

# PREDICCIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE PIRENO Y FENANTRENO A TRAVÉS DE SU EXTRACTABILIDAD EN BUTANOL EN SUELOS CONTAMINADOS CON DIESEL

## Prediction of Bioavailability of Pyrene and Phenanthrene among Butanol Extractability in Soils Contaminated with Diesel

Gilberto Díaz<sup>1‡</sup>, Rutilio Ortiz<sup>1†</sup> y Carolina Bernal<sup>2</sup>

### RESUMEN

La evaluación del riesgo para la salud humana y el ambiente asociado a suelos contaminados con hidrocarburos se ha basado tradicionalmente en la utilización de técnicas exhaustivas de extracción del contaminante presente en el suelo. Sin embargo, sólo una fracción del total del contaminante tiene un efecto tóxico en los diferentes organismos. El presente estudio plantea determinar la fracción biodisponible de 2 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el suelo a través de una extracción química con butanol como un método rápido y económico. Además, esta extracción permite predecir los niveles de limpieza que se pueden alcanzar con un programa de bioremediación. Se realizó una extracción múltiple de fenantreno y pireno en suelos minerales contaminados por diesel de un terreno minero. Se observó que el fenantreno y pireno se extrajeron en menos de 4 h, destacando la afinidad de butanol por fenantreno. Se extrajeron muy poco en las muestras después de la bioremediación, lo que indica que el extracto con butanol puede predecir la capacidad de remediación del proceso de bioremediación. Se calculó un porcentaje de fenantreno y pireno disponible y éste fue similar al porcentaje de degradación obtenido en el experimento de bioremediación. En suma, estos resultados sugieren que el estudio de esta fracción podría ser utilizado en la predicción de los procesos de bioremediación y que es un buen indicador de la fracción biodisponible.

*Palabras clave:* comparación de degradación, suelo mineral, bioremediación.

### ABSTRACT

The assessment of human health and environmental risk associated with soils polluted by hydrocarbons is based on exhaustive techniques to extract the pollutants from the soil. Only a fraction of the pollutants has a toxic effect on different organisms. This study evaluated the availability of two aromatic compounds (pyrene and phenanthrene) in mineral soils using butanol for chemical extraction; this extraction can be useful in predicting degradation of these contaminants within bioremediation programs. The availability analyses were realized by multiple extractions of phenanthrene and pyrene from soils contaminated with diesel from mining terrain. Phenanthrene and pyrene were extracted in about 4 hours, phenanthrene showed outstanding affinity for the solvent. Butanol extraction is a good option for the characterization of the bioavailability of some aromatic hydrocarbons in soil and can be used to assess the capacity of a bioremediation program. Furthermore, this method is fast, precise and inexpensive.

*Index words:* degradation comparison, mineral soil, bioremediation.

### INTRODUCCIÓN

El manejo de suelos contaminados por hidrocarburos derivados de las actividades industriales, se debe evaluar considerando la magnitud y el riesgo que implican. Las evaluaciones del riesgo para la salud humana y el ambiente, se realizan para estimar el potencial de los contaminantes en generar efectos adversos en los organismos. Estas evaluaciones son un componente crucial para la toma de decisiones de las agencias gubernamentales reguladoras del ambiente y son usadas

<sup>1</sup> Instituto de Geografía. UNAM. Circuito exterior s/n. Delegación Coyoacán. 04510 México, D. F.

<sup>‡</sup> Autor responsable (gdiaz@correo.xoc.uam.mx)

<sup>†</sup> Autor para correspondencia (rutis\_99@yahoo.com.mx)

<sup>2</sup> Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Xochimilco. Calzada del Hueso No. 1100, Col. Villa Quietud, Delegación Coyoacán. 04960 México, D. F.

para determinar la necesidad y naturaleza de las acciones de remediación a utilizarse.

A últimas fechas se ha demostrado que el riesgo asociado a un contaminante presente en el ambiente no depende únicamente de su concentración total (Kelsey *et al.*, 1997; Cornelissen, 1998a), sino principalmente de la fracción que está disponible y la cual puede ser asimilada y causar algún efecto en los organismos (Alexander, 1995, 2000). La biodisponibilidad se ha definido como la facilidad relativa con la cual una sustancia puede ser asimilada por un organismo (Zhao y Voice, 2000), éste es un proceso complejo, que depende del organismo receptor, la ruta de entrada, el tiempo de exposición y la matriz en la que se encuentre el contaminante. En resumen, los organismos expuestos en la matriz donde se localiza el contaminante (o hacia la cual el contaminante puede moverse), pueden asimilar el contaminante que se encuentre disponible y causar posibles efectos adversos en los organismos a corto y largo plazo.

La disponibilidad del contaminante está ligada con el tiempo de contacto entre el suelo y el contaminante (Alexander, 1995; Loehr, 1996). El contaminante puede ser reciente o envejecido (éste se puede encontrar por años o décadas en el suelo), destacando que los suelos afectados recientemente presentan mayores concentraciones disponibles de contaminantes para la degradación, lixiviación o asimilación que los contaminantes envejecidos (Alexander, 2000). Además, cuando los contaminantes orgánicos llegan al suelo, éste reduce principalmente su movilidad de 2 maneras: por sorción y por degradación química o biológica (Cole, 1994). La sorción en los suelos es definida como la interacción de un compuesto en solución con un sólido donde se incluye la adsorción (retención en la superficie) y absorción (retención dentro de la superficie) que restringe su movilidad y disponibilidad para los organismos.

Para determinar las concentraciones de hidrocarburos en el suelo se han utilizado métodos analíticos basados en extracciones exhaustivas (Soxhlet, principalmente) con solventes orgánicos (EPA, 2000), con la finalidad de determinar la concentración total del contaminante presente en la muestra. Sin embargo, sólo una pequeña fracción de la concentración total se encuentra disponible para la asimilación biológica o para migrar hacia aguas subterráneas. Esto significa que generalmente el riesgo es menor al estimado por los métodos tradicionales. La fracción disponible o de mayor movilidad o extractabilidad es la de mayor

interés ambiental, debido a que es ésta la que puede tener probables efectos tóxicos en los diferentes organismos (Swindell y Reid, 2006).

La disponibilidad de los compuestos orgánicos ha sido estudiada con dos enfoques diferentes: la biológica y la química (Reid *et al.*, 1999). En la parte biológica, la extracción de contaminantes es económica pero ésta puede llevar demasiado tiempo, costosa por el mantenimiento de los organismos y una precisión variable (Liste y Alexander, 2002). Para el caso de las extracciones químicas existen las siguientes técnicas para simular la biodisponibilidad de los compuestos aromáticos en el suelo:

a) Extracción agua-resina X (Tenax). Su objetivo es medir la cinética de sorción/desorción de los contaminantes orgánicos a diferentes tiempos de equilibrio y determinar la factibilidad para predecir el alcance de un proceso de bioremediación a partir de la medición de la cinética de desorción (Pignatello y Xing, 1995; Cornelissen *et al.*, 1997).

b) Extracciones no exhaustivas con solventes orgánicos (alcoholes). Su objetivo es determinar la disponibilidad de los compuestos orgánicos en el suelo semejante al asimilado por bacterias y lombrices a diferentes tiempos de envejecimiento a partir de una serie de solventes, entre ellos el butanol (McLeod y Sample, 2000).

c) Extracción con ciclodextrina (macromoléculas compuestas de unidades de glucosa). Su objetivo es simular y extraer la fracción rápidamente desorbible de los contaminantes recientes en un suelo sin inhibir la actividad microbiana (Yeom y Ghosh, 1998).

En este contexto, el presente trabajo propone la evaluación de la biodisponibilidad del fenantreno y pireno en suelos contaminados a partir de una extracción química, utilizando butanol. Se pretende, por un lado, estimar la concentración de hidrocarburos que se encuentran biodisponibles, y por otro lado, usar este extracto para predecir el alcance de un programa de bioremediación. La selección de ambos HAPs se basa en ser modelos para examinar la disponibilidad y la degradación fotoquímica y biológica de otros HAPs, debido a su relativa degradabilidad y a que su estructura es similar a otros HAPs considerados cancerígenos (Mougin, 2002).

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Características de la zona.** Las muestras de suelo provienen de una industria minera que explota

un yacimiento de hierro desde 1975. El proceso de extracción y beneficio del mineral obliga al consumo de hidrocarburos para la elaboración de explosivos o como fuente de energía para la maquinaria pesada. Esto ha provocado la contaminación puntual de los sitios en donde se realizan dichas actividades (zona de embarque, taller mecánico, tanque de combustible, etc.) los cuales están ubicados en antiguas áreas de descapote y explotación. Los suelos registraron concentraciones de hidrocarburos totales del petróleo hasta  $30\ 630\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$  (CIMA, 2001), lo cual llevó a que se procediera a realizar un trabajo de recuperación de los suelos a través de la aplicación de lodos residuales en forma experimental al darle un uso a los lodos generados por la planta de tratamiento de la misma empresa minera, en una relación de lodo:suelo ya probada considerando que la cantidad de micronutrientes son elevadas principalmente hierro y zinc con bajas concentraciones de nitrógeno y fósforo. Además de encontrar la presencia de bacterias (*Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Vibrio* y *Serratia*) reportadas como géneros con capacidad degradadora de diversos compuestos químicos entre ellos los hidrocarburos aunque con un alto contenido de minerales metálicos en los suelos, lo cual podría ser la limitante para la función de los microorganismos, donde se han reportado que algunas bacterias toleran la toxicidad de los metales pesados antes descritos (Hinojosa *et al.*, 2005; Díaz-Raviña *et al.*, 2007).

Se seleccionaron únicamente 2 sitios para el estudio de la disponibilidad, uno en el que se obtuvo un bajo porcentaje de degradación en hidrocarburos totales de petróleo (HTP) denominado como “El Polvorín” (Plv) con 8.8% donde la fuente de contaminación es el tránsito de vehículos pesados y el almacén del combustible, y el segundo sitio llamado “Zona de Embarque” (ZE) que mostró un alto porcentaje de degradación (62%), donde se ubica un tanque de almacenamiento de diesel (CIMA, 2001). La textura del suelo en la ZE es franco limosa y en el Plv arena franca. A partir de una muestra compuesta en la parte superficial del área afectada (15 cm de profundidad) previamente secada y tamizada en malla del no. 2 donde se dividió en 2 porciones, una en bolsas de plástico para los análisis físicos y químicos del suelo y la otra almacenada en frascos de vidrio ámbar y conservadas a 4 °C para los análisis de extracción del fenantreno y pireno.

En el Cuadro 1 se aprecian algunas propiedades de los suelos utilizados en el estudio de biodisponibilidad.

**Material.** El pireno y fenantreno fueron proporcionados por Chem Service (USA) con una pureza de 99%, los solventes empleados fueron el hexano, diclorometano, n-butanol e isooctano grado cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés; Mallinkroft, USA). Balanza analítica de 5 dígitos  $\pm 0.00001$  marca Sartorius. Se empleó un estándar de mezcla de HAPs en metanol analizando únicamente aquellos de mayor degradación como el acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno y pireno (Chem Service, USA).

**Extracción con butanol.** El suelo se agitó durante diferentes tiempos (0.1, 2, 4, 8 y 23 h) con el solvente, con el fin de describir el fenómeno de sorción/desorción (Curtis *et al.* en Pignatello, 1989 y Cornelissen, 1998b). Se transfirieron 2 g de cada muestra a tubos de vidrio de 50 mL con 20 mL de butanol. Los tubos fueron suavemente agitados por 10 min, posteriormente se dejaron en reposo, con el fin de permitir que la muestra se equilibre con el solvente retirando el sobrenadante hacia un matraz balón de 100 mL, repitiendo nuevamente el procedimiento para obtener un volumen final del extracto de 40 mL, posteriormente se evaporó todo el butanol del extracto para ser reconstituido en isooctano en aproximadamente 1 mL para su posterior análisis en el cromatógrafo de gases. Al término de la extracción se adicionó 20 mL de butanol al tubo de centrifuga con la muestra con una agitación suave para llegar al siguiente tiempo de extracción propuesto. Para la remoción del material particulado del sobrenadante se utilizó papel filtro Whatman no. 5.

La calidad de la extracción se aseguró a través de blancos de reactivos y repeticiones de las muestras de los sitios seleccionados, además del empleo de un estándar de referencia (BAM-MR5) con recuperación para el fenantreno del 70% y del pireno del 86%.

Se analizaron las muestras de suelo al inicio y fin del experimento de bioremediación, para determinar los porcentajes de degradación. El tratamiento de bioremediación consistió en una relación de suelo y lodo propuesto por el Instituto de Ingeniería de la UNAM en cajones metálicos con una aireación en forma manual 2 veces al día, control de humedad mediante la adición de lodos cada 3 semanas y temperatura ambiente bajo las condiciones del lugar (CIMA, 2001).

La extracción de los compuestos aromáticos se realizó de acuerdo al método no. 20 UNEP/IOC/IAEA (1992) por el sistema Soxhlet durante 8 h posteriormente se realizó la limpieza del extracto orgánico previamente

**Cuadro 1. Algunas características de los dos suelos afectados por actividades mineras, utilizados en el estudio.**

Sitios	Textura			Materia orgánica	pH 1:5 H <sub>2</sub> O	CE	DA	DR	HTP
	Arena	Limo	Arcilla						
	----- % -----			%		μS cm <sup>-1</sup>	--- g cm <sup>-1</sup> ---		mg kg <sup>-1</sup>
Zona de embarque	46	50	4	0.85	6.9	1 078	2	3.2	11 818
Polvorin	76	18	6	1.15	7.1	14 840	1.7	3.2	9 966

CE = conductividad eléctrica; DA = densidad aparente; DR = densidad real; HTP = hidrocarburos totales de petróleo.

concentrado a 5 mL a través de columnas cromatográficas empacadas con fibra de vidrio, sílica gel (5 g), alúmina (10 g) y sulfato de sodio anhidro (2 g). La sílica gel y la alúmina fueron activadas a 200 °C durante 12 h y desactivadas al 5% en peso/peso con agua tridestilada mientras el sulfato de sodio anhidro fue activado por 12 h a 400 °C. La determinación de hidrocarburos alifáticos se realizó mediante la elución de la muestra con hexano (20 mL) seguido de los aromáticos con la elución de la mezcla de hexano:diclorometano en proporción 9:1 (30 mL) y 1:1 (20 mL).

La fracción de interés se concentró en un rotavapor a un volumen de 1 mL y se transfirió a un vial donde se reconstituyó con isooctano para ser analizado en un cromatógrafo de gases de alta resolución, inyectando 1 μL de la muestra. El límite de detección del equipo fue de 0.01 mg g<sup>-1</sup>.

La concentración de los compuestos se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$C = \frac{A_{\text{mta.}}}{A_{\text{STD}}} * \frac{\text{vol. I STD}}{\text{vol. I mta.}} * C_{\text{STD}} * \frac{\text{vol. mta.}}{P_{\text{mta.}}}$$

donde:

C = concentración (μg g<sup>-1</sup>)

A mta. = área de la muestra

A STD = área estándar

vol. I STD = volumen inyectado estándar (μL)

vol. I mta. = volumen inyectado de la muestra

C STD = concentración estándar (μg mL<sup>-1</sup>)

vol. mta. = volumen de la muestra (mL)

P mta. = peso de la muestra (g)

Se garantizó la calidad de los datos al realizar el análisis de blancos de reactivos y duplicados de muestras, donde la variación de la desviación estándar relativa fue menor al 5%.

### Determinación de los hidrocarburos con un cromatógrafo de gases-FID.

Se utilizó un cromatógrafo de gases HP Serie 6890 GC System con una rampa de temperatura de 70 a 300 °C, comenzando a 90 °C en 0.5 min con una rampa de 8 °C min<sup>-1</sup>, luego a 180 °C con rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> siguiendo a 245 °C con rampa de 2 °C min<sup>-1</sup> y por último a 300 °C min<sup>-1</sup> durante 1 min. El gas acarreador fue helio con un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. La temperatura del detector e inyector fue de 320 °C. La duración de la corrida fue de 54.40 min. El tipo de inyección fue en modo splitless con relevador de 0.75 min. El volumen de muestra inyectado fue de 1 μL en una columna cromatográfica capilar DB 5 (30 m de largo \* 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μm de grosor de película).

En cada corrida diaria se inyectó el punto medio de la curva de calibración para verificar el desempeño del equipo además de inyectar solvente puro para garantizar la limpieza de la columna.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Determinación de la Fracción Disponible por Butanol

Los resultados obtenidos en la extracción con butanol se muestran en el Cuadro 2, donde se aprecian las cantidades de fenantreno y pireno extraídas a diferentes tiempos establecidos. Las variaciones entre réplicas de las mismas muestras fueron menores al 10%.

Se aprecia que el fenantreno desaparece al poco tiempo de extracción en ambos sitios, mientras el pireno solo después de 4 h de extracción, destacando que el butanol tiene una mayor efectividad sobre el pireno, dicho comportamiento concuerda con lo descrito por Chung (1999).

Para el fenantreno, la cinética de extracción para la "zona de embarque" (ZE), se observó una fracción

**Cuadro 2. Concentraciones de pireno y fenantreno extraídas con butanol a diferentes tiempos de extracción en los suelos estudiados.**

Muestra	Tiempo de extracción horas	Fenantreno		Pireno	
		Antes	Después	Antes	Después
		----- mg kg <sup>-1</sup> -----			
Zona de embarque	0.1	16.4	nd	19.3	0.4
	2	0.8	nd	1.6	0.5
	4	nd	nd	0.3	0.6
	8	nd	nd	nd	nd
	23	nd	nd	nd	nd
		Total: 17.2	nd	21.2	1.5
Polvorin	0.1	1.6	1.6	1.5	0.4
	2	nd	nd	0.5	0.3
	4	nd	nd	0.3	nd
	8	nd	nd	nd	nd
	23	nd	nd	nd	nd
		Total 1.6	1.6	2.3	0.7

nd = no detectable.

significativa disponible y posterior al tratamiento no hay más compuesto disponible, por lo tanto, la fracción de desorción lenta es la que controlará la biodegradación. Para la zona de bajo porcentaje de degradación de hidrocarburos denominado “El Polvorin” (Plv), la recuperación es pobre antes y después de la remediación, lo que indica que la fracción disponible de este compuesto es baja en el suelo.

En el caso del pireno, en la ZE después del proceso, de bioremediación, no presenta una fracción disponible, por lo que podría explicarse por la efectividad de la degradación de este compuesto en el suelo. En consecuencia, el cese en la biodegradación puede ser atribuido a la disminución de fuentes de carbono fácilmente asimilables, en este caso, compuestos aromáticos. En el caso del Plv se presenta una variación menos acentuada en contraste con la ZE, lo que hace suponer que la degradación es controlada por la fracción de lenta desorción.

El fenantreno se extrajo en las primeras 2 h en la ZE y a los 20 min en el Plv destacando una mayor solubilidad del compuesto en el butanol que el pireno que se obtiene en las primeras 4 h en la ZE y a las 2 h en el Plv, después de estos tiempos de extracción no se detecta la presencia de los compuestos aromáticos, lo cual probablemente es debido a una fuerte retención en las partículas del suelo (Enell *et al.*, 2005). En comparación con estudios realizados con suelos orgánicos se aprecia una rápida liberación del fenantreno y pireno en los suelos minerales correspondiendo a los resultados aquí obtenidos debido al bajo contenido

de materia orgánica, aunque ésta no es la única variable ambiental que determina la disponibilidad del contaminante en la solución del suelo (Pan *et al.*, 2006).

### Concentración de HAPs en el Suelo Antes y Después de la Remediación

En el Cuadro 3 se muestran los HAPs presentes en ZE antes y después del proceso de remediación, donde se observa que existe alta degradación de HAPs de peso molecular intermedio (fluoreno a pireno). De acuerdo con la solubilidad de los compuestos, los que tienen peso molecular intermedio tienden a degradarse más fácilmente que aquellos de alto peso molecular como es el benzo (b) fluoranteno. Además, se muestra el contenido de HAPs en el Plv, donde se aprecia una menor degradación de los HAPs de peso molecular medio en comparación a la ZE. Dicho fenómeno es probable que sea influido por la condición textural del suelo en El Polvorín (arenoso) y por tanto una baja retención de contaminantes orgánicos y una baja concentración disponible para los microorganismos.

Las concentraciones del fenantreno y pireno en el sitio ZE indica un alto porcentaje de degradación después del proceso de remediación, donde el tamaño de partícula del suelo influye en la retención de los contaminantes, en este caso, compuestos orgánicos principalmente en la fracción de limo al tener una mayor área superficial de contacto que la arena (Swindell y Reid, 2006). El fenantreno presenta un mayor porcentaje de degradación que el pireno, es probable que se deba a que el fenantreno

**Cuadro 3. Concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) totales, antes y después de la remediación en suelos de la zona de embarque (ZE).**

Compuesto	Zona de embarque			Polvorín		
	Antes	Después	Degrada	Antes	Después	Degrada
	- - - - mg kg <sup>-1</sup> - - - -			- - - - mg kg <sup>-1</sup> - - - -		
			%			%
Acenaftileno (3 <sup>†</sup> )	2.9	0.8	97.3	2.8	0.1	96.5
Acenafteno (3)	5.9	0.5	91.6	2.6	0.1	96.2
Fluoreno (3)	19	0.4	97.9	6.3	0.2	96.2
Fenantreno (3)	34.6	0.8	97.7	10.2	3.7	63.8
Antraceno (3)	44	0.8	98.2	13.7	8.5	38
Fluoranteno (4)	35.7	0.6	98.4	12.9	5.3	59
Pireno (4)	26.5	2.1	92.1	8.7	7.1	13.4

<sup>†</sup> = número de anillos aromáticos.

tiene una mayor solubilidad al agua ( $7.25 \times 10^{-6}$  M) que el pireno ( $6.68 \times 10^{-7}$  M) como lo describe Connell (1997). Gao y Ling (2006) destacan la importancia del coeficiente de reparto agua-octanol (un valor superior de log Kow 4.5 favorece una mayor traslocación de un contaminante orgánico a raíz o microorganismos) que define en gran parte la mayor retención del pireno (log Kow 5.2) que el fenantreno (log Kow 4.5), como se apreció en raíces de algunos vegetales en experimentos de fitoremediación, al considerar que estos contaminantes estén en la solución acuosa o del agua intersticial del suelo donde se favorece en cuestión de horas su máxima absorción.

### Comparación entre el Porcentaje Disponible y de Degradación en las Muestras con Bioremediación

Como lo sugiere Cornelissen *et al.* (1998a) se utilizaron los compuestos que presentaron una degradación significativa en el experimento de remediación. En el Cuadro 4 se muestran las concentraciones de fenantreno y pireno totales y disponibles, así como, los porcentajes de disponibles y degradación.

**Cuadro 4. Concentraciones de pireno y fenantreno totales (extraídos con hexano) y disponibles (extraídos con butanol) y porcentajes de degradación en los suelos estudiados.**

Muestra	Fenantreno				Pireno			
	Concentración total	Fracción disponible	Disponible	Degradado	Concentración total	Fracción disponible	Disponible	Degradado
	- - - - mg kg <sup>-1</sup> - - - -				- - - - mg kg <sup>-1</sup> - - - -			
			%	%			%	%
Zona de embarque	34.6	17.2	50	98	26.5	21.7	82	92
Polvorín	10.2	1.6	16	64	8.7	2.3	26	19

El fenantreno presentó un porcentaje de degradación en función a la fracción disponible de 50% en la ZE y de 16% en el Plv, y los porcentajes obtenidos al final del experimento de degradación fueron de 98% para la ZE y de 64% en el Plv. Es probable que algunas variables del suelo no favorezcan del todo la extracción del fenantreno u otros procesos de sorción irreversible que difícilmente liberen al contaminante de la matriz del suelo (Enell *et al.*, 2005; Swindell y Reid, 2006).

Los porcentajes de degradación y disponibilidad del, pireno tienen una diferencia de 10% por lo que el butanol es adecuado para caracterizar la fracción movilizable/degradable de este compuesto. Además de la actividad del butanol sobre los compuestos, se debe considerar a) la actividad de los microorganismos en el proceso de degradación (Hwang y Cutright, 2002) y b) las diferencias en las cantidades de extracción este asociado a las partículas del suelo debido a que en la zona de embarque se presenta una mayor cantidad de limos y con ello, una probable retención de los compuestos ya que el polvorín presenta un mayor contenido de arenas donde existe una mayor disponibilidad de una degradación o extracción por el butanol (Cuadro 4).

La diferencia entre la velocidad de mineralización y de desorción ha sido atribuida a la existencia de comunidades microbianas nativas, adaptadas a la mineralización de los HAPs. Estas comunidades alteran la velocidad de desorción en suelos intemperizados, de manera que el contaminante sea desorbido en cantidades suficientes para asegurar su subsistencia (Guthrie, 1998). En los suelos estudiados se ha determinado la existencia de comunidades microbianas degradadoras nativas (CIMA, 2001), y su actividad pudo haber afectado la cinética de desorción de los HAPs (Mueller y Shann, 2006). Además de considerar otros factores del suelo como el proceso de intemperización dentro de las partículas finas (limos y arcillas, Enell *et al.*, 2005) así como del contenido de materia orgánica del suelo (Pan *et al.*, 2006), pero en menor grado para estos suelos minerales.

Un factor significativo de los contaminantes en los suelos es el envejecimiento. Sin embargo, se carece de un historial exacto referente al tiempo de contaminación de estos suelos que permitan comparar el comportamiento de los suelos frente a la degradación. En todo caso sabemos que se trata de suelos que han sido continuamente contaminados desde hace más de 3 décadas por lo que esto limitará el éxito de cualquier programa de remediación.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Liste y Alexander (2002) existe una alta correlación entre los valores de biodegradación y de extracción por butanol de un suelo mineral franco limoso con valores de  $R^2 = 0.97$  y  $0.99$  para el fenantreno y pireno respectivamente. De acuerdo a las características de los suelos de la empresa minera suponemos que aquellos sitios con una textura de franco a franco arcilloso presentarán mejores resultados en la degradación microbiana o bien por la extracción por solvente suelo (Swindell y Reid, 2006).

La degradabilidad de los contaminantes en los sitios de estudio (ZE y Plv), los cuales no se analizaron a fondo puede estar condicionada por otros factores como:

- I) La disponibilidad de los contaminantes, al ser sorbidos o aislados en microporos de la matriz del suelo (Gao y Zhu, 2004).
- II) Actividad de los microorganismos en la mineralización de HAPs, que modifican la fracción disponible en la solución del suelo (Hwang y Cutright, 2002).
- III) Condiciones ambientales como la temperatura, humedad y propias del suelo como el pH, temperatura, contenido de nutrientes, concentración de oxígeno

durante el experimento de bioremediación (Enell *et al.*, 2005; Mueller y Shann, 2006).

IV) La presencia de distintos compuestos aromáticos de alto peso molecular en el sitio “El Polvorin” (los datos no se muestran) en comparación a los sitios “El Embarque” que dificultan la biodegradación (Hwang y Cutright, 2002).

## CONCLUSIONES

- El butanol extrae los compuestos en solución acuosa o adsorbida a las superficies del suelo. El grado de accesibilidad depende del tiempo del contaminante en contacto con el suelo (intemperización). Este tipo de extracción se presenta como un acercamiento económico, rápido y fácil para predecir el alcance de un proceso de remediación y conocer el grado de disponibilidad aproximada de un contaminante orgánico en el suelo. Sin embargo, la evaluación está limitada a pocos compuestos aromáticos (3 y 4 anillos aromáticos) en función a su solubilidad en agua.
- Es probable que la actividad de los microorganismos nativos dentro del proceso de bioremediación en los suelos contaminados, consuma rápidamente la fracción disponible dejando al suelo únicamente con la fracción retenida por las partículas del suelo y poco disponibles para los organismos.
- Para un programa de remediación, el análisis químico basado en la extracción de la fracción disponible es el más indicado para evaluar el alcance del procedimiento mientras en la evaluación de toxicidad de contaminantes son adecuados los ensayos biológicos.
- No hay que olvidar que los análisis de hidrocarburos totales de petróleo no representan un criterio de toxicidad, se debe analizar las fracciones particulares de los contaminantes como es el caso de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) debido a la toxicidad de algunos compuestos.

## LIERATURA CITADA

- Alexander, M. 1995. How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.* 29: 2713-2717.
- Alexander, M. 2000. Aging, bioavailability and overestimation of risk from environment pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4259-4265.
- Chung, N. and M. Alexander. 1999. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3605-3608.
- Cole, M. 1994. Assessment and remediation of petroleum contaminated sites. Lewis Publisher. Boca Raton, FL, USA.

- Connell, D. 1997. Basic concepts of environmental chemistry. Lewis Publishers. Boca Raton, FL, USA.
- CIMA (Consultoría en Investigación en Medio Ambiente). 2001. Restauración de suelos contaminados con hidrocarburos, CMBJPC. Informe Parcial. México, D. F.
- Cornelissen, G., P. C. M. van Noort, and H. A. J. Gover. 1997. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environ. Toxicol. Chem.* 16: 1351-1357.
- Cornelissen, G., H. Riegerink, M. M. A. Ferninandy, and P.C. M. van Noort. 1998a. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 32: 966-970.
- Cornelissen, G., P. C. M. van Noort, and H. A. J. Govers. 1998b. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3124-3131.
- Díaz-Raviña, M., R. C. de Anta., and E. Baath. 2007. Tolerance (PICT) of the bacterial communities to copper in vineyards soils from Spain. *J. Environ. Qual.* 36: 1760-1764.
- Enell, A., F. Reichenberg, G. Ewald, and P. Warfvinge. 2005. Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere* 61: 1529-1538.
- EPA (Environmental Protection Agency). 2000. Test methods. Washington, DC, USA.
- Gao, Y. and L. Zhu. 2004. Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils. *Chemosphere* 55: 1169-1178.
- Gao, Y. and W. Ling. 2006. Comparison for plant uptake of phenanthrene and pyrene from soil and water. *Biol. Fertil. Soils.* 42: 387-394.
- Guthrie, E. and F. Pfander. 1998. Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils. *Environ. Sci. Technol.* 32: 501-508.
- Hinojosa, M. B., J. A. Carreira, R. García-Ruiz, and R. P. Dick. 2005. Microbial response to heavy metal-polluted soils: community analysis from phospholipid-linked fatty acids and ester-linked fatty acids extracts. *J. Environ. Qual.* 34: 1789-1800.
- Hwang, S. and T. J. Cutright. 2002. Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere* 47: 891-899.
- Kelsey, J. W., B. D. Kottler, and M. Alexander. 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 31: 214-217.
- Liste, H. H. and M. Alexander. 2002. Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. *Chemosphere* 46: 1011-1017.
- Loehr, R. 1996. The environmental impact of soil contamination. [www.rppi.org/environment/ps211.html](http://www.rppi.org/environment/ps211.html) (Consultado: agosto 1, 2002).
- McLeod, C. J. A. and K. T. Semple. 2000. Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4952-4957.
- Mougin, C. 2002. Bioremediation and phytoremediation of industrial PAH-polluted soils. *Polycyclic Aromatic Compounds* 22: 1011-1043.
- Mueller, K. E. and J. R. Shann. 2006. PAH dissipation in spiked soil: Impacts of bioavailability, microbial activity, and trees. *Chemosphere* 64: 1006-1014.
- Pan, B., B. S. Xing, W. X. Liu, S. Tao, X. M. Lin, X. M. Zhang, Y. X. Zhang, Y. Xiao, H. C. Dai, and H. S. Yuan. 2006. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. *Environ. Pollut.* 143: 24-33.
- Pignatello, J. J. and B. Xing. 1995. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1-11.
- Reid, B. J., K. C. Jones, and K. T. Semple. 2000. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments a perspective on mechanisms consequences and assessment. *Environ. Pollut.* 108: 103-112.
- Swindell, A. L. and B. J. Reid. 2006. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere* 62: 1126-1134.
- UNEP/IOC/IAEA/ (United Nations Experts Pollution/ Intergovernmental Oceanographic Commission/International Atomic Energy Agency). 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 20. UNEP.
- Yeom, I. T. and M. M. Ghosh. 1998. Mass transfer limitations in PAH-contaminated soil remediation. *Water Sci. Technol.* 37: 111-118.
- Zhao, X. and T. C. Voice. 2000. Assessment of bioavailability using a multicolumn system. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1506-1512.