RIESGOS DE CONTAMINACIÓN POR LIXIVIADOS DE ENMIENDAS ORGÁNICAS ESTABILIZADAS APLICADAS SOBRE SUELOS

Mª Y. FERRADÁS, A. NÚÑEZ DELGADO, S. SEOANE LABANDEIRA

Dept. Edafología y Química Agrícola, Escuela Politécnica Superior, Campus Univ. s/n, 27002 Lugo (España). Universidad de Santiago de Compostela. E-mail: edyudani@lugo.usc.es

Abstract. We evaluate water pollution risk after the spreading of a mixture containing 70% wood ash and 30% sewage sludge. We study the physico-chemical characteristics of the by-products and its mixture, as well as those referred to the receiving soil. Then we evaluate eventual pollution risks related to the use of these mixtures on soil. A three soil column study was performed, where soil and a dose of 30t ha-1 of the mixture were employed. Percolates were generated by using distilled water, and then the contents of nutrients and pollutants were analysed, in order to elucidate pollution hazards and solute transport dynamics.

The dose of mixture here studied (30t ha-1) does not cause water pollution. **Keywords**: wood ash, sewage sludge, organic amendments, soil pollution.

Resumen. En este estudio se evalúan los riesgos de contaminación del medio hídrico cuando se aporta al suelo una mezcla de 70% de cenizas de combustión de madereras y 30% de lodos de depuradora de aguas residuales. Se estudian las características físico-químicas de ambos subproductos y de su mezcla, así como de las de un suelo receptor. Para evaluar posibles riesgos de contaminación de aguas ligados al empleo de los materiales mezclados, se realiza un montaje con tres columnas de laboratorio, en las que se introduce suelo y, en dos de ellas, una dosis de 30 t ha-1 de la mezcla. A través de estas columnas se hace circular agua destilada, generando un volumen de percolados que permite conocer la capacidad de

fico.

Para la dosis de mezcla aplicada a los suelos (30 t ha⁻¹), las pérdidas por percolación de los nutrientes y contaminantes analizados no conllevan riesgos de contaminación.

cesión de nutrientes y contaminantes de dichos productos, y su dinámica cuando atraviesan el medio edá-

Palabras clave: cenizas de madereras, lodos residuales, enmiendas orgánicas, contaminación de suelos.

INTRODUCCIÓN

La eliminación de residuos de granjas y de lodos de depuradoras, favoreciendo su reciclaje en el suelo, es una práctica habitual (Metcalf y Eddy, 1998) ya que aportan macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg y S) y micronutrientes esenciales (Zn, Cu, Mo y Mn), y pueden ayudar a mejorar las propiedades físicas del suelo (Korentaje, 1991). Como inconvenientes principales de los lodos se podría destacar la presencia de metales pesados, presencia de patógenos, su mal olor y su consistencia pastosa que dificulta su aplicación sobre el terreno.

Por otro lado, uno de los residuos producidos por la industria de la madera está constituido por las cenizas de combustión de restos de madera, cortezas y ramas. Teniendo en cuenta la composición química de las cenizas, se puede considerar que constituyen una excelente fuente de nutrientes, además de presentar un marcado carácter alcalino, por lo que es interesante su uso como corrector de suelos con deficiencias en ciertos nutrientes (Ohno y Erich, 1990; Etiégni y Campbell, 1991; Cronan y Grigal, 1995; Demeyer *et al.*, 2001) y como enmendante de suelos. Además, se puede afirmar que las cenizas de combustión maderera contienen pocos ele-

mentos nocivos. Sin embargo, estas cenizas presentan como principal inconveniente su carácter pulverulento que dificulta su manejabilidad y un cierto desequilibrio nutricional que limita su reciclaje agronómico.

En vista de lo anterior, el hecho de proceder a un proceso de mezclado técnico entre lodos y cenizas se podría ver como una alternativa valorizante de ambos subproductos. Se pueden mejorar las propiedades que presenta cada material por separado, favorecer la estabilidad de los lodos, facilitar el manejo como sólido de ambos materiales, y contribuir al reciclaje de estas sustancias actualmente consideradas como residuos (Núñez y Quiroga, 2002).

TABLA 1: Características físico-químicas de los suelos, cenizas y lodos utilizados, así como de las mezclas compuestas por 30% de lodos y 70% de cenizas. Contenidos totales salvo indicación de extracción, expresados siempre con respecto a materia seca.

Parámetro	Suelo	Cenizas	Lodos	Mezcla
Humedad (%)	-	37,98	83,44	-
pH (H ₂ O)	4,67	8,82	7,98	7,99
pH (KCl)	3,68	-	-	-
CE (µS cm ⁻¹)	64,9	123,5	1423	815
P soluble en agua (mg kg-1)	0,18	3,25	16,22	0,20
P Mehlich (mg kg-1)	11,65	1135,61	1856,72	2146,99
Carbono total (%)	5,17	28,05	6,04	23,94
N total Kjeldahl (%)	0,10	0,10	0,26	0,34
Relación C/N	51,7	280,5	23,23	70,41
Ca (mg kg-1)*	57,74	204,03	388,86	642,52
Mg (mg kg-1)*	12,73	57,42	98,37	176,47
Na (mg kg-1)*	154,9	185,67	1106,63	177,49
K (mg kg-1)*	16,27	495,52	242,37	280,47
Fe (mg kg-1)*	1,95	0,82	2	0,64
Al (mg kg-1)*	4,0	6,23	4,28	0,85
Mn (mg kg-1)*	0,19	0,29	0,5	1,12
Zn (mg kg-1)*	0,57	0,52	4,76	1,85
Ni (mg kg-1)*	0,07	0,08	0,76	0,28
Cu (mg kg-1)*	0,25	0,58	1,32	0,63
Cd (mg kg-1)*	0,02	< 0,02	0,12	0,03
Cr (mg kg-1)*	0,05	< 0,06	0,14	0,04
Pb (mg kg-1)*	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02
Hg (mg kg-1)*	0,05	<0,5	< 0,07	0,03

^{(-) =} sin dato. (*) = Extracto acuoso, en relación 1:10 de sólido a líquido, con tiempo de 10 minutos en agitador rotativo.

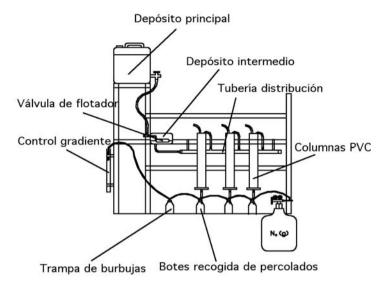


FIGURA 1: Esquema del montaje de las columnas de laboratorio.

La utilización de columnas de laboratorio para la evaluación y caracterización de la dinámica vertical y horizontal del transporte de nutrientes y contaminantes en diferentes medios puede considerarse un procedimiento clásico y contrastado. Los ensayos en columnas de laboratorio son una forma efectiva de investigar la capacidad del suelo de neutralizar contaminantes, y fueron usadas por ejemplo para estudios de atenuación de la contaminación por cationes (Shaviv et al., 1986), componentes orgánicos (Williams y Sisk, 1989; Williams et al., 1989) y por microorganismos (Powelson y Gerba, 1994). Del mismo modo, también tienen utilidad para determinar la capacidad de cesión de nutrientes y tóxicos de diversos materiales al medio edáfico o al medio líquido (Núñez, 1993).

MATERIALES Y MÉTODOS

Una mezcla concreta, resultante de combinar lodos de depuración de aguas residuales y cenizas de biomasa en porcentajes de 30% y 70% en masa referido a materia seca respectivamente, estudiada por Pousada *et al.*

(2003) y considerada como idónea en base a su manejabilidad y reducción de olores, se utiliza para llevar a cabo una experiencia de percolación, para la que se puso a punto un montaje con columnas de cloruro de polivinilo (PVC), basado en diseños y trabajos de Núñez (1993).

Las columnas de PVC tienen una longitud de 50 cm y un diámetro interior de 7,3 cm. Están abiertas por la parte superior y cerradas en la parte basal con una tapa que presenta una salida que permite el paso de los percolados. Tal como se muestra en la figura 1, este montaje consta de tres columnas y una serie de depósitos y tuberías conectados entre sí que permiten que circule el agua en condiciones controladas a través de dichas columnas, recogiendo finalmente los percolados en botes de 250 cm³. En cada una de las columnas se introduce la misma cantidad de suelo (800 g), además de añadir en superficie en dos de ellas 30 t ha-1 de mezcla (30% lodos y 70% cenizas). Cada muestra de percolados recogida corresponde a 0,4 volúmenes de poros (un volumen de poros es el equivalente al volumen de suelo no ocupado por sólido).

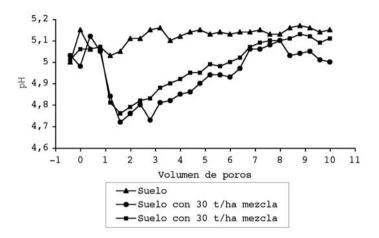


FIGURA 2: Evolución del pH en los percolados de las columnas. Las dos primeras muestras de percolados recogidas antes de añadir el tratamiento se corresponden con –0,4 y 0 volúmenes de poros, dejando los valores positivos del eje X para las muestra recogidas después de añadir la mezcla a las columnas.

Antes de aplicar el tratamiento con la mezcla se recoge en cada columna una muestra de percolado la noche anterior, después se cierra el sistema, se recoge otra muestra de percolado la mañana siguiente, y a continuación se añade la mezcla a dos de las columnas, y se generan y recogen percolados hasta completar 6,8 volúmenes de poros. Se vuelve a cerrar el sistema durante esa noche y se pone de nuevo en funcionamiento al día siguiente, en el que se recogen las muestras restantes hasta completar los 10 volúmenes de poros (equivalentes a 1548,33 mm de precipitación). El trabajo en condiciones de saturación evita la variabilidad en los contenidos en humedad y garantiza unas condiciones reductoras en el sistema.

El suelo utilizado es un Cambisol dístrico, procedente de una zona de monte de Sobrado (Baralla, Lugo) y se emplea el horizonte A.

Las cenizas de biomasa de la mezcla se corresponden con los restos de mayor densidad que quedan en el inferior de la caldera de combustión, y fueron muestreadas en la factoría de Tablicia S.A. (Nadela, Lugo). Los lodos proceden de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de Lugo.

Sobre los suelos, cenizas, lodos, mezclas y percolados se realizan determinaciones físico-químicas, empleando métodos estándar (Tan, 1996; APHA, 1998).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 muestra las características físico-químicas de los distintos materiales sólidos analizados.

Con respecto al suelo, se puede destacar que se trata de un suelo ácido y con una elevada acidez potencial. Presenta un bajo contenido en nitrógeno, medio de carbono y en consecuencia, la relación C/N es elevada. También hay que destacar el bajo contenido en fósforo soluble, dato esperable por tratarse de un suelo de monte. Con respecto a los metales pesados solubles en agua sus concentraciones también son bajas. El contenido

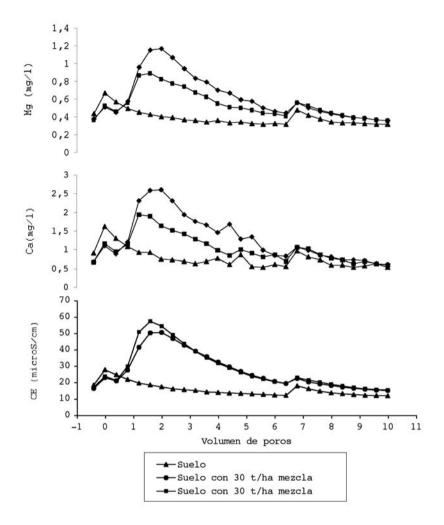


FIGURA 3: Evolución de la CE, Ca y Mg en los percolados de las columnas. Las dos primeras muestras de percolados recogidas antes de añadir el tratamiento se corresponden con -0,4 y 0 volúmenes de poros, dejando los valores positivos del eje X para las muestra recogidas después de añadir la mezcla a las columnas.

total de metales pesados, tal como se recoge en Pousada *et al.* (2003), se sitúan por debajo de los marcados por el Real Decreto 1310/1990 del 29 de octubre (Ministerio de Agricultura, P. Y A., 1990).

Las cenizas muestran un pH elevado que les confiere un ligero carácter alcalino. Presentan un bajo contenido en nitrógeno, debido a que es un elemento que se pierde en su mayor parte durante la combustión (Demeyer *et al.*, 2001; Khanna *et al.*, 1994). Por el contrario el contenido en carbono es bastante elevado, debido posiblemente a la presencia de sustancias con distinto grado de oxidación por haber sufrido una combustión irregular. Destaca también el elevado conte-

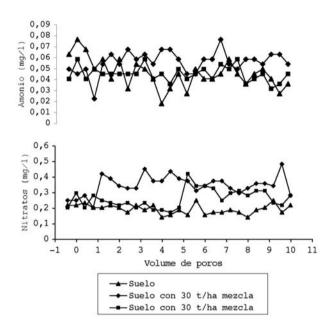


FIGURA 4: Evolución de amonio y nitratos en los percolados de las columnas. Las dos primeras muestras de percolados recogidas antes de añadir el tratamiento se corresponden con –0,4 y 0 volúmenes de poros, dejando los valores positivos del eje X para las muestra recogidas después de añadir la mezcla a las columnas.

nido en K, seguido del Ca, el Mg y el Na. En lo que respecta a los metales pesados los valores también son bajos.

De los lodos podemos destacar su elevada humedad, un pH que supera en escasa medida la neutralidad y un elevado valor de conductividad eléctrica. Los contenidos de nitrógeno y carbono son bajos e inferiores a la media de los lodos producidos en España (Amor, 2002), al contrario de lo que sucede con el fósforo que presenta valores bastante altos. Destaca el contenido en Na, seguido del Ca, el K y el Mg en forma soluble. Sin embargo, las demás formas solubles fueron bajas, lo que probablemente se debió al valor de pH que limitó su solubilidad. En todo caso los contenidos de cationes solubles encontra-

dos en el lodo de estudio son inferiores a los referidos por otros autores (Ashworth y Alloway, 2004). Los contenidos totales de metales pesados se sitúan por debajo de los marcados por el Real Decreto 1310/1990 del 29 de octubre (Ministerio de Agricultura, P. y A., 1990) (Pousada *et al.*, 2003).

La mezcla de 30% de lodos y 70% de cenizas presenta un pH ligeramente alcalino, que podría ayudar a corregir la acidez en suelos como el de este estudio. Presenta un bajo contenido en nitrógeno aunque superior al de los materiales de partida de la mezcla, tal vez por ser menos recalcitrante frente al ataque tras su evolución posterior al mezclado. En cuanto al carbono su contenido es bastante elevado y por tanto la mezcla presenta una

elevada relación C/N, superior a la obtenida en las mezclas formadas por corteza de pino y lodos residuales compostados ensayadas con fines agrícolas por autores como Hernández-Apaolaza *et al.* (2005). Destaca en esta mezcla el contenido en Ca, seguido del K.

El aumento en el contenido de Ca y Mg de la mezcla, con respecto a los materiales de partida, puede ser debido a que durante y tras el proceso de mezclado se favorezca la mineralización de estos elementos que se encontraban formando parte de sustancias más recalcitrates y que con el descenso del pH se hayan solubilizado en agua, a partir principalmente de las cenizas que forman el 70% de la mezcla.

El Mn es otro de los elementos cuyo contenido aumenta en la mezcla, lo que parece indicar que formas insolubles de los materiales de partida como el MnO₂ pudieran haber pasado a formas algo más solubles durante el proceso de mezclado como MnOH+ o MnHCO₃+.

Para elementos como el Na, el Fe y el Al la concentración es menor que en los materiales de partida. En el caso del K la concentración es ligeramente superior a la que presentan los lodos, aunque inferior a la de las cenizas.

Durante el proceso de mezclado pudo producirse el paso de formas reducidas de hierro (Fe²⁺) a otras oxidadas (Fe³⁺), provocando la precipitación en forma de hidróxidos Fe(OH)₃ o en forma de fosfatos, con el consecuente descenso del hierro en la mezcla. En el caso del aluminio su descenso posiblemente sea debido a la formación de fosfatos de Al muy estables y de difícil solubilización.

Con respecto al Na el descenso puede ser debido al paso de formas solubles, como el sodio en forma iónica (Na+) o incluso el sulfato de sodio (Na₂SO₄), a otras formas más difícilmente solubilizables (como por ejemplo el carbonato sódico Na₂CO₃).

En cuanto a los metales pesados solubles en agua, tampoco presentan valores preocupantes "a priopri".

Respecto a los percolados generados, hay que señalar que los suelos introducidos en las columnas de PVC son sometidos a un lavado previo antes de comenzar la experiencia, con el fin de partir de unas condiciones lo más homogéneas posibles.

La evolución del pH (Fig. 2), en los percolados de las columnas tratadas con la mezcla, muestra un descenso que puede ser debido a distintas causas, desde al desplazamiento de cationes acidificantes hasta la movilización de ácidos orgánicos. Este descenso del pH en las columnas tratadas con respecto a las control al inicio de la experiencia también ha sido observado en los estudios llevados a cabo por Ashworth y Alloway (2004).

En cuanto a la evolución de la conductividad eléctrica (CE) (Fig. 3) se observa que tras la aplicación de la mezcla se produce un claro incremento con respecto a la columna control, con el máximo a 1,6 volúmenes de poros, hecho esperable debido al alto contenido en sales solubles de la mezcla. También hay que resaltar el aumento que se produce durante las paradas de flujo (a -0,4 y 6,8 volúmenes de poros), posiblemente debido a que con el flujo parado es mayor el tiempo de contacto entre el material sólido y el agua de lixiviación y se solubilizan más fácilmente las sales presentes. Distintos elementos analizados, como el Ca y Mg (Fig. 3) presentan un comportamiento similar al de la CE, lo cual pone de manifiesto el peso de dichos cationes sobre el valor de este parámetro. En estas sustancias se observa un comportamiento asintótico a partir de los 8 volúmenes de poros, tal y como suele suceder en este tipo de experiencias (Abbot et al., 2001; Ashworth y Alloway, 2004).

Con respecto a las concentraciones de amonio (Fig. 4), cabe destacar que son muy bajas, siendo ligeramente superiores en las columnas tratadas con la mezcla, aunque en ningún caso superan los 0,1 mg l-1. El medio reductor en el que se trabaja dificulta la oxidación de amonio a nitritos o nitratos, motivo por el que no son previsibles pérdidas de amonio por esta vía, ni por su posterior desnitrificación (Núñez, 1993).

La concentración de nitratos (Fig. 4) también es baja, hecho relacionable con los contenidos en nitrógeno de los materiales sólidos de partida. Los nitratos preexistentes en el suelo y en la mezcla deberían ser en su mayor parte fácilmente arrastrados e incorporados a los percolados en los primeros volúmenes de poros recogidos. Por tanto, teniendo en cuenta la baja concentración de nitratos en los percolados no cabe esperar que existan riesgos de contaminación en lo tocante a este parámetro.

Multiplicando los volúmenes de lixiviados por las correspondientes concentraciones se calculan las masas acumuladas de las sustancias arrastradas en profundidad.

Las masas acumuladas de metales como el Zn son bajas, así en los lixiviados de la columna control (con suelo únicamente), encontramos una acumulación de 0,0247 mg tras haber recogido 1 volumen de poros, y 0,1344 al final de la experiencia (10 volúmenes de poros). En las columnas con tratamiento la acumulación media es de 0,0284 mg de Zn para 1 volumen de poros y 0,1435 mg en 10 volúmenes de poros. Esto supone un porcentaje de recuperación del 7,7% con respecto al contenido soluble de Zn en la mezcla, valores muy parecidos a los que observan Ashworth y Alloway (2004) en sus ensayos con lodo, mientras que son valores ligeramente inferiores a los que encuentran Qureshi et al. (2004) en sus ensayos con lodo encalado.

Las masas acumuladas de los metales pesados arrastrados en los percolados presentan valores insignificantes. Así por ejemplo para el Ni, en los lixiviados de la columna con suelo sin tratamiento, encontramos una acumulación de 0,0128 mg tras haber

recogido 1 volumen de poros, y 0,0548 a los 10 volúmenes de poros. En las columnas con tratamiento la acumulación media es de 0,0107 mg de Ni para 1 volumen de poros y 0,0558 mg de Ni a 10 volúmenes de poros. En todo caso las acumulaciones son superiores a las encontradas en experiencias similares pero con aplicación únicamente de cenizas (Pousada, 2002), debido probablemente a la mayor concentración de estos metales en la mezcla utilizada en este estudio con respecto a las cenizas del trabajo citado anteriormente.

CONCLUSIONES

La aplicación de la mezcla resultante de la unión de lodos de EDAR y cenizas de combustión de biomasa empleados en este estudio da lugar a un aumento en el aporte y en la disponibilidad de diversas sustancias en el suelo receptor, tales como calcio, magnesio y potasio. El aporte de estos elementos contribuirá a mejorar la estabilidad estructural del suelo, y proporcionará beneficios a suelos y vegetales.

Para la dosis de mezcla aplicada a los suelos en este trabajo (30 t ha-1), las pérdidas por percolación de los nutrientes y contaminantes analizados no conllevan riesgos resaltables, ni presentan grandes diferencias en cuanto a potenciales tóxicos con respecto a las que se producen en la columna en la que no se aplicó este tratamiento. Además, la cesión de nutrientes contenidos en la mezcla al medio acuoso es un proceso lento y prolongado en el tiempo, que puede facilitar la asimilación de los mismos por los vegetales y favorecer la nutrición también a medio plazo.

AGRADECIMIENTOS

Al Plan de I+D de la Xunta de Galicia. A las empresas Cedie, S.A., Agroamb, S.L.y Tablicia S.A. A la EDAR de Lugo.

REFERENCIAS

- Abbott, D.E., Essington, M.E., Mullen, M.D., Ammons, J.T. (2001): Fly ash and limestabilized biosolid mixtures in mine spoil reclamation: simulated weathering. *J. Environ. Qual.* 30, 608-616.
- Amor Buchegger, J.(2002): "Descubra las técnicas de tratamiento de lodos en estaciones de aguas residuales". Conferencia pronunciada en la Internatinal Faculty for executives en las Jornadas: Descubra las técnicas de tratamiento de lodos en estaciones de aguas residuales. Sepa cuáles son las novedades del Plan Nacional de Lodos. Madrid 5y 6 de febrero de 2002, pp. 1-53.
- APHA (1998): Standard methods for the examination of water and wastewater. APHA, Washington.
- Ashworth, D.J. y Alloway B.J.(2004): Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc. *Environ. Pollut.* 127, 137-144.
- Cronan, C.S. y Grigal, D.F. (1995): Use of calcium/aluminium ratios as indications of stress in forest ecosystemns. J. Environ. Qual. 24, 209-226.
- Demeyer, A., Voundi, Nkana, J.C. y Verloo, M.G. (2001): Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Biores. Technol.* 77, 287-295.
- Etiégni, L. y Campbell, A.G. (1991): Physical and chemical characteristics of wood ash. Biores. Technol. 37, 173-178.
- Hernández-Apaolaza, L., Gascó, A.M., Gascó, J.M. y Guerrero, F. (2005): Reuse of waste materials as growing media for ornamental plants. *Biores. Technol.* 96, 125-131.
- Khanna, P.K., Raison, R.J., Falkiner, R.A. (1994): Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils. *Forest Ecol. Manage*. 66: 107-125.

- Metcalf y Eddy (1998): Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. McGraw-Hill, Madrid.
- MINISTERIO DE AGRICULTURA, PESCA Y ALIMENTACIÓN (1990). Real Decreto 1310/1990, de 29 de Octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuradoras en el sector agrario. BOE del 1 de Noviembre de 1990. Madrid
- Núñez, A. (1993): Riesgos de contaminación de las aguas contimentales por aplicación de purín sobre praderas en pendiente. Tésis doctoral (inéd.) Universidad de Santiago de Compostela, Santiago.
- Núñez, A.y Quiroga, F. (2002):

 Procedimiento para la valorización de lodos procedentes de sistemas de tratamiento de aguas residuales y cenizas de combustión madereras. Patente nº P200200443 (Oficina Española de Patentes y Marcas, Madrid).
- Ohno, T. y Erich, M. S. (1990): Effect of wood ash application on soil pH and soil test nutrient levels. *Agric. Ecosyst. Environ.* 32, 223-239.
- Pousada, Mª Y., (2002): Percoación de nutrientes e contaminantes en solos de monte sobre os que se aplican cinzas de combustión madeireiras. Poyecto fin de carrera de I. Agrónomo. EPS, Lugo. Univesidad de Santiago de Compostela.
- Pousada, Mª Y., Núñez, A., y Seoane, S. (2003): Evaluación de la mezcla de lodos residuales con cenizas de combustión de madereras como enmienda de suelos ácidos. Libro de actas I Simposio nacional sobre control de la erosión y degradación del suelo. Madrid, pp. 299-302.
- Powelson, D. K. y Gerba, C. P. (1994): Virus removal from sewage effluents during saturated and unsaturated flow through soil columns. *Water Research*. 28(10), 2175-2181.
- Qureshi, S., Richards, B.K., Steenhuis, T. S., Macbride, M. B., Baveye, P. y Dousset,

- S. (2004): Microbial acidification and pH ellects on trace element release sewage sludge. *Environ. Polltu.* 132, 61-71.
- Shaviv, A., Jury, W.A. y Pratt, P. F. (1986): Exchange, fixation and precipitation of cations during leaching of soils amended whit manure: 1. Column experiments. *Soil Sci.* 141(3), 237-243.
- Tan, H.K. (1996): Soil sampling, preparation, and analysis. Marcel Dekker, Madison.
- Williams, R. T. y Sisk, W. E. (1989): Mineralization and soil mobility of nitroguanidine and guanidine nitrate. *Chemosphere*. 18(11-12), 2389-2397.
- Williams, R. T., Sisk, W. E. y Macgillivray, A.R. (1989): Degradation of nitroguanidine wastewater components in soil. *Environ. Toxicol.* Chem. 8, 469-475.