

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs) EN SUELOS DE LA LLANURA ALUVIAL BAJA DEL ESTADO DE TABASCO, MÉXICO

Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in soils of the low alluvial plain in the state of Tabasco, Mexico

R Ortiz-Salinas ✉, S Cram, I Sommer

(ROS) Laboratorio de Análisis Instrumental, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco Calzada del Hueso No. 1100, Col. Villa Quietud, Coyoacán 04960, México, D.F. Tel. 5483 7000 Ext. 3054

(SC)(IS) Departamento de Geografía Física, Instituto de Geografía UNAM; Cd. Universitaria Circuito Exterior, Apdo. Postal 20-850, 0100 México, D. F. Tel: 56 23 36 00 Ext. 8659 rutis_99@yahoo.com.mx, silre@servidor.unam.mx

Artículo recibido: 15 de junio de 2009, **aceptado:** 12 de agosto de 2011

RESUMEN. El presente trabajo de investigación se realizó en la zona de la planicie aluvial baja del estado de Tabasco, específicamente en el distrito petrolero de Cinco Presidentes. El objetivo fue conocer el intervalo de concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) presentes en suelos con diferentes usos, bajo la influencia de una zona petrolera, con el fin de tipificar el origen de dichos compuestos orgánicos. En las muestras de suelos se identificaron 30 compuestos aromáticos por cromatografía de gases acoplada a un espectrofotómetro de masas (CG-MS) en el modo de monitoreo de ión selectivo (SIM). Las concentraciones de HAPs varían en función al uso de suelo. El de uso ganadero presentó aproximadamente 70 ng g^{-1} , mientras en los suelos con vegetación natural, el que presentó la más alta concentración fue el popal-apompal (45 ng g^{-1}). En tanto que en los cocoteros se detectó una concentración de 10 ng g^{-1} . Éstos resultados coinciden con las concentraciones reportadas en otros suelos de regiones tropicales. Existen diferentes fuentes de contaminación en la zona que inciden en gran medida en la abundancia y concentración de los HAPs en el suelo.

Palabras clave: Contaminantes orgánicos, HAPs, suelos tropicales.

ABSTRACT. This study was carried out in the low alluvial plain of the state of Tabasco, specifically in the oil district of Cinco Presidentes. The objective was to determine the range of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) concentrations in soils used for different purposes in an oil zone, in order to identify the origin of the organic compounds. Gas chromatography coupled with a mass spectrophotometer (CG-MS) in the selective ion (SIM) detection mode identified 30 aromatic compounds in the soil samples. PAH concentrations varied in relation to the use of the soil. Soils used for cattle rearing presented approximately 70 ng g^{-1} , whereas of the soils with natural vegetation, that with popal-apompal presented the greatest concentration (45 ng g^{-1}). Coconut palm soils recorded a concentration of 10 ng g^{-1} . These results agree with the concentrations reported for other soils in tropical regions. There are different sources of pollution in the area that markedly affect the abundance and concentration of PAHs in the soils.

Key words: Organic pollutants, PAHs, tropical soils.

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos orgánicos derivados de la combustión de material orgánico, principalmente, contienen al menos dos anillos aromáticos; 16 de ellos son denominados "contaminantes prioritarios" por la Agencia de Protección Ambiental de los Es-

tados Unidos debido a su amplia distribución en el ambiente y por sus propiedades mutagénicas, carcinogénicas y teratogénicas (Zhang *et al.* 2006; Morrillo *et al.* 2008).

Los HAPs emitidos a la atmósfera por diversas actividades antrópicas pueden estar presentes en la fase gaseosa o asociados a partículas y a través de las corrientes de aire se favorece su dispersión

a grandes distancias, por lo que se han detectado en agua y suelo en sitios alejados de la fuente que los generó (Agarwal 2009). Las propiedades físicas y químicas de los HAPs de bajo peso molecular (dos a tres anillos aromáticos) hacen de ellos candidatos ideales para su dispersión a través de la atmósfera (Daly *et al.* 2007). En cambio los HAPs de mayor peso molecular (cuatro a siete anillos aromáticos), tienen mayor afinidad por el material particulado como cenizas y con la materia orgánica del suelo siendo más persistentes en el ambiente (Ma *et al.* 2005; Cai *et al.* 2008; Maliszewska *et al.* 2009).

Los HAPs se clasifican según su origen en: biogénico, petrogénico y pirogénico. Los HAPs biogénicos son producto de procesos metabólicos de organismos microscópicos, y microscópicos entre estos las plantas y las termitas donde se ha comprobado que aportan al suelo, naftaleno y perileno (Wilcke *et al.* 2005). También provienen de la degradación de la materia orgánica en condiciones aerobias y anaerobias que según Wilcke (2007) son la fuente de HAPs de 4, 5 y 6 anillos debido a que algunos son precursores del humus.

Los HAPs petrogénicos son derivados del petróleo, sus principales compuestos incluyen homólogos alquilados (con radicales) y no sustituidos (compuestos padre) de naftalenos, fluorenos, fenantrenos, dibenzotiofenos y crisenos (Johnsen & Karlson 2007), donde los homólogos alquilados son más abundantes que los compuestos padre. Generalmente ingresan al ambiente en fase gaseosa (por evaporación-depositación) y en fase líquida (derrames de crudo) principalmente. Los HAPs pirogénicos son producto de la combustión incompleta de todo material orgánico, incluyendo: hidrocarburos y carbón mineral. De acuerdo con Thorsen *et al.* (2004) predominan los compuestos aromáticos padre de 3 y 5 anillos, tales como el antraceno y el benzo(a)pireno. Otros compuestos típicos son el fenantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno y benzo(b+k)fluoranteno (Krauss *et al.* 2000; Wilcke 2007; Chrysikou *et al.* 2008). La combustión de materiales orgánicos se reconoce como la fuente principal de HAPs en el ambiente (Thiele & Brummer 2002; Cram *et al.* 2004).

Aunque esta clasificación es simple, no siem-

pre resulta útil para discernir las fuentes de HAPs en un sitio dado debido a que: i) un mismo compuesto puede provenir de diferentes fuentes; ii) dependiendo de la temperatura de combustión, duración del proceso, las condiciones de la flama (oxígeno) y del tipo de material orgánico se obtienen perfiles de HAPs diferentes (Daly *et al.* 2007; Chrysikou *et al.* 2008) y iii) una vez expuestos sufrirán procesos de transformación que dependerán de las características químicas de los compuestos y de las variables ambientales (Ma *et al.* 2005; Cai *et al.* 2008; Maliszewska *et al.* 2009, Ortiz *et al.* 2007).

Wild & Jones (1995) estiman que 90 % de los HAPs emitidos en Gran Bretaña son retenidos en los suelos; ya que estos contaminantes tienen un tiempo de residencia de más de 20 años en el ambiente (Wilcke 2007). Las concentraciones de HAPs medidos en suelos de sitios no contaminados van de 0.1 a 54 $\mu\text{g g}^{-1}$ y muchos autores atribuyen tales valores a los aportes antropogénicos por emisiones de quema de materiales vegetales y/o combustibles (Wang *et al.* 2010). En el estado de Tabasco se han diagnosticado diferentes niveles de contaminación en las zonas petroleras del estado y se han relacionado a los continuos derrames, fugas, y emisiones de las instalaciones petroleras (Ortiz *et al.* 2007). En suelos del Distrito Cinco Presidentes, se detectaron concentraciones altas de HAPs en los horizontes orgánicos superficiales (Hf y Hh, 0-10 cm de profundidad) y se infirió que en algunos sitios los compuestos provenían de la quema de vegetación dada su lejanía de las instalaciones petroleras (Cram *et al.* 2004), similar a lo descrito por Pichler *et al.* (1996) y Sarpapakorn *et al.* (2007) en horizontes orgánicos (L, Of, Oh), de suelos de regiones boscosas alejadas de zonas urbanas e industriales en Alemania, que reportan valores entre 0.25 y 18.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ y también en suelos urbanos de China (Liu *et al.* 2010). Dada la escasez de estudios y ausencia de criterios específicos y definidos, es necesario contar con información sobre las concentraciones presentes de HAPs en suelos, que permitan identificar la fuentes de emisión pirogénica y biogénica), para poder diferenciarlas de las petrogénicas (únicamente debidas al uso y manejo de hidrocarburos). Por tal motivo, el objetivo de este estudio fue medir concentraciones de HAPs

en diferentes suelos con vegetación natural y uso agropecuario alejados de instalaciones petroleras en el área del Distrito Petrolero de Cinco Presidentes para identificar los HAPs de origen biogénico, pirogénico y petrogénico con base en los perfiles cromatográficos y los compuestos individuales definidos en la literatura como propios de una fuente específica (Stout & Uhler 2003).

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo de suelos

La zona de estudio se localiza en la planicie de origen aluvial con una superficie de 23 076.49 km², donde los suelos dominantes en la zona son el Histosol-gleysol con 13.78 %, seguido del Gleysol con 8.53 %, además existen otras unidades de suelo como los Acrisoles, Vertisoles y Arenosoles en extensiones de 0.5 a 1.5 ha (Ortiz *et al.* 2005). En Gleysol, Arenosol y Gleysol-Vertisol se muestrearon cinco puntos; en Acrisol seis puntos y en Histosol tres puntos.

Se tomaron muestras de suelo en 5 usos de suelo diferente en la zona incluyendo zonas con vegetación natural y de uso de suelo antrópico: HM - manglar, HPA - humedales de popales-apompales, CC - cocoteros, HDA - humedales drenados con uso de suelo agrícola (maíz y cacao), HDA - humedales drenados con uso de suelo potrero (ganado vacuno).

En cada uso de suelo se eligieron 5 cuadrantes de aproximadamente 0.2 ha alejados a más de 2 km de instalaciones petroleras incluyendo ductos, para descartar en la medida de lo posible suelos afectados por derrames de crudo. En cada cuadrante se tomó una muestra compuesta de 10 submuestras de suelo superficial (0-10 cm de profundidad). (Figura 1). En total fueron 24 muestras, ya que en HPA era difícil el acceso por ser sitios inundados.

Las muestras se almacenaron a una temperatura de 4 °C en frascos de vidrio de boca ancha previamente enjuagados con hexano, forrados con papel aluminio y sellados con cinta teflón (API 1987). En el laboratorio se secaron a temperatura ambiente, se tamizaron y homogenizaron a través de una malla de 0.5 mm, posteriormente, se guardaron en frascos de vidrio forrados en aluminio y se mantuvieron en

refrigeración a 4 °C.

Análisis físico y químico del suelo

Los análisis de pH de la solución del suelo (Reyes 1996), materia orgánica (Walkley & Black, 1934), tamaño de partículas- textura (hidrómetro, Bouyoucos 1962) y conductividad eléctrica (extracto de saturación, Hillel 1980) se realizaron de acuerdo a lo descrito por la NOM-021-SEMARNAT-2000.

Análisis de los HAPs

La extracción de HAPs se realizó con el método UNEP 20 (UNEP 1992) se utilizaron los solventes hexano y diclorometano (Buirnick & Jackson, Honeywell Internacional Inc, Muskagon USA) grado HPLC en una mezcla 1:1; empleando un equipo Soxhlet durante 8 h. Se realizaron muestras duplicadas cada 5 muestras, donde la variación entre ellas fue menor al 20 % en los HAPs analizados conforme a los criterios sugeridos por la EPA (1981). Al finalizar la extracción, el extracto se concentró en rotavapor a un volumen de 5 mL. La limpieza del extracto se realizó en columnas cromatográficas con sulfato de sodio, sílica gel y alúmina, donde la fracción de HAPs; se obtuvo con una mezcla de solvente hexano:diclorometano en dos proporciones 9:1 (30 mL) y 5:5 (20 mL). La muestra orgánica se aforó a 0.5 mL y posteriormente se transfirió a un vial reconstituyéndose a un volumen de 1 mL con iso-octano para su posterior inyección en el CG-MS.

Como parte del control de calidad, en cada lote de 5 muestras se analizó un blanco de reactivos para determinar la contaminación a lo largo del proceso analítico de la muestra. Los compuestos identificados como contaminantes de laboratorio fueron restados de las muestras problema, en esta situación se encontró al naftaleno (Nap), fenantreno (Phe), fluoranteno (Fla) y pireno (Pyr) en un intervalo de 1 a 8 ng mL⁻¹. Además, se corrieron durante el análisis tres muestras de material de referencia proveniente del Instituto Federal Alemán para Materiales de Prueba e Investigación (BAM por sus siglas en alemán) etiquetado como: HAPs en Suelo BAM-U013; el porcentaje de recuperación promedio fue de un 50 a 80 % para los compuestos aromáticos individuales, siendo los de baja recuperación el Nap,

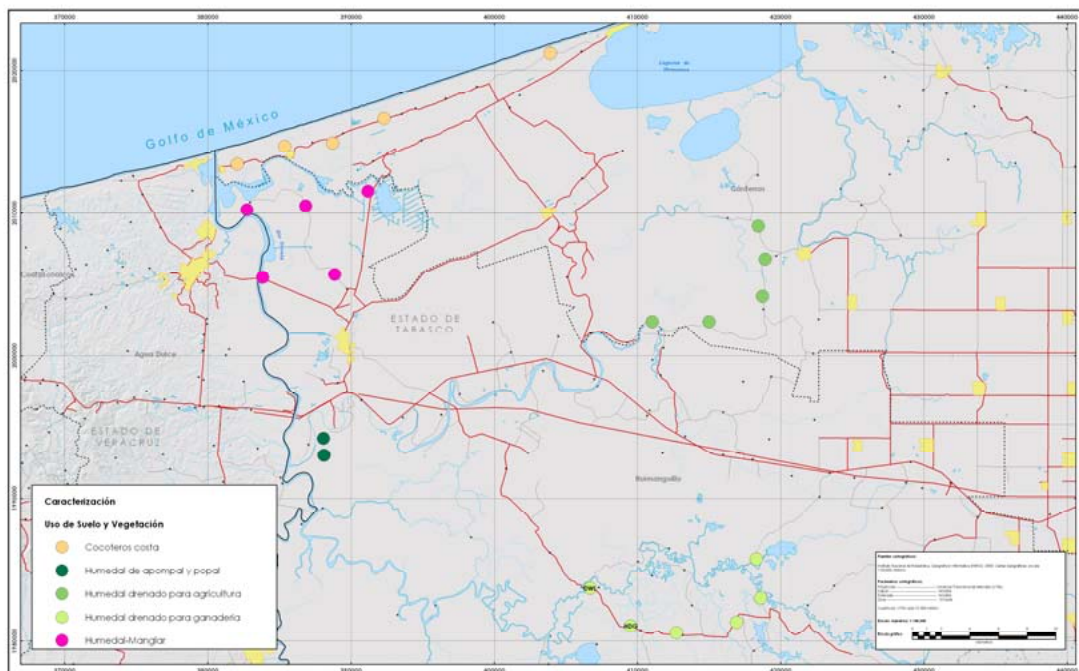


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo en la planicie baja aluvial de Tabasco.
Figure 1. Location of the sampling sites in the low alluvial plain in Tabasco.

Ace y Acy.

Las condiciones de trabajo en el CG-MS fueron las siguientes: se empleó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 acoplado a un detector de masas Agilent 5973 con cuadrupolo con impacto electrónico, el método de análisis fue en modo de monitoreo de ión seleccionado (SIM) con inyector automático. La temperatura del inyector de vaporización de temperatura programada "PTV" fue de 300 °C, modo de inyección Splitless, empleando un volumen de inyección de 1 μL , columna capilar Zebron ZB-5, gas acarreador Helio a 1 mL min^{-1} , con una rampa de temperatura de 90 a 300 °C, la temperatura de la línea de transferencia fue de 280 °C, la temperatura de la fuente de iones de 230 °C y la temperatura del cuádruplo 150 °C. Los compuestos analizados se describen en la Tabla 1.

La curva de calibración se preparó en un intervalo de 2 a 1250 ng mL^{-1} (ppb) empleando como estándares internos 1,4-diclorobenceno d₄, naftaleno d₈, acenafteno d₁₀, fenantreno d₁₀, pireno d₁₀, criseno d₁₂, perileno d₁₂-IST 370 y ISM 560 UltraScientific. La identificación de los tiempos de

retención se estableció con la mezcla de HAPs (SULPELCO 48905U). El límite de detección para todos los compuestos individuales de HAPs fue de 0.01 ng g^{-1} . La verificación del equipo se realizó cada diez muestras con la inyección de un estándar control de 1.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$, así como con la corrida de blancos electrónicos para corroborar la limpieza del sistema cromatográfico. A partir de la curva de calibración de estándares deuterados se procedió con el cálculo de concentración de los compuestos aromáticos individuales en las muestras.

RESULTADOS

Características del suelo

Las propiedades de los cinco suelos analizados se presentan en la Tabla 2. La textura va de arcillosa en humedales (manglar, popal-apopal) a arenosa en los suelos de la costa (cocotales); mientras que en los suelos bajo uso agropecuario (humedales drenados) en su mayoría es franca. El pH fue ligeramente ácido en la mayor parte de los sitios (5.40-6.16). El contenido de materia orgánica fue de 2.4% en los

Tabla 1. Concentraciones de HAPs reportadas para varias regiones del mundo.
Table 1. PAH concentrations reported for several regions of the world.

Área o País Área o País	Tipo y/o uso de suelo	HAPs $\mu\text{g/g}$ (ppm)	Origen de los HAPs	Compuestos reportados	Autor
Norte de Europa	Suelos agrícolas	0.10-10.00	Actividad biológica (síntesis de plantas) y fuegos naturales	—	Edwards 1983 y Terytze <i>et al.</i> 1998
Tailandia	Suelos hidromórficos tropicales	0.01-0.38	Degradación de material orgánico	Nap, Phe, Per	Wilcke 2007
Brasil	Suelos de sabana	0.10-10.00	Actividad biológica (vegetación y termitas)	Nap, Cry, Phe, Fla, Pyr	Wilcke 2007
Europa Central	Suelos agrícolas	0.05-0.5	Aporte de tráfico vehicular	Fla, Pyr, Cry, BbkF	Zhang <i>et al.</i> 2006
Norte de Europa	Suelos agrícolas	0.108-54.5	Combustión domestica	Fla, Pyr, BeP	Atanassova & Brummer 2004
Wales, Inglaterra		0.108-54.50	Combustión de carbón	Fla, DbA, Cry	Zhang <i>et al.</i> 2006
Moscú, Rusia	Suelos de pastizales	0.05-1.35	Combustión doméstica	—	Zhang <i>et al.</i> 2006
Europa occidental	Suelos urbanos	4.42	Tráfico vehicular	BaP, BeP, Bg- hi	Zhang <i>et al.</i> 2006
Hong Kong, China	Suelos de bosque y Pastizal	0.02-0.05 0.001-0.07	Quema de vegetación	Fla, Nap, BaP Fla, Bghi, BaP	Zhang <i>et al.</i> 2006
México	Histosoles/Gleysoles	0.03-20.2	Quema de vegetación	Flu, Phe, Fla, Pyr, BaA, Cry,	Cram <i>et al.</i> 2004

Nota: — No reportan compuestos característicos.

sitios con cocoteros, de 5.5-7.6 % en los sitios con manglar y humedales drenados y de 39.6 % en los suelos inundados con popal-apompal.

Materia orgánica en suelo de la llanura

Las concentraciones de HAPs en estos suelos parecen indicar una asociación con la cantidad de materia orgánica del suelo, como es el caso de los suelos con vegetación natural (cocotero, manglar y apompal) al presentar una correlación de 0.88, coincidiendo con lo reportado por Fernández *et al.* (2003), Bogan & Sullivan, (2003), Saparpakorn *et al.* (2007), Daly *et al.* (2007) particularmente en un ambiente tropical (Figura 2). Mientras para los suelos con uso agropecuario (agrícola y ganadera) no muestran una asociación directa entre los valores de HAPs y la materia orgánica pues al asociarlos con las demás muestras la correlación se reduce a 0.04; probablemente debido a la intervención humana donde se altera la condición y calidad de la materia orgánica al acelerar los procesos de descomposición.

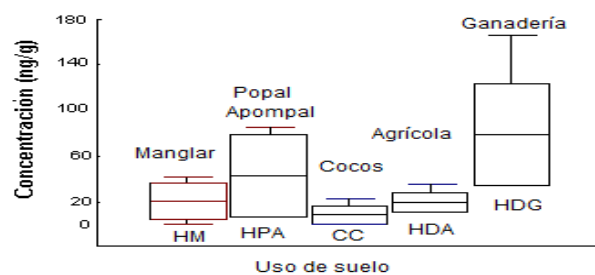


Figura 2. Contenido de HAPs en sitios de la planicie baja aluvial. La barra superior indica el valor máximo y la inferior el valor mínimo, la caja parte superior es la desviación estándar positiva y la parte inferior es la desviación estándar negativa mientras la barra central de la caja representa la media.

Figure 2. PAH content in sites in the low alluvial plain. The upper and lower bars indicate the maximum and minimum values, the upper and lower boxes indicate the positive and negative standard deviations, and the central bar of the box represents the mean.

La presencia de los HAPs en los suelos de uso agropecuario en mayores valores probablemente son aportados por la depositación debido a la constante combustión del material orgánico con fines agrícolas apreciada en campo y/o la cercanía de instalaciones

Tabla 2. Compuestos analizados por cromatografía de gases.
Table 2. Compounds analysed by gas chromatography.

Compuesto	Abreviatura	Peso molecular (u.m.a)	No. de anillos
1. Indeno	Ino	116	2
2. Naftaleno	Nap	128	2
3. Acenaftileno	Acy	152	3
4. Acenafteno	Ace	154	3
5. Fluoreno	Flu	166	3
6. Fenantreno	Phe	178	3
7. Antraceno	Ant	178	3
8. 2-Metilantraceno	2Man	192	3
9. 1-Metilantraceno	1Man	192	3
10. 9-Metilantraceno	9Man	192	3
11. 3,6 Dimetilfenantreno	Dmp	206	3
12. Fluoranteno	Fla	202	4
13. Pireno	Pyr	202	4
14. Benzo(a)fluoreno	BaF	216	4
15. Reteno	Ret	234	3
16. Benzo(a)antraceno	BaA	228	4
17. Criseno + Trifenileno	Cry	228	4
18. Benzo(e)pireno	BeP	252	5
19. Benzo(a)pireno	BaP	252	5
20. Perileno	Per	252	5
21. Benzo(b+k+j)fluoranteno	BbkF	252	5
22. 7,12-Dimetilbenzo(a)antraceno	Dmb	256	4
23. 3-Metilcolantreno	Mec	268	5
24. Dibenzo(a,h)acridina	DhA	279	5
25. Dibenzo(a,j)acridina	DjA	279	5
26. Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Ind	276	6
27. Dibenzo(a,h-a,c)antraceno	DaA	278	5
28. Benzo(g,h,i)perileno	Bghi	276	6
29. Coroneno	Cor	300	7
30. Dibenzo(a,e)pireno	DeP	302	6

petroleras (chimeneas), dada la presencia del Fla, Phe y Pyr como compuestos derivados de la combustión, coincidiendo con lo reportado por Mastral & Callen (2000).

Hidrocarburos aromáticos en suelos

Los suelos presentaron concentraciones de HAPs que van desde valores por debajo del límite de detección (0.1) a 166 ng g⁻¹, El suelo de uso ganadero presentó una alta variabilidad en los contenidos de HAPs con el promedio más alto (70 ng g⁻¹) de todos los sitios estudiados. y las muestras de suelo más arenosos (CC) presentaron los valores más bajos, con un promedio de 45 ng g⁻¹ (Figura 3).

De los 30 compuestos analizados se detecta-

ron 16 y abarcan compuestos de 2 anillos, como el Nap, a 5 anillos (BbkF). No se detectaron compuestos de alto peso molecular (> 256, Figura 4). Las concentraciones más altas se registraron para el 1Man y DMP en suelos HDG (uso ganadero) (Figura 4 y 5). El Nap, Phe, Fla y Pyr aparecen en 70 % de las muestras analizadas.

El sitio CC (cocoteros) registró tres compuestos aromáticos: Nap (5 a 17 ng g⁻¹), Phe (3 a 4 ng g⁻¹) y Fla (2.5 ng g⁻¹). En manglar 8 y en humedales de popal-apompal 12 con compuestos de hasta 5 anillos. En HDG (ganadería) 13 compuestos de hasta 4 anillos y en HDA 7 compuestos de hasta 4 anillos (Figura 5).

De acuerdo a la composición individual de los compuestos se clasificó de la siguiente forma:

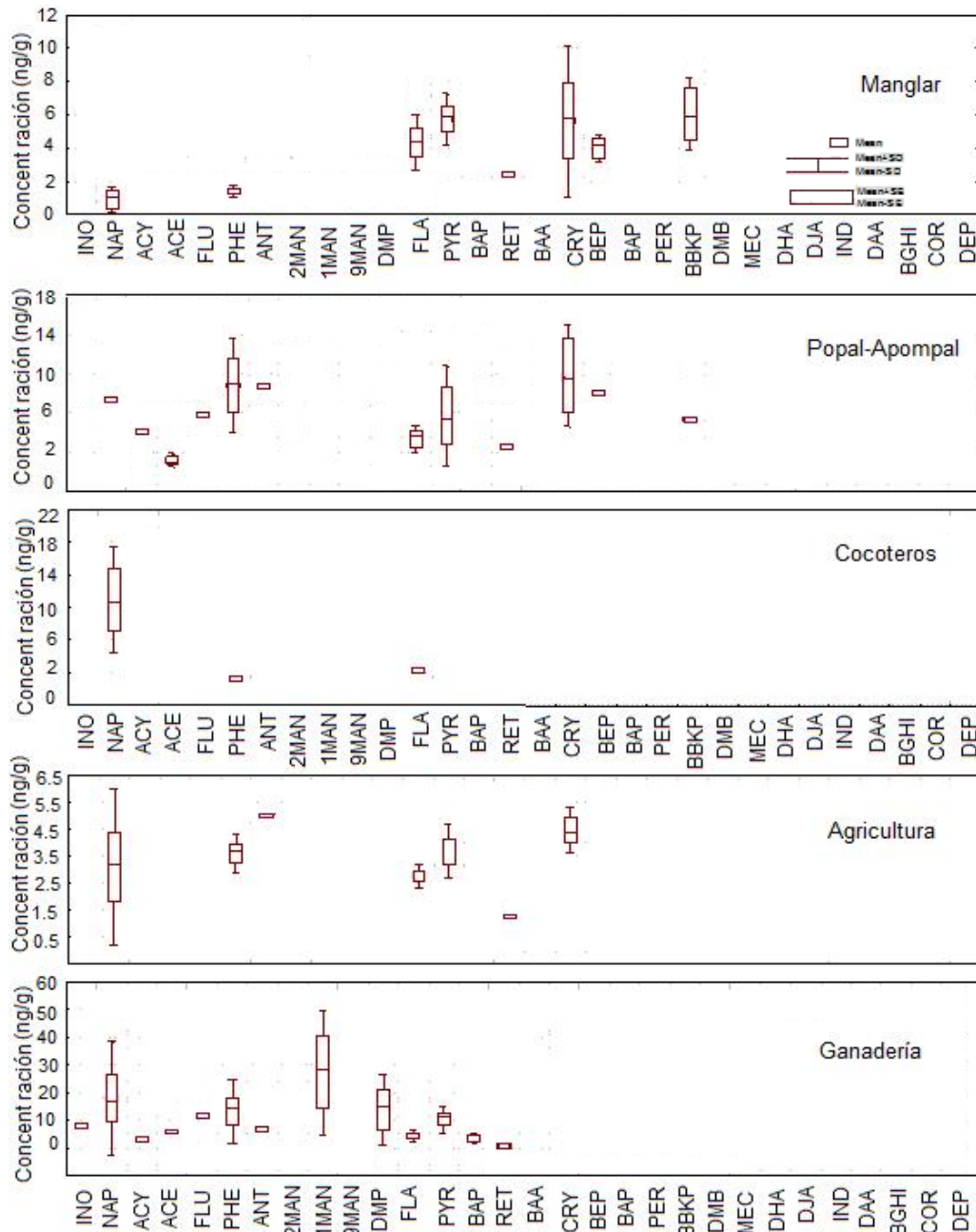


Figura 3. Contenidos de HAPs individuales en los sitios ubicados en la planicie baja aluvial del estado de Tabasco..
 Figure 3. Individual PAH contents in the sites located in the low alluvial plain of the state of Tabasco.

Fuente biogénica. Nap, Per, compuestos de 4, 5 y 6 anillos, 18 aromáticos en total):
 Humedales de manglar y popal-apopmal (HM+HPA) con un total de 7 HAPs diferentes
 > Humedales drenados (HDA+HDG) con un total

de 4 HAPs diferentes > Cocoteros (CC) con un total de 3 HAPs diferentes.
Fuente pirogénica. (compuestos de 3, 4 y 5 anillos, 24 aromáticos en total):
 Humedales de popal-apopmal (HPA) con 12 HAPs

de baja cantidad de anillos > Humedales drenados para ganadería (HDG) con 11 HAPs de pocos anillos > Manglares (HM) con 8 HAPs de bajo peso > Humedales drenados para agricultura (HDA) con 6 HAPs de bajo peso > cocoteros (CC) con 3 HAPs de bajo peso.

Yunker *et al.* (2002), describen que el Nap probablemente tiene un origen biológico mientras el Phe, Fla, Pyr y Cry son producto de la quema de vegetación, mientras la presencia de HAPs de alto peso molecular como el BeP y BbkF se pueden atribuir a la quema de combustibles fósiles o de petróleo.

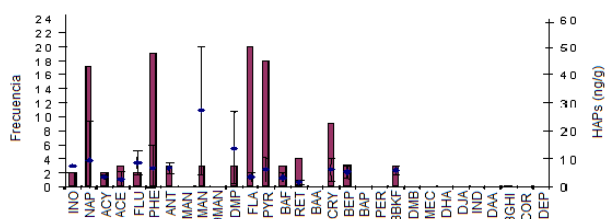


Figura 4. Frecuencia de aparición y contenido promedio con desviación estándar de los diferentes HAPs en las muestras de los sitios analizados (24 muestras).

Figure 4. Frequency and average content, with standard deviation, of the different PAHs in the samples of the study sites (24 samples).

DISCUSIÓN

En los suelos estudiados solo el 75 % de ellos presentaron valores por debajo de 50 ng g^{-1} de HAPs con uso de vegetación natural (manglar, cocotero, apompal) y agrícola (maíz y cacao), donde destaca el Phe, el Cry y el Fla coincidiendo con lo reportado para zonas tropicales como Uberlandia (Brasil), El Cerrado (Brasil) y Bangkok (Tailandia), en estos estudios, se reportan como constituyentes principales al Phe, Cry, BaA, BeP y BaP (Krauss *et al.* 2000; Wilcke 2007), a los que se atribuye como fuente de origen la quema de material orgánico (vegetación y/o combustibles). En campo se apreció la quema en algunos terrenos para el control de malezas en como una práctica común y que constituyen una fuente adicional de aporte de HAPs (Krauss *et al.* 2005).

En un análisis ambiental de tipo forense se

recurre a la “huella digital” el cual pretende identificar un contaminante a través de la composición de los HAPs particulares (Yunker *et al.* 2002; Stout & Uhler 2003; Zielinska *et al.* 2004), como las abundancias relativas de los mismos en una matriz dada; apoyada por la comparación de cromatogramas, identificación de compuestos individuales y uso de paquetes estadísticos (Chrysikou *et al.* 2008).

El suelo de los cocoteros presentó un promedio de 10 ng g^{-1} de HAPs, probablemente debido a la textura arenosa y bajo contenido de materia orgánica (2.4 %), lo cual no favorece la retención de los contaminantes aromáticos dando lugar a una lixiviación (Zavala *et al.* 1996). La presencia del naftaleno en el suelo puede deberse a la actividad biológica como lo señala Wilcke (2007) en suelos tropicales con presencia de nidos de termitas.

Para los suelos con vegetación hidrófila se apreció una combinación de fuentes de HAPs de origen biológico y pirogénico; para el primer caso, el Nap su valor oscila de 1 a 6 ng g^{-1} siendo inferior al suelo de uso ganadero (18 ng g^{-1}). En el segundo caso se presentaron el Fla, Pyr, Cry y BeP (4 a 6 ng g^{-1} promedio), estos valores son menores a los registrados al suelo dedicado a la ganadería para el Fla, Pyr, BaP y Ret (8 a 15 ng g^{-1} en promedio). Esto es atribuible a las quemadas cercanas a estas zonas, para el primer caso la quema de maleza y pastos secos que, como se explicó, es una práctica común y en el segundo caso, la existencia de quemadores de la industria petrolera. De acuerdo a las características físicas y químicas como un 39 % de materia orgánica, textura arcillosa y saturación durante 60 a 70 % del año, dichas condiciones favorecen la anaerobiosis, la adsorción y una baja tasa de degradación.

Para los suelos drenados, tanto de uso agrícola como pecuario, se presenta una combinación de fuentes de origen indiscernibles, con menores concentraciones (Acy, Ace, Flu, Ant entre otros) que en los humedales no drenados, de acuerdo a la presencia de diferentes compuestos individuales de HAPs esto probablemente se deba a las características edáficas de cada sitio, como se refleja en los parámetros físicos y químicos (Tabla 1), esto es comparable a lo reportado por Liu *et al.* (2010).

Tabla 3. Principales características de los suelos de la planicie baja aluvial de Tabasco.
Table 3. Main characteristics of the soils of the low alluvial plain in Tabasco.

Propiedades del suelo	Sitios				
	Manglar	Popal y apopmal	Cocoteros	Ganadería	Agricultura
pH (H ₂ O)	5.62 ± 0.32	5.40 ± 0.00	6.14 ± 0.19	6.16 ± 0.17	5.71 ± 0.14
Conductividad Eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	3163 ± 4847	553 ± 59	58.2 ± 41.1	76.3 ± 18.1	47.3 ± 29.7
Materia Orgánica (%)	7.6 ± 3.9	39.6 ± 1.5	2.4 ± 1.1	5.7 ± 2.1	5.5 ± 0.8
Retención de humedad (%)	92.8 ± 1.9	93.3 ± 2.8	33.0 ± 10.3	41.4 ± 6.5	36.0 ± 4.4
Clase textural	Limo arcilloso	Limo arcillo arenoso	Arenoso	Limo arcilloso	Limo arcilloso

n.d.: No determinado, HM: Humedal-Manglar, HPA: Humedal-Popal y Apopmal, CC: Costa-Cocoteros, HDG: Humedal-Drenado para Ganadería, HDA: Humedal Drenado para Agricultura.

La presencia de HAPs de origen petrogénico en la zona es indicativo de una extensa dispersión favorecida por las corrientes de aire y que tiende a depositar contaminantes en sitios alejados de la fuente de origen, como serían los quemadores de las instalaciones petroleras, además de la contribución de las fuentes móviles como el intenso tráfico vehicular (gasolina-diesel).

La presencia de HAPs de origen pirogénico y petrógeno en los suelos se explica por la dispersión de contaminantes en los alrededores de la fuente contaminante, como lo describe Finizio *et al.* (1998) en un análisis global del comportamiento de contaminantes orgánicos. Además Hunt (1996), Finizio *et al.* (1998) y Wang *et al.* (2010) describen que los suelos tienden a acumular un gran número de contaminantes orgánicos a través de la deposición atmosférica.

Los valores reportados en este estudio muestran distintos valores y tipos de HAPs, esto se atribuye a factores derivados del uso del suelo, lo que coincide con lo reportado por varios autores como Terytze *et al.* (1998); Wilcke *et al.* (2005) y Chen *et al.* (2005) que reportan las características particulares (uso de suelo, condiciones ambientales, poblaciones cercanas entre otras) de cada sitio de estudio. Es importante destacar que los estudios relacionados referentes a la presencia de contaminantes orgánicos en suelo están influidos por las condiciones ambientales. Como es el caso de las zonas templadas y tropicales (Zhang *et al.* 2006); y con ello, las cantidades y tipos de HAPs presentes (Thiele & Brummer 2002; Atanassova & Brummer 2004; Wilcke 2007). Existe un intervalo amplio en la composi-

ción de HAPs individuales en los suelos de la planicie baja aluvial de Tabasco, los compuestos aromáticos detectados entre 10 a 40 ng g⁻¹ para la zona de estudio fueron los de 2 a 5 anillos, y en algunos sitios de 2 a 6 anillos, de los cuales, algunos han sido reportados como productos de la actividad biológica (Zhang *et al.* 2006). Otros estudios, reportan al Flu, Phe, Pyr, Cry y BaP- 3 a 5 anillos- como derivados de la quema de la vegetación bajo ciertas condiciones ambientales (bajo contenido humedad, tipo de vegetación -leñosas o herbáceas- principalmente) (Simoneit 2002; Yunker *et al.* 2002; Chrysikou *et al.* 2008). En tanto que al BbkF, Ind, DaA y Bghi - 5 a 6 anillos- se les asocia con la quema de productos derivados del petróleo (Braga *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2006).

Para la zona de estudio el intervalo de HAPs totales obtenido fue de 0.01 a 167 ng g⁻¹, estos valores se encuentran entre 10 al 12% cercanos del valor máximo de los reportados en sitios tropicales, como se observa en la tabla 3 en la que se comparan los valores de los HAPs individuales de suelos tropicales reportados en la literatura especializada. Los valores obtenidos para la planicie aluvial de Tabasco son comparables a los reportados para Brasil y Tailandia. En función al intervalo de concentraciones en sitios tropicales indicados en la tabla 4, tenemos el siguiente orden: Selva (Brasil) > Pastizal (Brasil) > Manglar (Tailandia) > Zona Aluvial Baja Tabasco (Este estudio, México) > Pastizal (Ghana). Indicando que las concentraciones de nuestra zona de estudio se ubican por debajo de la mayoría de los sitios tropicales.

Las concentraciones de HAPs obtenidas para

Tabla 4. Comparación de HAPs (ng g^{-1} o ppb) en zonas tropicales.
Table 4. Comparison of PAHs (ng g^{-1} or ppb) in tropical areas.

Compuesto	Bangkok, Tailandia ¹ (Manglar)	Uberlandia, Brasil ¹ (Pastizal)	Cuenca Amazónica Brasil ¹ (Selva)	Ghana (Pastizal) ¹	Este estudio (Zona natural y
Acy	0.1-4	L.D.-3	0.2-2	0.1-2	L.D.-4
Ace	0.1-6	0.1-4	0.2-2	0.4-0.8	L.D.-4
Flu	0.2-4	0.2-4	0.5-7	1-2	L.D.-11
Phe	L.D.-61	0.6-48	7.7-35	7-11	L.D.-33
Ant	0.1-5	L.D.-6	0.3-3	1-2	L.D.-9
Fla	L.D.-45	0.5-56	0.4-5	3-5	L.D.-11
Pyr	0.3-48	0.4-39	0.3-2	3-4	L.D.-21
BaA	0.1-35	0.1-25	L.D.-0.2	0.9-1	L.D.
Cry	0.3-30	0.3-32	L.D.-0.6	3-4	L.D.-13
BbkF	0.8-50	0.4-56	0.1-1	6-7	L.D.-8
BeP	0.6-25	0.2-22	L.D.-0.3	3-4	L.D.-5
BaP	0.2-22	0.1-25	L.D.-1	2-3	L.D.
Per	0.1-136	0.2-38	0.5-11	2-19	L.D.
Ind	0.4-28	0.2-64	L.D.-0.2	2-3	L.D.
DaA	L.D.-42	0.1-14	L.D.-0.2	0.2-0.5	L.D.
Bghi	0.7-59	0.4-60	L.D.-0.2	1-2	L.D.
HAPs-EPA	11.0-347	6-361	15-397	15-18	L.D.-41

Nota: * L.D.: Límite de Detección. ¹ Wilcke 2007

los suelos de la planicie aluvial de Tabasco muestran una diversidad y concentración diferentes probablemente por el uso de suelo catalogado en vegetación natural y aquellos influidos por las actividades humanas, y al comparar dichos compuestos orgánicos con la literatura se detectó algunas fuentes probables en la zona de estudio. En general, los compuestos aromáticos dominantes en la zona son el Phe, Fla, Pyr.

La primera fuente es de origen biológico que se ubicó en los sitios con vegetación natural (manglar-popal) al detectar hidrocarburos propios de los vegetales, y el cual se ha descrito que la misma vegetación tiene un aporte de hidrocarburos aromáticos en el ambiente así como en algunos casos la presencia de algunos insectos. Esto concuerda con lo reportado en los estudios realizados por Finizio *et al.* (1998) y Bogan & Sullivan (2003) al detectar compuestos propios de la vegetación en el suelo.

La segunda fuente fue dada por la quema de vegetación (pastos) en el sitio de ganadería donde la quema es una actividad común en la renovación de los pastos, sobresaliendo con respecto a los demás sitios analizados. La tercera fuente de contaminación hallada es probablemente la petrogénica,

por la presencia de algunos compuestos individuales característicos del petróleo o de combustibles fósiles por la depositación atmosférica como se ha señalado en investigaciones similares (Maliszewska 2009). En función a la presencia y valores de algunos HAPs individuales como el fluoreno, pireno, criseno, re-teno, benzo(a)fluoranteno y benzo(k) fluoranteno; la fuente de origen de importancia es la quema del material orgánico (vegetación y quema de combustibles fósiles).

De los compuestos aromáticos considerados por la NOM-138-SEMARNAT/SS-2003, de los cuales se analizó al benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(123-cd)pireno solo se detectó la suma del benzo(b y k)fluoranteno en la zona del manglar y popal-apompal en un valor promedio de 5 ng g^{-1} , mientras los otros compuestos se consideraron por debajo del límite de detección en todos los sitios analizados. Estos no representan ningún riesgo de contaminación al no superar el valor de uso agrícola de 2 mg kg^{-1} para los compuestos aromáticos descritos excepto para el benzo(k)fluoranteno de 8 mg kg^{-1} .

Con la aplicación de la metodología forense en la identificación de fuentes contaminantes se logró conocer tres fuentes de contaminación probables en función a la presencia de HAPs en forma espacial en esta zona como se aprecian en los resultados obtenidos en este trabajo, destacando la combustión de material orgánico (vegetación y combustibles fósiles). Es recomendable recurrir a este tipo de metodología para conocer el panorama de contaminación en una zona determinada y con ello dar recomendaciones adecuadas para el control de dichos contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa CONACYT-SEMARNAT por el apoyo financiero brindado a través del proyecto de investigación C1-2002-826 "Contaminación de suelos con hidrocarburos aromáticos policíclicos en el Estado de Tabasco: fuentes, disponibilidad y toxicidad" así como a Antonio Trujillo en la toma de muestras en campo y Omar Amador del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM por el análisis de hidrocarburos aromáticos.

LITERATURA CITADA

- Agarwal T (2009) Concentration level, pattern and toxic potential of PAHs in traffic soil of Delhi, India. *Journal of Hazardous Materials* 171: 894-900
- API (1987) Manual of sampling and analytical methods for petroleum hydrocarbons in groundwater and soil. API Publication No. 4449 Health and Environmental Sciences Department, Meryl Kane. USA.
- Atanassova I, Brümmer GW (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe. *Geoderma* 120: 27-34.
- Bogan BW, Sullivan WR (2003) Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 52: 1717-1726.
- Bouyoucos GJ (1962) Hydrometer improved method for making particle size analysis of soil. *Agronomy Journal* 54: 464-465.
- Braga JD, Garcia J, Monego E, Calesso E, Stefens JL, Wiegand F (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment* 39(9): 1609-1625.
- Cai QY, Mo CH, Wua QT, Katsoyiannis A, Zeng QY (2008) The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Science of the Total Environment* 389: 209-224
- Chen Y, Wang Ch, Wang Z (2005) Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants. *Environmental International* 31: 778-783.
- Chrysikou L, Gemenetzi P, Kouras A, Manoli E, Terzi E, Samara C (2008) Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece. *Environmental International* 34: 210-225
- Cram, S., Ortiz, R y Paéz, R. (2004) Hidrocarburos aromáticos policíclicos. 173-199 pags. En: Fernandez, A., Yarto, M. y Castro, J. (compiladores). *Las sustancias tóxicas persistentes*. INE-Semarnat, México.
- Cram S, Siebe C, Ortiz R, Herre A (2004) Mobility and persistence of petroleum hydrocarbons in peat soils of Southeastern México. *Soil & Sediment Contamination* 13: 341-360.
- Daly GL, Lei YD, Castillo LE, Muir DCG, Wania F (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Costa Rican air and soil: A tropical/temperate comparison. *Atmospheric Environment* 41: 7339-7350

- EPA (1981) Manual for analytical quality control for pesticides and related compounds in human and environmental samples. United States Environmental Protection Agency Second revision. EPA-600/2 81-059
- Fernández P, Carrera G, Grimalt JO, Ventura M, Camarero L, Catalan J, Nickus U, Thies H, Psenner R (2003) Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic hydrocarbons to remote areas. *Environmental Science & Technology* 37: 3261-3267.
- Finizio A, Di Guardo A, Cartmale L (1998) Hazardous air pollutants (HAPs) and their effects on biodiversity: An overview of the atmospheric pathways of persistent organic pollutants (POPs) and suggestions for future studies. *Environmental Monitoring and Assessment* 49: 327-336.
- Hunt MJ (1996) Petroleum geochemistry and geology. Second Edition. W. H. Freeman and Company. USA.
- INEGI (2006) Estado de Tabasco. [<http://www.inegi.gob.mx/tabasco>: 20 de Enero de 2011].
- Johnsen AR, Karlson U (2007) Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bio-availability, and microbial degradation. *Appl Microbiol Biotechnology* 76: 533-543.
- Krauss M, Wilcke W, Zech W (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated byphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environmental Pollution* 110: 79-88.
- Krauss M, Wilcke W, Martius C, Bandeira AG, García MVB, Amelung W (2005) Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* 135: 143-154.
- Liu S, Xia X, Yang L, Shen M, Liu R (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of different land uses in Beijing, China: Distribution, sources and their correlation with the city's urbanization history. *Journal of Hazardous Materials* 177: 1085-1092.
- Ma L, Chu S, Cheng H, Wang X, Liu X, Xu X (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in subsoil from outskirts of Beijing, People's Republic of China. *Geoderma* 129: 200-210.
- Maliszewska BK, Smreczak B, Klimkiewicz A (2009). Concentrations, sources, and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU: Poland as a case study. *Science of Total Environment* 407: 3746-3753.
- Mastral A, Callen MS (2000) A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science & Technology* 34(15): 3051-3056.
- Morillo E, Romero AS, Madrid L, Villaverde J, Maqueda C (2008) Characterization and Sources of PAHs and Potentially Toxic Metals in Urban Environments of Sevilla (Southern Spain). *Water Air Soil Pollution* 187: 41-51
- NOM-021-SEMARNAT-2000. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000 que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. *Diario Oficial de la Federación*. 31/diciembre/2002.
- NOM-138-SEMARNAT/SS-2003. Norma Oficial Mexicana NOM-138-SEMARNAT/SS-2003 que establece los límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación. *Diario Oficial de la Federación*. 29/marzo/2005.
- Ortiz PMA, Siebe C, Cram S (2005) Diferenciación geográfica de Tabasco. Capítulo 14 305-322. En *Biodiversidad del Estado de Tabasco*. Bueno J., F. Alvarez y S. Santiago Editores. Instituto de Biología, UNAM-CONABIO. México 386 p.
- Ortiz R, Siebe C, Díaz G, Cram S (2007) Fuentes de hidrocarburos en suelos orgánicos. *Terra latinoamericana* 25(2): 105-113.

- Palma L, Cisneros J (1996) Plan de uso sustentable de los suelos de Tabasco. Fundación Procede Tabasco A. C. Villahermosa Tabasco. 258 p.
- Pichler M, Guggenberger G, Hartmann R, Zech W (1996) Polycyclic aromatic hydrocarbons in different humus types. *Environmental Science & Pollution Research* 3(1): 24-31.
- Reyes JI (1996) Fundamentos teórico-prácticos de temas selectos de la ciencia del suelo Parte I. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa. México. 257 p.
- Saparpakorn P, Kim JH, Hannongbua S (2007) Investigation on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Soil Organic Matter: A Theoretical Approach. *Molecules* 12: 703-715.
- Stout SA, Uhler AD (2003) Distinguishing "background" hydrocarbons from contamination using chemical fingerprinting. *Environmental Claims Journal* 15 (2): 241-259.
- Simoneit BRT (2002) Biomass burning- a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17: 129-162.
- Siebe C, Cram S (1999) Diagnóstico de los efectos ambientales en la industria petrolera asociados a la Región Sur de PEP. PARS. Informe Final. Sistemas Terrestres Estudios Edafocológicos. No Control INF-EIII-100. PEMEX-Batelle/UNAM/IMP. 359 p.
- Terytze K, Baulke N, Bohmer W, Muller J (1998) Einschätzung der Konzentrationsprofile polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Böden des Biosphärenreservates Spreewald. *Zeitschrift für Umweltchemische Ökotoxikologie* 10: 326-332.
- Thiele S, Brummer GW (2002) Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biology Biochemistry* 34: 733-735.
- Thorsen W, Cope WG, Shea D (2004) Bioavailability of PAHs: Effects of soot carbon and PAH source. *Environmental Science & Technology* 38: 2029-2037.
- UNEP/IOC/IAEA (1992) Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Method No. 20. United Nations Experts Pollution (UNEP).
- Wang W, Massey-Simonich SL, Xue M, Zhao J, Zhang N, Wang R, Cao J, Tao S (2010) Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China. *Environmental Pollution* 158: 1245-1251
- Wilcke W, Krauss M, Safronov G, Fokin AD, Kaupenjohann M (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the Moscow Region - Concentrations, temporal trends and small scale distribution. *Journal of Environmental Quality*. 34(5): 1581-1590.
- Wilcke W (2007) Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. *Geoderma* 141: 157-166.
- Wild SR, Jones KC (1995) Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88: 91-108.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489-515.
- Zavala CJ, Ortiz CA, Ojeda ET, Botello AV (1996) Contaminación del suelo por hidrocarburos en el campo petrolero Samaria, Tabasco. En: Golfo de México, Contaminación e Impacto ambiental: Diagnóstico y Tendencias. EPOMEX Serie Científica. Universidad Autónoma de Campeche. 666 p.
- Zhang HB, Luo YM, Wong MH, Zhao QG, Zhang GL (2006) Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils. *Environmental Pollution* 14(1): 107-114.

Zielinska B, Sagebiel J, Arnott WP, Rogers CF, Kelly KE, Wagner DA, Ligthy JS, Sarofim AF, Palmer G (2004) Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science & Technology* 38: 2757-2767.