que en 14 dies consumeix 4.467 mg d'oxigen, valor força més elevat que les mescles amb sòl. Això indica que per si sol aquest residu conté càrrega microbiana i donat que presenta molta més matèria orgànica biodegradable ( $DBO_5$ ) que les mostres assajades amb sòl, es justifiquen aquests alts consums d'oxigen. De forma anàloga a l'experiment anterior, la concentració de fenols al final del període d'incubació és sensiblement superior (un 10%) a la que contenia a l'inici. Això es pot explicar en base a la despolimerització de la matriu fenòlica per part dels microorganismes propis de l'oliassa.

Un cop coneguda l'evolució dels compostos fenòlics aportats per l'oliassa al sòl a curt termini, s'ha cregut convenient estudiar l'evolució a més llarg termini (6 mesos) i conèixer el temps necessari per a que els nivells de fenols del sòls adobats amb oliassa assoleixin els nivells inicials (o sigui els del sòl control). A la taula 4.5.12 i a les figures 4.5.9, 4.5.10 i 4.5.11 pot observar-se l'evolució dels compostos fenòlics solubles al llarg del temps d'incubació. A totes les dosis assajades (excepte els controls) i per als tres sòls emprats pot veure's com la concentració de fenols solubles disminueix amb el pas del temps. La corba descrita pels tres sòls i les diferents dosis és força paral·lela i el temps que es necessita per assolir la concentració de fenols del corresponent sòl control varia en funció de la concentració de fenols inicial i del tipus de sòl.

Així doncs (taula 4.5.13), per la dosi màxima d'aportació recomanada per l'administració catalana ( $30 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) es requereixen, en les condicions assajades, 34 dies per a assolir el valor del sòl control en el cas del sòl T, 41 per al sòl M i 23 per al G. Per a la dosi de 180 són necessaris el transcurs de 101, 119 i 43 dies per al sòl T, M i G respectivament, mentre que per a la dosi de 360 calen 120, 178 i 87 dies respectivament. Riffaldi et al. (1992) incubant llots del processat de les olives amb un sòl biològicament actiu a dosis de l'1 i 2%, descriu que es precisen 19 i 42 dies respectivament per a biodegradar els fenols aportats pel residu.

En canvi els sòls T, M i G controls tendeixen a mantenir més o menys constant la concentració de fenols al llarg del període d'incubació.

Mostra	Temps (dies)							
	0	1	2	4	7	14	25	47
<b>T</b>	5,3±0,1	5,2±0,3	5,6±0,2	4,8±0,8	5,8±0,3	5,3±0,1	5,2±0,1	5,4±0,4
<b>T<sub>30</sub></b>	21,3±1,2	13,8±0,4	12,3±0,5	10,1±0,2	8,6±0,4	7,6±0,4	6,0±0,1	5,4±0,1
<b>T<sub>180</sub></b>	142,7±3,3	81,3±1,2	62,9±1,9	45,2±0,4	38,9±3,0	29,5±5,8	16,4±1,1	11,0±0,4
<b>T<sub>360</sub></b>	356,3±8,5	272,6±36,1	187,8±1,2	149,6±4,2	121,4±12,8	82,2±6,1	53,3±4,0	37,8±2,0
<b>M</b>	8,9±0,1	7,5±0,8	7,6±0,1	8,6±0,1	9,1±1,2	10,0±1,1	8,6±0,1	9,0±0,4
<b>M<sub>30</sub></b>	49,4±0,3	33,4±2,6	27,9±4,7	22,1±0,5	17,1±0,3	14,2±1,6	11,3±1,1	8,8±0,3
<b>M<sub>180</sub></b>	298,5±3,7	193,6±16,1	159,6±13,2	124,2±10,7	93,0±12,7	62,4±2,5	43,0±3,0	34,2±1,5
<b>M<sub>360</sub></b>	580,1±0,6	438,4±42,0	366,3±20,1	315,9±30,2	227,6±11,2	165,8±11,7	117,5±9,4	57,7±10,7
<b>G</b>	14,6±0,8	14,1±0,1	13,8±0,1	13,7±0,3	13,4±0,5	13,4±0,6	13,8±1,0	12,9±0,5
<b>G<sub>30</sub></b>	28,9±0,2	25,8±0,4	21,7±0,8	19,0±1,3	17,6±1,6	16,2±2,8	13,8±0,5	11,7±0,5
<b>G<sub>180</sub></b>	137,0±7,6	93,0±4,4	63,0±4,4	46,8±1,8	37,6±3,5	26,9±2,8	17,6±1,3	13,7±3,1
<b>G<sub>360</sub></b>	280,0±6,9	194,7±9,1	141,7±13,3	114,5±10,4	82,4±1,9	54,5±5,5	35,4±2,2	22,4±2,0

Mostra	Temps (dies)		
	68	104	180
<b>T</b>	5,3±0,2	5,3±0,1	5,6±0,4
<b>T<sub>30</sub></b>	5,8±0,3	5,1±0,1	5,3±0,4
<b>T<sub>180</sub></b>	8,5±0,4	6,0±0,2	5,6±0,5
<b>T<sub>360</sub></b>	24,2±0,8	14,4±1,1	5,6±0,3
<b>M<sub>1</sub></b>	9,8±0,8	9,8±0,7	9,8±0,9
<b>M<sub>30</sub></b>	10,0±0,7	10,0±0,1	9,2±0,4
<b>M<sub>180</sub></b>	26,8±5,0	14,5±0,8	11,0±0,1
<b>M<sub>360</sub></b>	37,9±1,8	25,3±1,1	17,7±2,4
<b>G</b>	13,0±0,4	12,8±0,5	12,9±0,5
<b>G<sub>30</sub></b>	11,1±0,1	11,6±0,6	11,2±1,3
<b>G<sub>180</sub></b>	11,1±0,8	11,1±0,3	11,2±0,1
<b>G<sub>360</sub></b>	13,9±1,8	11,2±0,5	11,5±0,8

Taula 4.5.12. Evolució dels compostos fenòlics (expressats com a mg d'àcid cafeic kg<sup>-1</sup>) al llarg del període d'incubació.

Figura 4.5.9. Representació gràfica de l'evolució de la concentració de compostos fenòlics solubles del sòl T control, i amb dosis d'oliassa equivalents a 30, 180 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> al llarg del temps.

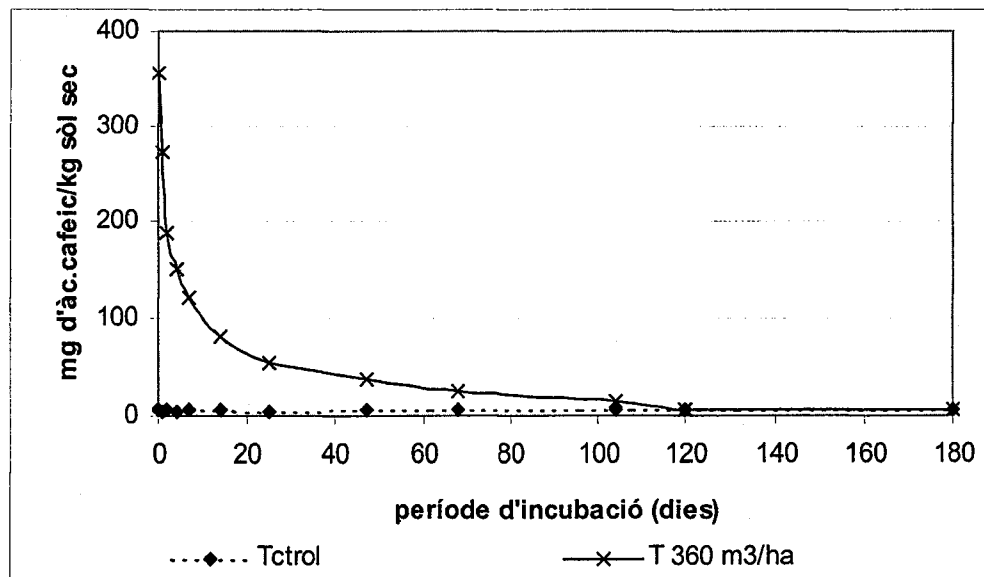
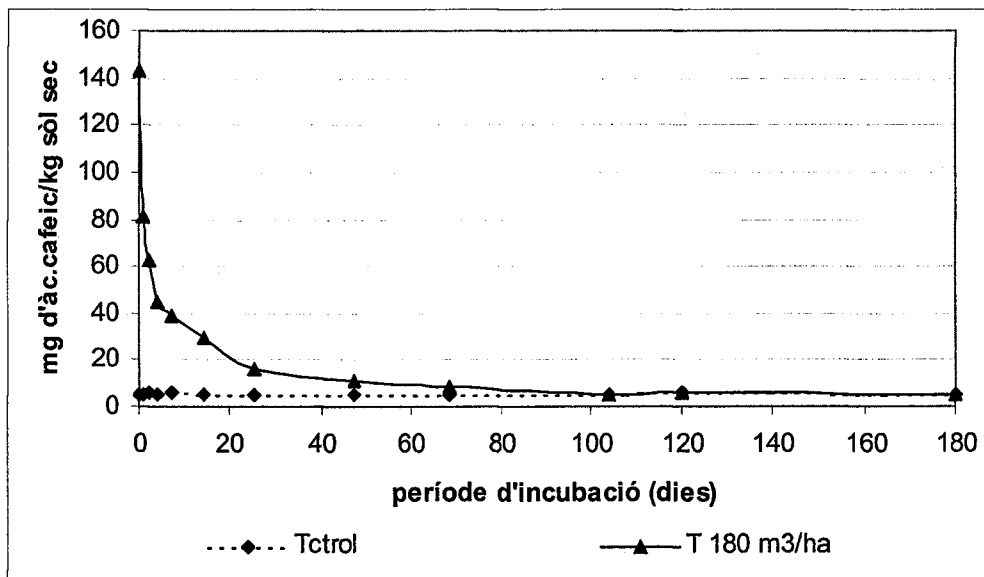
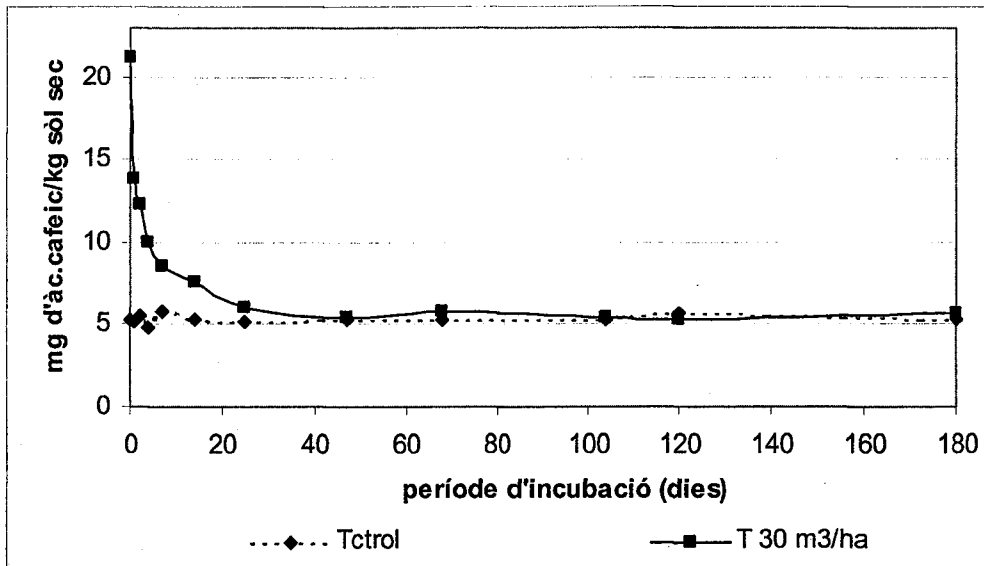




Figura 4.5.10. Representació gràfica de l'evolució de la concentració de compostos fenòlics solubles del sòl M control, i amb dosis d'oliassa equivalents a 30, 180 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> al llarg del temps.

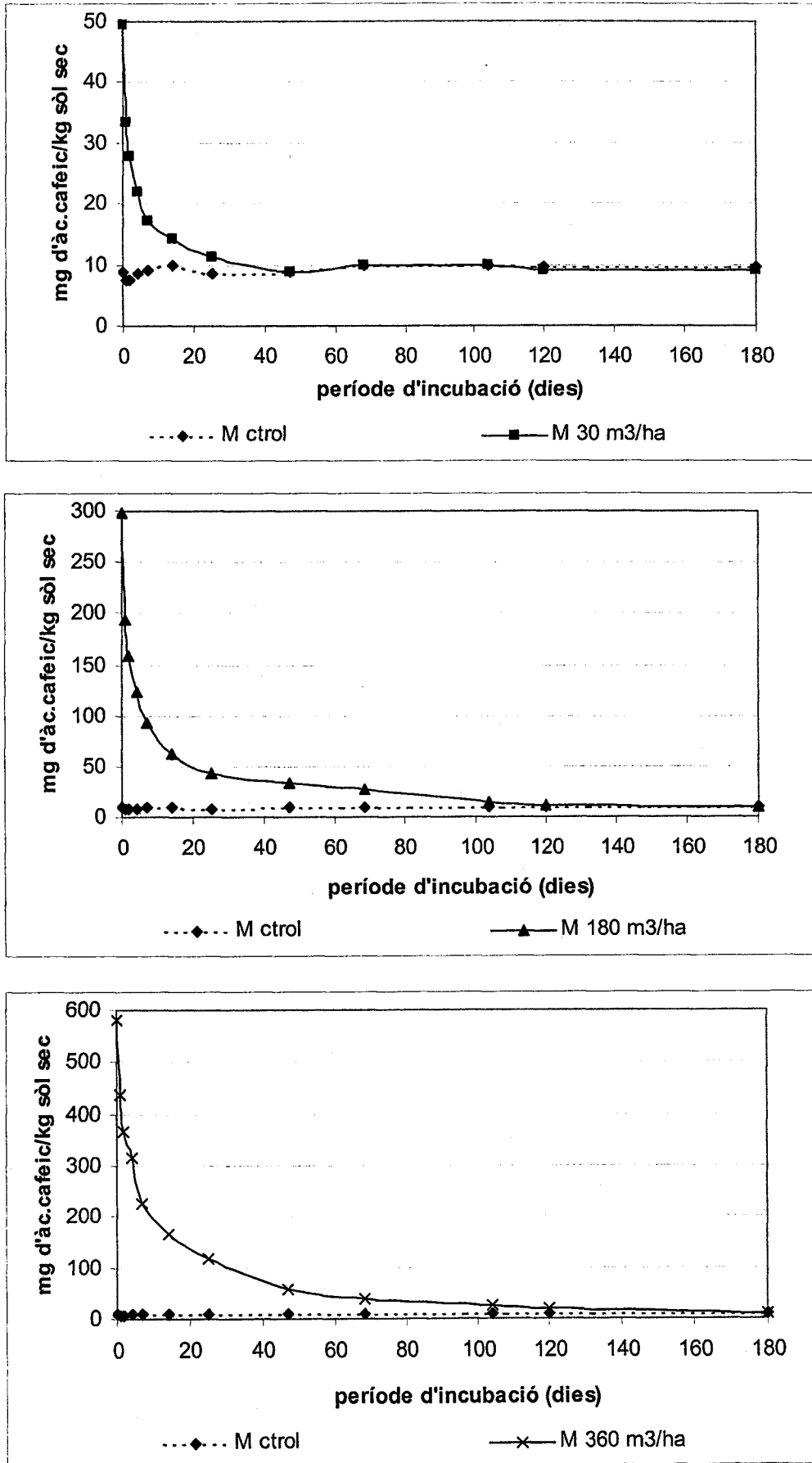
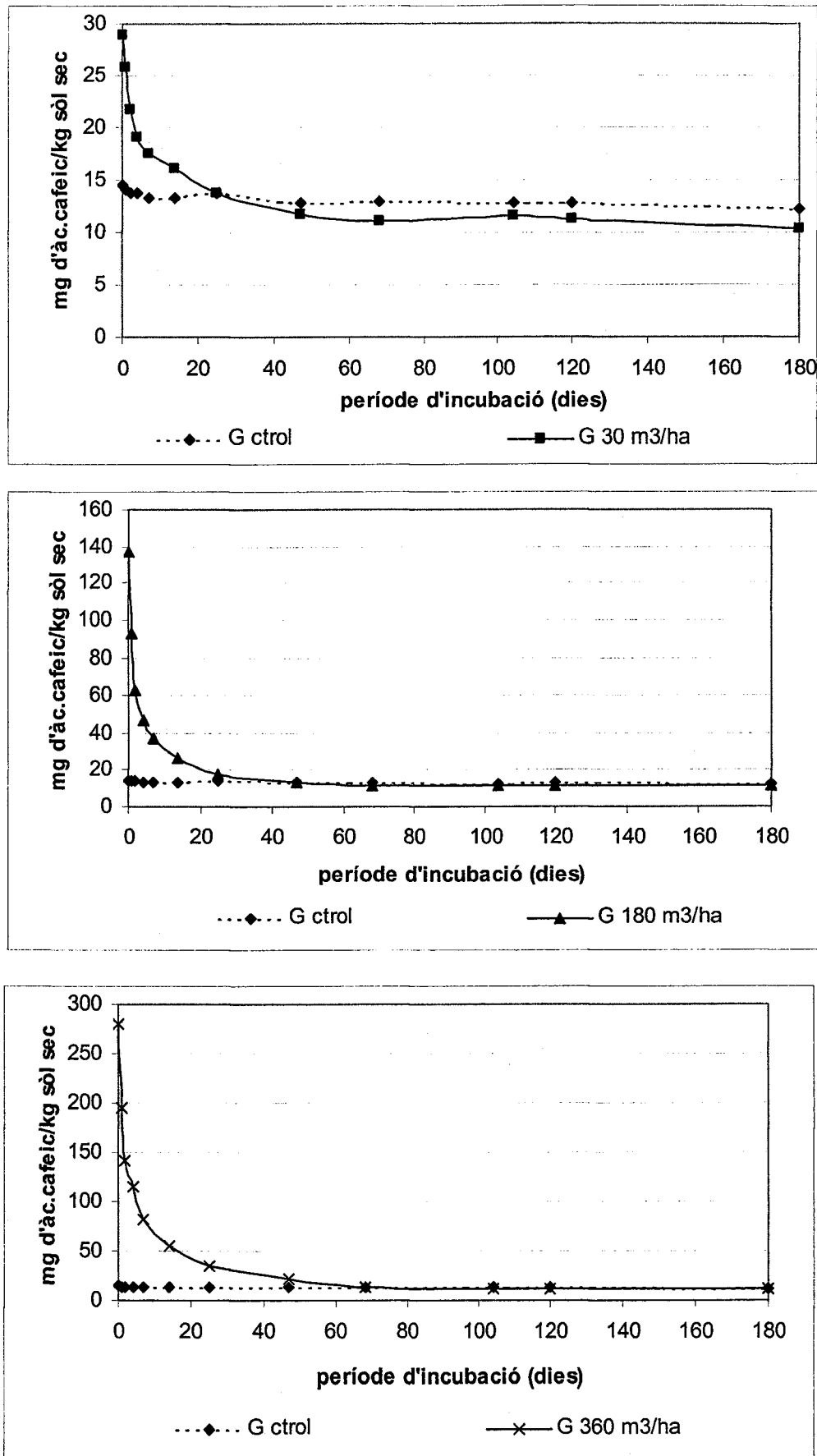


Figura 4.5.11. Representació gràfica de l'evolució de la concentració de compostos fenòlics solubles del sòl G control, i amb dosis d'oliassa equivalents a 30, 180 i 360 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> al llarg del temps.



En relació a les corbes de concentració de fenols en funció del temps d'incubació (figures 4.5.9, 4.5.10 i 4.5.11), pot observar-se que el pendent no és constant al llarg de la incubació, sinó que a l'inici el pendent és màxim i va disminuint al llarg del temps. Aquest fet indica que la taxa de degradació és dependent de la concentració de contaminant i, per tant, la cinètica de degradació que més probablement s'adapti als resultats obtinguts sigui la de 1er ordre.

Taula 4.5.13. Temps d'incubació necessari, en les condicions assajades, per a que els diferents sòls amb diferents dosis d'oliassa, assoleixin el valor de concentració de fenols dels corresponents sòls control.

<b>Mostra</b>	<b>Temps per assolir el valor del sòl control (dies)</b>
T <sub>30</sub>	34
T <sub>180</sub>	101
T <sub>360</sub>	120
M <sub>30</sub>	41
M <sub>180</sub>	119
M <sub>360</sub>	178
G <sub>30</sub>	23
G <sub>180</sub>	47
G <sub>360</sub>	87

Donat que la cinètica de primer ordre es àmpliament emprada en estudis de biodegradació perquè s'adapta força als resultats observats i permet comparar-los amb d'altres estudis. S'ha aplicat aquest model als resultats experimentals obtinguts en la degradació de fenols a llarg termini.

Segons el model de primer ordre, tenim:

$$dC/dt = -K \cdot C$$

Sent  $C$  la concentració de contaminant (mg d'àc. cafeic kg<sup>-1</sup> de sòl);  $t$  el temps (dies) i  $K$  la constant de la taxa de degradació de 1er ordre (dies<sup>-1</sup>).

Desenvolupant l'equació anterior s'obté:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot t$$

Sent la  $C_0$  la concentració inicial de contaminant (mg d'àc. cafeic  $\text{kg}^{-1}$  de sòl).

El temps de vida mitjana es pot calcular amb la següent fórmula:

$$t_{1/2} = \ln 2 / K$$

Aquestes equacions permeten obtenir a partir de les dades experimentals el valor de  $K$ , i també establir quin és el temps de vida mitjana teòric del contaminant en contacte amb el sòl. Entenent per vida mitjana el temps transcorregut fins a la biodegradació del 50% del contaminant present a l'inici del període d'incubació.

Els valors obtinguts aplicant aquestes equacions a cada cas (per cada sòl i dosi d'oliassa) es mostren a la taula 4.5.14.

Taula 4.5.14. Aplicació de la cinètica de primer ordre a les dades experimentals. Logaritme neperià de la concentració inicial, constant de la taxa de degradació, coeficient de correlació i temps de vida mitjana teòrica i real.

Mostra	$\ln C_0$	$K$ (dies <sup>-1</sup> )	$r$	$t_{1/2}$ teòric (dies)	$t_{1/2}$ experimental (dies)
T <sub>30</sub>	2,555	-0,023	0,821	30,1	1,3
T <sub>180</sub>	4,082	-0,027	0,910	25,1	1,3
T <sub>360</sub>	5,211	-0,028	0,958	24,1	2,3
M <sub>30</sub>	3,082	-0,018	0,860	38,5	1,7
M <sub>180</sub>	4,809	-0,023	0,930	30,1	2,2
M <sub>360</sub>	5,674	-0,022	0,948	31,7	4,7
G <sub>30</sub>	3,179	-0,026	0,884	27,1	1,8
G <sub>180</sub>	4,169	-0,031	0,869	22,1	1,5
G <sub>360</sub>	4,858	-0,029	0,909	24,0	1,9

La correlació existent entre el logaritme neperià de la concentració i el temps d'incubació presenten coeficients entre 0,821 i 0,958 (mitjana 0,900) fet que indica que els resultats obtinguts s'adapten bastant bé a les cinètica de 1er ordre.

En general, la  $K$  per als tres sòls no és proporcional a la dosi d'oliassa aplicada i s'incrementa al passar de la dosi de 30 a 180, però es manté més o menys constant entre les dosis de 180 i 360.

Comparant les  $K$  per a una mateixa dosi i entre els diferents sòls, es pot observar que el sòl G és el que presenta valors més elevats, seguit pel T i en darrer lloc l'M, fet que s'atribueix com ja s'ha comentat anteriorment a l'activitat biològica pròpia de cada sòl.

Comparant les  $K$  obtingudes amb les  $K$  d'alguns contaminants extrets de la bibliografia es troben valors de  $-0,016$  a  $-0,019$  per al pentaclorfenol, entre  $-0,012$  i  $-0,018$  pel pirè i entre  $-0,012$  i  $-0,015$  per alguns hidrocarburs aromàtics policíclics (Huling et al., 1995). Són valors lleugerament inferiors als obtinguts en el present treball, fet lògic tenint en compte que es tracta de substàncies xenobiòtiques.

Els temps de vida mitjana teòrics (calculats aplicant les equacions de 1er ordre a les dades experimentals) i experimentals (obtinguts directament extrapolant a les gràfiques), en general, també són lleugerament inferiors en el cas del sòl G, seguit del T i de l'M. Tot això confirma que el sòl G presenta major capacitat per biodegradar els fenols de l'oliassa, seguit pel sòl T i M. Per tant la capacitat de biodegradació va molt lligada a l'activitat biològica del sòl.

En relació als temps de vida mitjana, hi ha una gran diferència entre el càlcul teòric i el trobat experimentalment, essent aquest darrer força més curt. Això pot ser degut a que les oliasses no aporten únicament fenols, sinó que alhora contenen matèria orgànica làbil i nutrients (N, P, K) que provoquen inicialment un fort increment de l'activitat biològica per augment de la població microbiana del sòl, la qual cosa lògicament fa que la degradació dels fenols s'avanci en el temps. Les diferències entre els temps de vida mitjana teòrics i reals, podrien indicar també que el model de cinètica de 1er ordre no és adequat. Per a comprovar-ho s'ha aplicat també als resultats experimentals de degradació de fenols models cinètics d'ordre 0 i 2, obtenint-se coeficients de correlació més baixos per a la cinètica d'ordre 0 ( $r=0,828$ ) i resultats força millors ( $r=0,890$ ) per a la cinètica de segon ordre (sense superar a la de 1er ordre). A més, els valors de les taxes de degradació, en el cas d'ordre 2 són

molt dispersos entre les diferents dosis i sòls. Per tant s'ha considerat que la cinètica de primer ordre és la que s'adapta millor a la degradació dels fenols de l'oliassa.

#### 4.5. Incidència sobre els nitrats del sòl

Paral·lelament a l'experiment anterior, s'han analitzat el contingut de **nitrats** a l'inici i al final de la incubació (a curt termini) amb l'objectiu de conèixer el fenomen responsable de la desaparició dels nitrats, observat ja en l'experiment en columnes lisimètriques. A la taula 4.5.15, es pot apreciar com el contingut de nitrats dels tres sòls a l'inici de la incubació és força diferent, de l'ordre de 275 mg kg<sup>-1</sup> per al sòl T, uns 37 per a l'M i 1.205 per al G. Aquests valors van relacionats amb el contingut de nitrogen Kjeldahl de cadascun, que és de 0,18% pel sòl T, 0,07% per l'M i 0,5% pel G. Els tres sòls control, un cop finalitzat el període d'incubació, presenten valors de nitrats més elevats que a l'inici, això és degut a processos de nitrificació. En canvi, quan els tres sòls reben oliassa (a qualsevol dosi) els valors de nitrat presents al final de la incubació són inferiors als corresponents controls (també incubats). Això indica que l'aportació d'oliassa al sòl produeix certs canvis en el cicle del nitrogen del sòl, fet que ja s'havia constatat en estudiar els lixiviats de sòls regats amb oliassa (apartat 4.4). Els fenòmens possibles que poden haver desencadenat aquests fets són: la pèrdua de nitrats per lixiviació, la reducció a nitrits, la desnitrificació, la inhibició de la nitrificació i la immobilització del nitrogen. La primera opció no és possible ja que l'experiment s'ha efectuat en un sistema tancat, on no hi ha pèrdues de matèria i, a més a més, en l'experiment amb lisímetres es va poder comprovar que els lixiviats de sòls que han rebut oliassa no contenen nitrats. La reducció de nitrat a nitrit també s'ha descartat ja que no se n'han detectat en els extractes dels sòls. Els processos de desnitrificació es veuen afavorits fonamentalment en sòls de textura fina, condicions de manca d'oxigen (com per exemple en sòls saturats amb aigua) i amb força carboni assimilable (Weiner et al., 1993). En aquest cas s'ha treballat tant amb sòls de textura fina (T) com de grollera (M), el contingut d'aigua és l'equivalent al 50% de la capacitat de camp, per tant no hi ha excés d'aigua i no pot faltar oxigen ja que el respiròmetre electrolític aporta en tot moment l'oxigen que consumeix la mostra. Conseqüentment la desnitrificació

s'han de descartar en les condicions en què s'ha dut a terme l'assaig. Una altra opció és que l'oliassa inhibeixi la nitrificació, fet que no seria estrany donat que els microorganismes nitrificants són considerats molt sensibles als contaminants químics (Sims, 1990). En aquest cas la inhibició del procés de nitrificació no permet donar una explicació al fet que en la majoria de les mostres, la concentració de nitrats sigui inferior al final de la incubació que a l'inici. En cas d'haver-hi inhibició total de la nitrificació, la presència de nitrats existents a l'inici s'hauria de mantenir constant al llarg de tota la incubació i en cap cas en minvaria els seu contingut.

Taula 4.5.15. Valor inicial i final del contingut en nitrats de les mostres de sòl incubades a curt termini (14 dies).

Ref.	Nitrats inicials mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> kg sòl sec	Nitrats finals mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> kg sòl sec	Diferència respecte a l'inici	% de variació
T	275,1 ± 8,2	423,0 ± 12,4	147,9	+53,7
T <sub>30</sub>	268,7 ± 5,0	308,5 ± 2,1	39,8	+14,8
T <sub>180</sub>	279,9 ± 10,3	70,7 ± 10,7	-209,2	-74,8
T <sub>360</sub>	257,7 ± 5,6	14,7 ± 3,6	-243,0	-94,3
M	36,8 ± 2,4	49,0 ± 4,9	12,2	+33,1
M <sub>30</sub>	38,2 ± 3,7	3,3 ± 1,1	-34,9	-91,4
M <sub>180</sub>	41,8 ± 2,0	3,0 ± 1,6	-38,8	-92,9
M <sub>360</sub>	39,2 ± 1,5	2,2 ± 1,4	-37,0	-94,4
G	1205,1 ± 38,7	1378,3 ±	173,2	+14,3
G <sub>30</sub>	1149,6 ± 40,8	1269,5 ± 36,0	119,9	+10,4
G <sub>180</sub>	1121,6 ± 28,1	1231,4 ± 50,2	109,8	+4,7
G <sub>360</sub>	1212,4 ± 27,6	1082,1 ± 25,1	-130,3	-15,8

Per tant, es confirma que el procés més important en la desaparició del nitrat disponible al sòl és la immobilització del nitrogen a causa de l'elevada relació C/N de l'oliassa (85 en aquest cas) i a l'augment de l'activitat biològica que provoca al sòl, que alhora ocasiona una gran demanda de formes nitrogenades solubles. Aquest fenomen és més marcat en sòls pobres en nitrats com és l'M, el qual, per a les tres dosis d'oliassa assajades presenta immobilització del nitrat, i queden valors quasi despreciables en el sòl. En el cas dels sòls T i G, aquest efecte és dosi dependent. Així doncs, per exemple en el sòl T a la dosi de 30 i en el G a les dosis de 30 i 180, els valors de nitrats al final de la incubació és superior al valor inicial, fet que indica que s'esdevé nitrificació, encara que, en menor mesura que els corresponents controls. En aquests casos tot i que el contingut de nitrats sigui superior a l'inicial, això no necessàriament indica que no hi ha immobilització de nitrogen inicialment, sinó que després, part del

nitrogen aportat per l'oliassa immobilitzat inicialment, es mineralitza a nitrat. Malgrat això, quan la dosi d'aportació és superior, 180 i 360 pel sòl T i 360 per al G, la immobilització del nitrogen continua sent el fenomen més determinant.

Altres autors com Pérez i Gallardo-Lara (1987) que han fet incubacions de sòls (en condicions de laboratori) amb oliassa (dosis equivalents a 300 i 600 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) han observat també aquest fenomen i els sòls no recuperen els valors del control fins a la 8<sup>a</sup> setmana d'incubació.

Per tant, la magnitud del fenomen d'immobilització del nitrogen del sòl causat per l'aportació d'oliassa depèn, fonamentalment, del tipus de sòl i de la dosi d'oliassa aplicada.

#### 4.5.2.4. Evolució de l'activitat biològica i dels compostos fenòlics en modificar la relació C/N de l'oliassa

Com ja s'ha comentat anteriorment les oliasses presenten elevada relació C/N i concretament la emprada en aquest experiment té un valor de 84. En aquest assaig es pretén estudiar si l'activitat biològica del sòl i la degradació dels fenols aportats per l'oliassa es veu modificada quan es corregeix la relació C/N del residu. S'ha aplicat al sòl T dosis d'oliassa equivalents a 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> (taula 4.5.16) i afegint clorur amònic fins a obtenir relacions C/N de l'oliassa de 85, 60, 30 i 15.

Taula 4.5.16. Condicions i mostres emprades en l'experiment d'incubació aplicant oliassa amb la relació C/N modificada. CC. Capacitat de camp.

Ref.	Sòl	Humitat	Temp	Temps (dies)	Dosi d'oliassa aportada	Relació C/N de l'oliassa
T <sub>180 C/N 84</sub>	T	50% CC	30°C	14	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	85
T <sub>180 C/N 60</sub>	T	50% CC	30°C	14	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	60
T <sub>180 C/N 30</sub>	T	50% CC	30°C	14	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	30
T <sub>180 C/N 15</sub>	T	50% CC	30°C	14	180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	15

S'ha valorat l'oxigen consumit per les diferents mescles i analitzat el contingut de fenols a l'inici i al final del període d'incubació. A la figura 4.5.12 s'observa com les corbes de consum d'oxigen acumulat per a les diferents mescles amb



oliasses amb la C/N modificada presenten corbes pràcticament sobreposades i els valors finals d'oxigen acumulat estan entre 635 i 685 mg O<sub>2</sub> per 100 grams de sòl sec (taula 4.5.15). Valors que no són significativament diferents per a les diferents mescles.

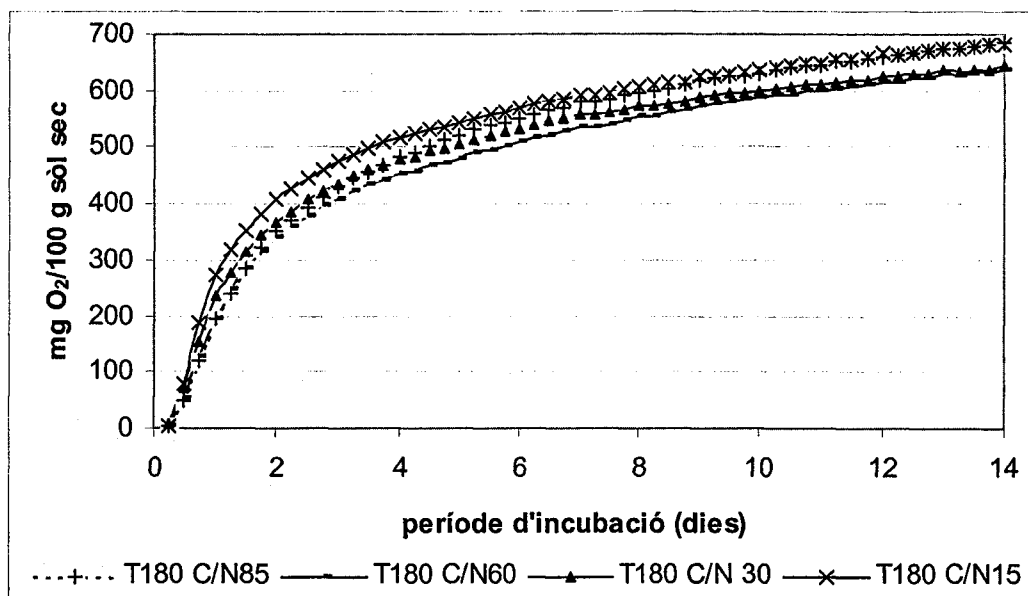


Figura 4.5.12. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl T incubat amb 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> d'oliassa OT amb la relació C/N modificada (85, 60, 30 i 15).

El percentatge de degradació de fenols (taula 4.5.17) tampoc no es modifica en aplicar nitrogen a l'oliassa. Aquests resultats indiquen que l'aportació d'oliassa amb la relació C/N rebaixada amb una font de nitrogen assimilable (fins a una relació C/N de 15), no augmenta l'activitat biològica respecte al sòl amb oliassa amb la relació C/N original (equivalent a 85). Tampoc el percentatge de fenols degradats es veu incrementat significativament. Altres autors (Manios i Balis, 1983) en un assaig respiromètric conclouen que per a la biodegradació dels fenols de la pinyolada la relació C/N més adequada és la de 30.

Taula 4.5.17. Valor final de consum d'oxigen, variació del consum d'oxigen respecte al sòl amb oliassa amb la relació C/N original (T<sub>180</sub> C/N 85), concentració de fenols solubles abans i després del període d'incubació i percentatge de degradació de compostos fenòlics assolit durant el període d'incubació (14 dies). Lletres diferents indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Mostra	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl sec	% variació consum d'oxigen	Concentració fenols inicial mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	Concentració fenols final mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
T <sub>180</sub> C/N 85	682,5 ± 68,2	-	119 ± 1,7	28,0 ± 0,1	80,7a
T <sub>180</sub> C/N 60	642,4 ± 21,4	-5,9	119 ± 1,7	28,8 ± 1,7	80,0a
T <sub>180</sub> C/N 30	635,5 ± 1,4	-6,9	119 ± 1,7	28,0 ± 0,4	80,7a
T <sub>180</sub> C/N 15	684,9 ± 11,9	+0,3	119 ± 1,7	25,5 ± 2,4	82,8a

Aquest experiment només s'ha efectuat amb el sòl T (que és el tipus de sòl que més habitualment es fertilitza amb oliassa) i a la dosi de  $180 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  (dosi força emprada en agricultura) i els resultats indiquen que no s'ha trobat necessari l'aportació de nitrogen junt amb l'oliassa no ha millorat la resposta del sòl des del punt de vista de la degradació dels compostos fenòlics. Molt probablement els demés sòls s'haurien comportat de forma molt similar.

#### **4.5.2.4<sup>5</sup> Evolució de l'activitat biològica i dels compostos fenòlics en sòls contaminats de forma massiva amb oliassa.**

En aquest assaig es pretén estudiar l'efecte de l'aportació massiva d'oliassa al sòl sobre l'activitat biològica d'aquest i alhora, observar si els compostos fenòlics són degradats pels microorganismes del sòl i establir quines són les condicions més adequades (temperatura, humitat i aportació de nutrients) per a sanejar aquests sòls per via biològica. Per a la realització d'aquest experiment s'ha emprat el sòl T prèviament contaminat al laboratori amb un volum aproximat d'oliassa equivalent a una dosi de  $1.500 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  (unes 50 vegades el volum màxim legalment establert a Catalunya), anomenat **Tcont**. L'oliassa emprada ha estat l'**OT** (oliassa tradicional de Vilalba dels Arcs).

A la taula 4.5.18 s'indiquen algunes de les característiques de l'oliassa **OT**, sòl control **T** i sòl contaminat **Tcont**.

Convé destacar que l'aportació massiva d'oliassa al sòl control T ha provocat una disminució notable del pH degut a l'elevada acidesa de l'oliassa aplicada, fet que també observaren Cabrera et al. (1996) a dosis d'aportació total de  $18.000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ . Aquesta disminució de pH, es dona però de manera temporal (Levi-Minzi et al., 1992), ja que posteriorment els valors de pH tendeixen a ser superiors als inicials (efecte també observat en el seguiment de l'abocador a l'apartat 4.3).

També s'observa un fort augment de la conductivitat elèctrica i una lleugera disminució del contingut de carbonats degut a la neutralització de l'oliassa. Els continguts de carboni oxidable i de fòsfor assimilable també han augmentat considerablement, mentre que el de nitrogen només ho fa

lleugerament. Per tant, la relació C/N s'ha quasi doblat, mentre que la relació C/P ha disminuït respecte la del sòl original. La concentració de fenols solubles es veu enormement incrementada.

Taula 4.5.18. Característiques de l'oliassa i dels sòls emprats.

Paràmetre	Oliassa (OT)	Sòl Control (T)	Sòl Contaminat (Tcont)
pH (1:2,5)	4,5	8,0	6,8
CE (1:2,5) dS m <sup>-1</sup>	16,2	0,1	4,5
CaCO <sub>3</sub> (%)	-	23,2	21,0
Carboni oxidable (%)	3,35	1,70	3,4
Nitrogen Kjeldahl (%)	0,04	0,18	0,21
Fòsfor assimilable (mg P kg <sup>-1</sup> )	555,6	88,0	237,4
C/N	85	9,5	16
C/P	60	193	150
Classe textural	-	francargilosa	francargilosa
Fenols solubles (mg d'àc. cafeic kg <sup>-1</sup> )	8.320,7	5,6	1.885,0

S'han realitzat 4 experiments variant les condicions experimentals (taula 4.5.19). El nitrogen i fòsfor adicionats per a la modificació de les relacions C/N i C/P finals (mescla sòl més oliassa) s'han aportat en forma de clorur amònic i dihidrogenfosfat sòdic respectivament ja que són espècies químiques solubles i, per tant, molt biodisponibles en la matriu sòl.

Taula 4.5.17. Condicions experimentals dels diferents assajos de respirometria (en negreta s'indiquen els valors de la variable estudiada en cada experiment).

Expe- riment	Sòl	Relació C/N	Relació C/P	Humitat (% CC)	Temperatura (°C)
1	T <sub>cont</sub>	<b>8, 12, 16</b>	150	50	30
2	T <sub>cont</sub>	12	<b>80, 100, 120, 150</b>	50	30
3	T <sub>cont</sub>	12	120	<b>25, 50, 75, 100</b>	30
4	T <sub>cont</sub>	12	120	50	<b>15, 30</b>

#### • Influència de la relació C/N.

A la figura 4.5.13 es pot observar que el sòl T control (sense oliassa) presenta valors de consum d'oxigen d'uns 115 mg d'oxigen per 100 grams de sòl sec, valors molt inferiors (16 vegades menys) als del sòl T contaminat amb oliassa (Tcont), amb un consum d'oxigen de 1.780 mg. Aquest fet es justifica, en base a què l'oliassa aporta matèria orgànica làbil que estimula l'activitat biològica del sòl. Efecte també observat per Flouri et al. (1990). L'increment però, es veu

limitat per la falta de nitrogen, donat que les oliasses presenten elevada relació C/N.

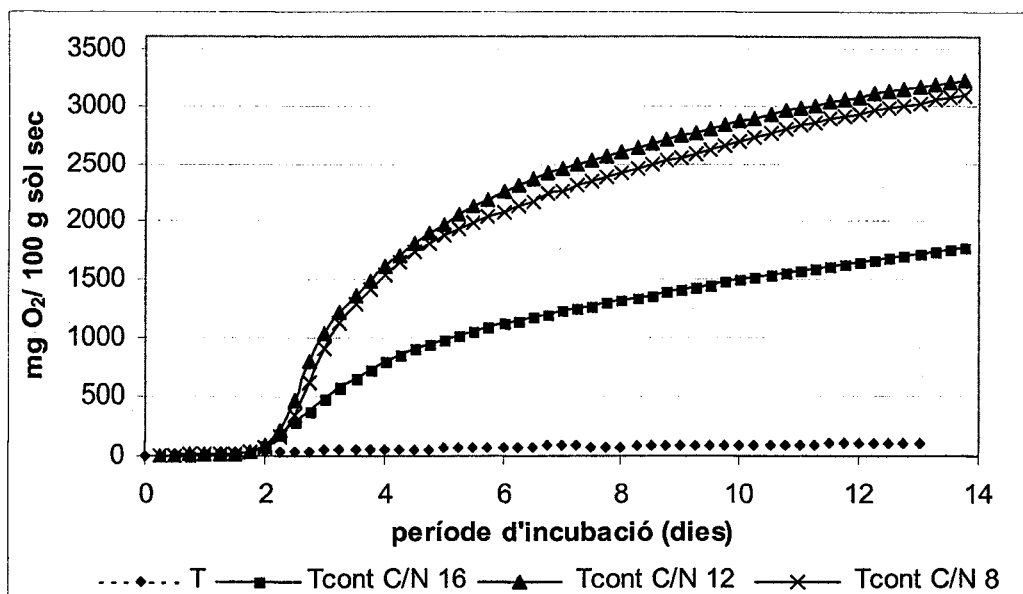


Figura 4.5.13. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl T control i Tcont amb diferents aportos de nitrogen.

Per tant l'addició suplementària de nitrogen fins a una relació C/N final de 12 millora de forma evident l'activitat biològica (augmenta més d'un 80%) i el percentatge de degradació de fenols ascendeix fins a quasi un 70%. Majors aportos de nitrogen (fins a una C/N de 8) no milloren l'activitat ni la degradació de fenols (taula 4.5.20).

Taula 4.5.20. Valor final de consum d'oxigen, variació del consum d'oxigen respecte al sòl control amb les relacions C/N i C/P original (T<sub>cont</sub> C/N 18 C/P 150), concentració de fenols solubles abans i després del període d'incubació i, percentatge de degradació de compostos fenòlics assolit durant el període d'incubació (14 dies) de les mostres de sòl Tcont amb diferents aportos de nitrogen. Lletres diferents indiquen diferències significatives (P≤0,05).

Mostra	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl	% variació consum d'oxigen	Concentració fenols inicial mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	Concentració fenols final mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
T <sub>cont</sub> C/N 16 C/P 150	1.780,4 ± 120,1	-	1.885,0 ± 7,9	890,6 ± 54,5	52,8a
T <sub>cont</sub> C/N 12 C/P 150	3.228,0 ± 142,0	81,3	1.885,0 ± 7,9	584,5 ± 17,1	69,0b
T <sub>cont</sub> C/N 8 C/P 150	3.091,1 ± 497,6	73,6	1.885,0 ± 7,9	596,6 ± 71,6	68,3b

Aquests resultats coincideixen amb la relació C/N 12 recomanada per la EPA per al sanejament de sòls contaminats mitjançant tècniques de bioremediació (Sims et al., 1989).

- **Influència de la relació C/P**

A la gràfica de la figura 4.5.14 i a la taula 4.5.21 pot observar-se com l'addició de fòsfor fins a una relació C/P de 120 sense modificar la relació C/N original (16) de la mescla sòl i oliassa, no millora ni l'activitat biològica del sòl ni la degradació de fenols respectivament. Quan al sòl contaminat se li aporta el nitrogen suficient (C/N 12), l'activitat biològica i la degradació de fenols es veuen mínimament afectades per l'addició de diferents quantitats de fòsfor. Aquest fet es deu a que les oliasses són suficientment riques en fòsfor com per a que aquest no sigui un nutrient limitant per als microorganismes del sòl.

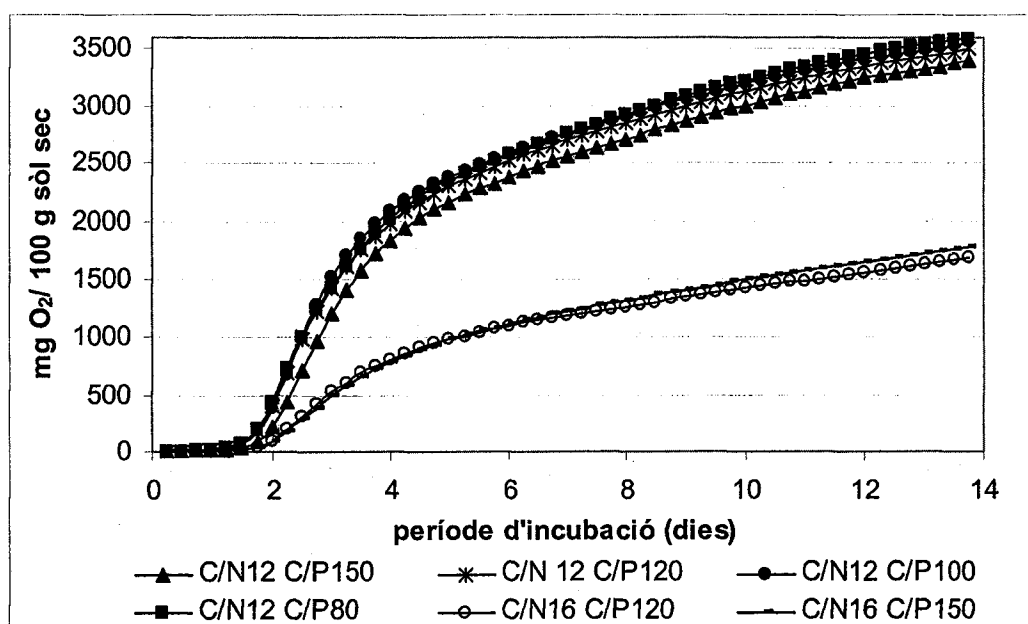


Figura 16. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl contaminat amb diferents aportes de nitrogen i fòsfor.

Taula 4.4.21. Valor final de consum d'oxigen, variació del consum d'oxigen respecte al sòls control (amb relacions C/N 16 i C/N 12 respectivament), concentració de fenols solubles abans i després del període d'incubació i, percentatge de degradació de compostos fenòlics assolit durant el període d'incubació (14 dies) de les mostres de sòl T<sub>cont</sub> amb diferents aportats de fòsfor i nitrogen. Lletres diferents indiquen diferències significatives (P<0,05).

Mostra	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl	% variació consum d'oxigen	Concentració fenols inicial mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	Concentració fenols final mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
T <sub>cont</sub>	1.780,4 ± 120,1	-	1.885,0 ± 7,9	890,6 ± 54,5	52,8a
C/N 16 C/P 150					
T <sub>cont</sub>	1.677 ± 95,0	-5,7	1.885,0 ± 7,9	972,1 ± 17,1	48,4a
C/N 16 C/P 120					
T <sub>cont</sub>	3.396,5 ± 32,6	-	1.885,0 ± 7,9	590,2 ± 35,4	68,5b
C/N 12 C/P 150					
T <sub>cont</sub>	3.500,8 ± 33,6	+3,1	1.885,0 ± 7,9	570,7 ± 14,3	69,5b
C/N 12 C/P 120					
T <sub>cont</sub>	3.554,8 ± 20,7	+4,6	1.885,0 ± 7,9	551,7 ± 2,1	70,6b
C/N 12 C/P 100					
T <sub>cont</sub>	3.608,1 ± 0,7	+6,2	1.885,0 ± 7,9	542,8 ± 13,4	71,0b
C/N 12 C/P 80					

Donat que l'aportació de fòsfor no millora el rendiment, els següents experiments s'han realitzat en condicions ideals de nitrogen (relació C/N 12) i amb l'aportació de fòsfor fins a una relació C/P 120 donat que és la recomanada per la EPA (Sims et al., 1989).

#### • Influència de la humitat

Un dels paràmetres més crítics per a la vida microbiana i, per tant, per a la bioremediació de sòls contaminats, és la biodisponibilitat d'aigua. Nombrosos estudis indiquen que en general el contingut d'humitat ha d'estar entre el 30 i el 80% de la capacitat de camp del sòl (Baker, 1994). A la figura 4.5.15 s'observa que en condicions favorables d'aportació de nitrogen (C/N 12) i fòsfor (C/P 120) i a diferents continguts d'humitat, l'activitat biològica i la degradació de fenols és quelcom menor per a una humitat equivalent al 25% de la capacitat de camp.

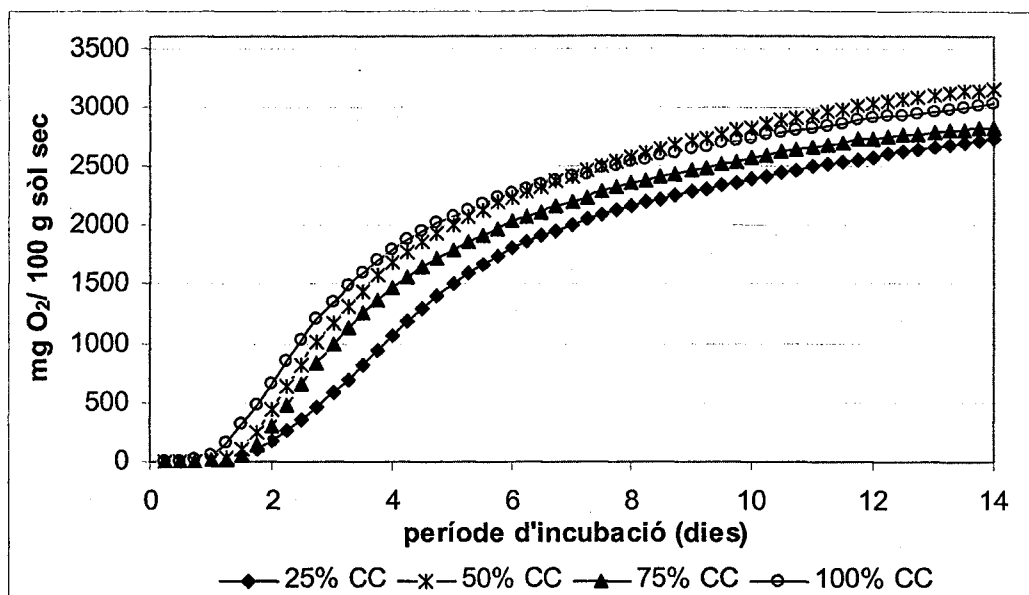


Figura 4.5.15. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl contaminat amb C/N/P: 120/10/1 i incubat a diferents humitats.

En canvi, a humitats equivalents superiors (entre 50 i 100%) hi ha més activitat biològica i degradació de fenols, si bé, les diferències són petites (taula 4.5.22).

Per tant, pot considerar-se que el rang d'humitat necessari per a sanejar sòls contaminats amb oliassa és ampli i cal que es mantingui a un nivell equivalent al 50% de la capacitat de camp o superior.

Taula 4.5.22. Valor final de consum d'oxigen, variació del consum d'oxigen respecte al sòl control (50% CC), concentració de fenols solubles abans i després del període d'incubació i, percentatge de degradació de compostos fenòlics assolit durant el període d'incubació (14 dies) de les mostres de sòl Tcont (C/N/P: 120/10/1) i amb diferents continguts d'humitat. Lletres diferents indiquen diferències significatives ( $P \leq 0,05$ ).

Mostra	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl	% variació consum d'oxigen	Concentració fenols inicial mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	Concentració fenols final mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
25% CC	2.792,4 ± 48,3	-12,6	1.885,0 ± 7,9	705,0 ± 17,8	65,1a
50 % CC	3.194,6 ± 103,1	-	1.885,0 ± 7,9	645,7 ± 8,7	68,5b
75 % CC	2.829,6 ± 9,2	-11,4	1.885,0 ± 7,9	664,3 ± 22,2	68,1b
100 % CC	3.075,4 ± 92,5	-3,7	1.885,0 ± 7,9	553,4 ± 61,1	73,4b

### • Influència de la temperatura

El darrer factor ambiental assajat ha estat la temperatura i és conegut que, en general i dintre d'uns marges, en augmentar també ho fa l'activitat metabòlica (Turco, 1999). A la figura 4.5.16 pot observar-se com la mostra sotmesa a 30°C consumeix el doble d'oxigen que la incubada a 15°C (extrem superior de temperatura mitjana anual del sòl, del règim de temperatura mèsic). La temperatura també afecta a la durada del període d'adaptació dels microorganismes del sòl, sent a 30°C d'uns d'1,5 dies; mentre que a 15°C aquest període s'allarga fins als 6,5 dies. Malgrat aquest retard, a 15°C de temperatura, més del 50% dels fenols aportats per l'oliassa són degradats en 14 dies d'incubació (taula 4.5.23).

Aquests resultats indiquen que malgrat l'activitat biològica dels sòls depèn fonamentalment de la temperatura, en cas de sòls contaminats per oliassa, a temperatures de 15°C hi ha microorganismes d'adaptar-se a aquesta temperatura i biodegradar, encara que de forma més lenta, els fenols d'aquesta.

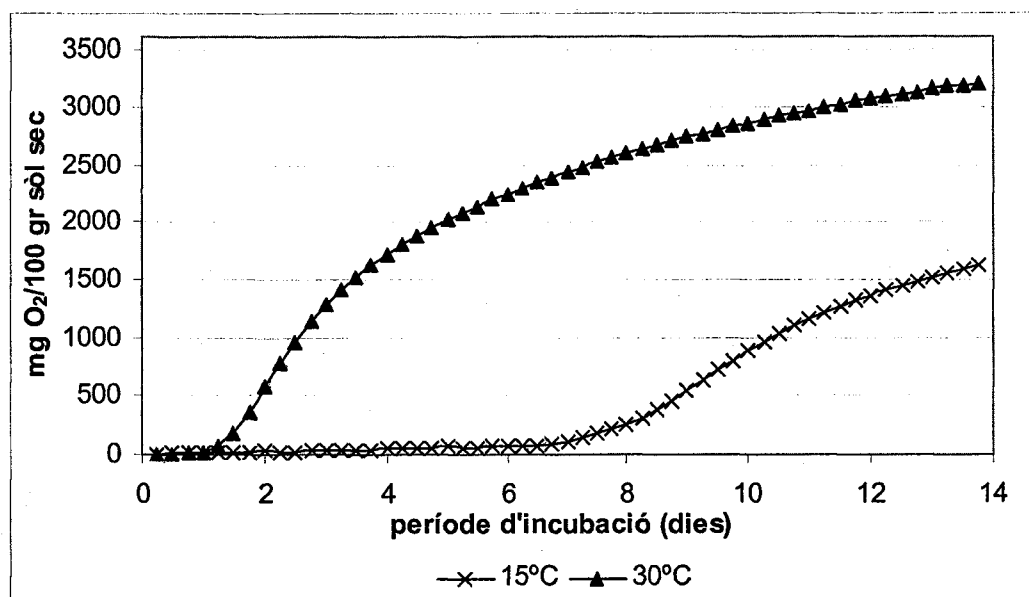


Figura 4.5.16. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl contaminat amb aportació de nitrogen i fòsfor (C/N 12 i C/P 120) incubat a diferents temperatures.



Taula 4.5.23. Valor final de consum d'oxigen, variació del consum d'oxigen respecte al sòl control (a 30°C), concentració de fenols solubles abans i després del període d'incubació, i percentatge de degradació de compostos fenòlics assolit durant el període d'incubació (14 dies) de les mostres de sòl Tcont amb condicions de nitrogen i fòsfor ideals (C/N 12 i C/P 120) a diferents temperatures. Lletres diferents indiquen diferències significatives  $p < 0,05$ .

Mostra	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl	% variació consum d'oxigen	Concentració fenols inicial mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	Concentració fenols final mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
15°C	1.614,4 ± 29,8	-49,5	1.885,0 ± 7,9	842,1 ± 55,1	55,1a
30 °C	3.194,6 ± 103,1	-	1.885,0 ± 7,9	645,7 ± 8,7	68,5b

• **Evolució de l'activitat biològica i dels compostos fenòlics a mig termini**

En aquest experiment s'ha incubat el sòl T contaminat de forma massiva amb oliassa (Tcont), en condicions ideals de nitrogen, fòsfor, humitat i temperatura, al llarg de dos mesos (taula 4.5.24). S'ha valorat el consum d'oxigen periòdicament i s'ha extret mostra a diferents temps per a realitzar l'anàlisi de fenols.

Taula 4.5.24. Condicions i mostres emprades en l'experiment número 6.

Ref.	Humitat	Temp	Temps (dies)	Relació C/N	Relació C/P
T <sub>cont</sub>	50% CC	30°C	60	12	120

A la gràfica de la figura 4.5.17 pot veure's el consum d'oxigen per part del sòl T contaminat en funció del temps, i a la figura 4.5.18 es pot observar la disminució de fenols també en funció del temps.

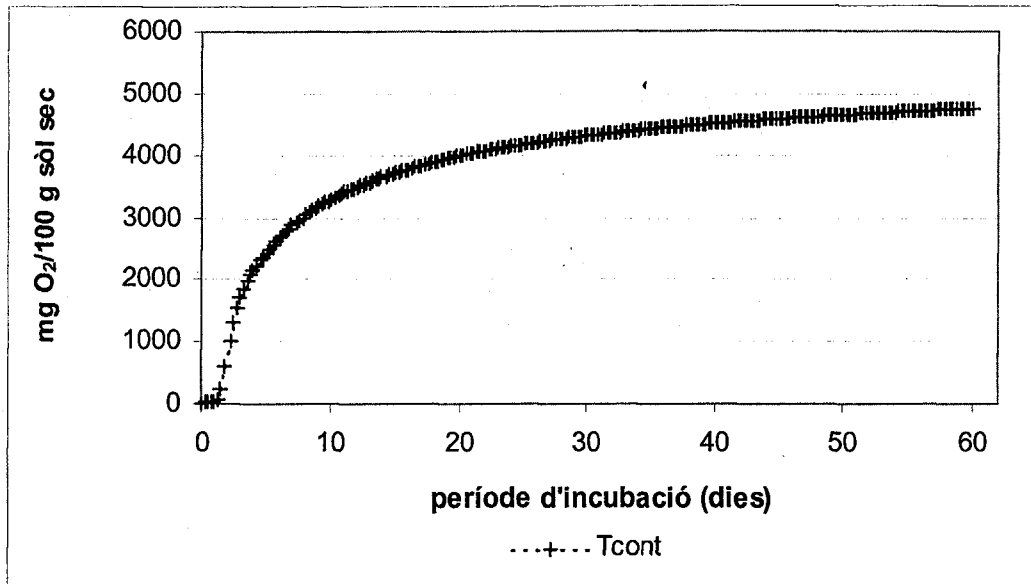


Figura 4.5.17. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl contaminat, amb aportació de nitrogen i fòsfor, al llarg del temps.

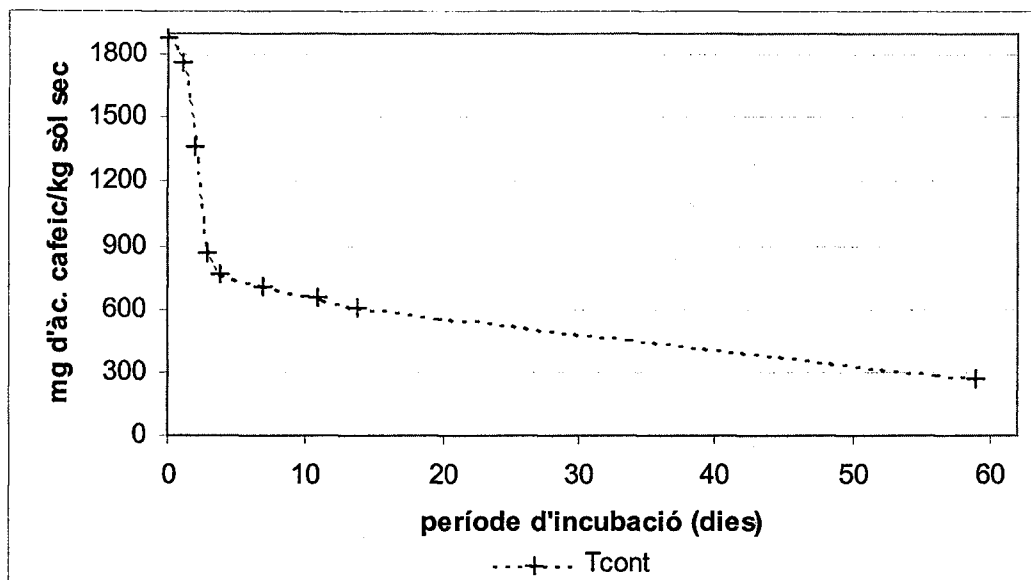


Figura 4.5.18. Representació gràfica de l'evolució de la concentració de compostos fenòlics solubles del sòl contaminat, al llarg del temps.

Taula 4.5.25. Consum d'oxigen, concentració de fenols solubles i percentatge de degradació de fenols a diferents temps d'incubació. Lletres diferents indiquen diferències significatives ( $P \leq 0,05$ ).

Temps dies	Oxigen consumit mg d'O <sub>2</sub> 100 g sòl	Concentració fenols mg d'àc cafeic kg <sup>-1</sup>	% degradació de fenols
0	0,0	1885,0 ± 7,9	0,0a
1	42,0 ± 5,1	1762,4 ± 4,7	6,5b
2	790,6 ± 21,2	1367,6 ± 11,4	27,4c
3	1708,2 ± 51,2	862,0 ± 16,3	54,3d
4	2153,3 ± 78,1	769,2 ± 12,6	59,2e
7	2874,5 ± 120,9	705,4 ± 17,9	62,6f
10	3402,7 ± 157,7	652,9 ± 20,1	65,4g
14	3646,0 ± 254,5	604,8 ± 23,2	67,9h
60	4771,6 ± 344,4	271,0 ± 26,0	85,6i

S'ha observat que quan major és el consum d'oxigen, menor concentració de fenols conté el sòl. Ambdues corbes tenen una evolució inversa i presenten un coeficient de correlació de Pearson de 0,949. A la gràfica de la figura 4.5.19 s'ha confrontat el consum d'oxigen amb el percentatge de degradació de fenols. Les dues corbes segueixen una evolució molt paral·lela, fet que indica que el consum d'oxigen va molt relacionat amb la desaparició de fenols i, per tant, amb la degradació aeròbica dels compostos fenòlics de l'oliassa.

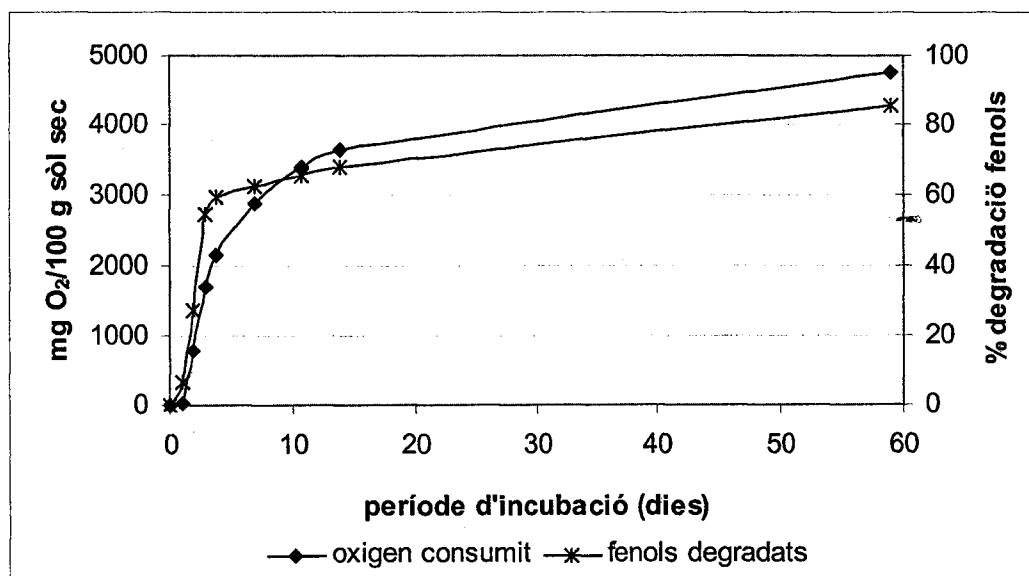


Figura 4.5.19. Representació gràfica del consum d'oxigen acumulat del sòl contaminat i del percentatge de degradació del compostos fenòlics.

Adaptant als resultats obtinguts un model cinètic de primer ordre, com el d'abans esmentat, s'obté una constant de la taxa de degradació de 1er ordre

( $K$ ) de  $-0,027$  dies<sup>-1</sup>, amb una correlació lineal de Pearson de  $0,833$  (taula 4.5.26).

Taula 4.5.26. Aplicació de la cinètica de primer ordre al sòl T<sub>cont</sub>. Valors del logaritme neperià de la concentració inicial, constant de la taxa de degradació, coeficient de correlació i temps de vida mitjana.

Mostra	ln Co	$K$ (dies <sup>-1</sup> )	$r$	$t_{1/2}$ (dies)
T <sub>cont</sub>	7,05	-0,027	0,833	27,1

Aquest resultat coincideix enormement amb la  $K$  del sòl T quan se li aplica una dosi d'oliassa de  $180$  i  $360$  m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ( $-0,027$  i  $-0,028$  dies<sup>-1</sup> respectivament). El fet que la  $K$  es mantingui més o menys constant quan s'aplica a un mateix sòl diferents dosis d'oliassa (entre  $180$  i  $1500$  m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) permet simular l'evolució dels compostos fenòlics en un sòl de característiques similars i en les condicions assajades. Per simular el temps necessari per a que el sòl T contaminat en les condicions assajades assoleixi els valors de fenols del sòl control ( $5,2$  mg d'àcid cafeic kg<sup>-1</sup>), s'ha extrapolat a l'equació de primer ordre comprovada empíricament i s'obté un resultat de  $216$  dies. És a dir, el sòl T contaminat precisa poc més de  $7$  mesos, en les condicions assajades, per degradar el compostos fenòlics fins a assolir els valors del sòl control.

#### 4.5.3. Consideracions sobre l'activitat biològica i la biodegradació de fenols

Dels resultats obtinguts en els assajos de respirometria i de biodegradació dels fenols de l'oliassa al sòl es pot deduir el següent:

El fenol reactiu no inhibeix la respiració global del sòl, sinó que pot ser emprat com a font d'energia per alguns microorganismes del sòl.

L'aportació d'oliassa a **dosis agrològiques** compreses entre  $30$  m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> i  $360$  m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> a diferents sòls (T, M i G) desencadena un increment de l'activitat biològica global del sòl (observable tant pel consum d'O<sub>2</sub> com per l'emissió de CO<sub>2</sub>), gràcies a l'aportació de matèria orgànica làbil i nutrients i no a la càrrega microbiana de l'oliassa, ja que aquesta no es comporta com un inòcul

de microorganismes. Junt amb l'increment d'activitat biològica s'observa que part dels compostos fenòlics solubles aportats per l'oliassa desapareixen. Aquest fet s'atribueix fonamentalment a l'activitat biològica del sòl, ja que esterilitzant el sòl, el consum d'oxigen i la disminució de fenols es veu enormement reduïda. Malgrat això, el consum d'oxigen i la disminució de fenols és atribuïble a processos d'oxidació abiòtica, d'adsorció i de repolimerització dels fenols prèviament despolimeritzats en aplicar calor durant el procés d'esterilització.

La degradació dels compostos fenòlics obeeix a una cinètica de 1er ordre, sent el percentatge de degradació del 70 al 89% en 14 dies d'incubació (amb continguts d'humitat equivalent al 50% de la capacitat de camp i a 30°C) i les taxes de degradació (K) oscil·len entre -0,018 i -0,031 dies<sup>-1</sup>, depenent del tipus de sòl i de la dosi d'oliassa. El sòl G, més actiu biològicament parlant, és el que presenta taxes de degradació més altes, i els temps d'incubació necessaris per a assolir el valor del control, menors. Així per exemple, a una dosi de 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> el sòl G precisa 47 dies per assolir els valors del sòl control, mentre que el T i M en precisen 101 i 119 respectivament.

D'altra banda, ni l'activitat biològica del sòl, ni la degradació de fenols no milloren quan es corregeix la relació C/N de l'oliassa fins a 15.

A dosis d'**aportació massiva** (1.500 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>), per exemple en el cas d'abocaments incontrolats d'oliassa, s'observa que l'activitat biològica del sòl contaminat també augmenta i en condicions d'humitat del 50% de la capacitat de camp i temperatura al voltant dels 30°C, el 50% dels fenols solubles són degradats en uns 15 dies. En aquest cas, la fertilització amb **nitrogen** fins a obtenir relacions C/N de 12 (del sòl afectat), milloren l'activitat biològica i la degradació de fenols s'incrementa fins a un 70%. La fertilització amb **fòsfor** no modifica la biodegradació dels fenols donat que l'oliassa ja n'aporta en quantitat suficient.

Condicions d'humitat compreses entre el 50 i el 100% de la capacitat de camp (i relació C/N 12) semblen ser les més adequades per a la degradació dels fenols aportats per l'oliassa (68 a 73% de degradació). A la temperatura de 30°C l'activitat biològica és màxima (70% de degradació), però a temperatures

inferiors (15°C) hi ha microorganismes en el sòl amb capacitat de biodegradar bona part dels fenols aportats (55% de degradació).

En les condicions més adequades (C/N/P 120/10/1, 30°C i humitat equivalent al 50% CC) la taxa de degradació de fenols es manté constant, per al sòl T, des de dosis agrològiques a partir de 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> fins a dosis massives de 1500 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. Per tant, la resposta del sòl és constant per a un rang molt ampli de dosis d'aportació d'oliassa, la qual cosa indica que, amb aquests resultats es podrà simular l'evolució dels fenols de l'oliassa en el sòl en d'altres situacions amb un marge d'error força estret.