

FUENTES DE HIDROCARBUROS EN SUELOS ORGÁNICOS

Hydrocarbon Sources in Organic Soils

Rutilio Ortiz^{1,‡}, Christina Siebe², Gilberto Díaz³ y Silke Cram¹

RESUMEN

El presente trabajo buscó diferenciar fuentes contaminantes de hidrocarburos en muestras de suelo superficial en una microcuenca de la planicie aluvial baja en Tabasco, México. Se consideraron como posibles fuentes contaminantes a los derrames de petróleo y a los incendios de vegetación. Se determinaron hidrocarburos alifáticos (nC10 a nC34) y 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en 50 muestras de 11 sitios. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de flama. Se calcularon indicadores y relaciones que se han reportado en la literatura como específicas de determinadas fuentes de hidrocarburos. Los resultados indican que los derrames de petróleo en esta zona no son la única fuente de origen de HAPs; las emisiones por quema de vegetación y de procesos industriales que llegan a depositarse en la superficie del suelo pueden ser fuentes importantes, ya que en sitios alejados de actividades petroleras se detectaron HAPs que se forman predominantemente durante los procesos de combustión.

Palabras clave: hidrocarburos aromáticos policíclicos, indicadores de contaminación.

SUMMARY

This work aimed to differentiate hydrocarbon pollution sources in topsoil samples from a small watershed in the alluvial plains of Tabasco, Mexico. Oil spills and burning vegetation were considered possible sources. Aliphatic (nC10 to nC34) and 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured in 50 soil

samples from 11 sites. The analyses were performed by gas chromatography with flame ionization detector. Indicators and ratios were calculated as reported in the literature to identify different sources. The results indicate that oil spills are not the only PAHs sources in the region. Emissions from burning vegetation and industrial combustion processes settling on the soil surface are also important; this is inferred through the presence of typical combustion PAHs detected in soils long distances from oil extraction activities.

Index words: polycyclic aromatic hydrocarbons, pollution indicators.

INTRODUCCIÓN

La fuente más importante de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en el ambiente es la combustión incompleta de cualquier material orgánico que contenga carbono e hidrógeno (Mastral y Callen, 2000). El conjunto de HAPs muestra una composición molecular diferente, dependiendo de su origen, el cual puede ser diagénico (procesos de alteración química, física o biológica de los sedimentos o rocas sedimentarias a temperaturas y presiones relativamente bajas), pirogénico (procesos de quema de materia orgánica como carbón, crudo y madera), biogénico (resultado de la actividad microbiana y de animales y vegetales) o petrogénico (derivados del petróleo). En la última década se ha desarrollado una disciplina sobre estudios ambientales forenses que analiza la presencia de determinados hidrocarburos y sus concentraciones para inferir su origen (Douglas *et al.*, 1996; Stout *et al.*, 2001; Daling *et al.*, 2002; Yunker *et al.*, 2002). Las estrategias utilizadas se agrupan de la siguiente manera:

a) Comparación del patrón de los cromatogramas o compuestos presentes. Es común para diferenciar entre fuentes de petróleo, gasolina o diesel. Se basa en la comparación de cromatogramas que definen una composición y concentración similar de hidrocarburos de un mismo origen (Stout *et al.*, 2001). También se utiliza la mezcla compleja no resuelta (UCM por sus siglas en inglés, unresolved complex mixture), que incluye todos

¹ Instituto de Geografía, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria. Circuito Exterior, 01000 México, D. F.

[‡] Autor responsable (rutis_99@yahoo.com.mx)

² Instituto de Geología, Laboratorio de Edafología Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F.

³ Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Laboratorio de Análisis Ambientales. México, D. F.

los compuestos que no se identifican durante la corrida cromatográfica, tiene forma de campana y es característica de los crudos, pero no de los combustibles (Botello, 1996), y el índice de carbono preferencial (ICP), el cual se utiliza para diferenciar los hidrocarburos petrogénicos (dominancia de alcanos pares) de los biogénicos (dominancia de nC impares) (Wang *et al.*, 2001).

b) Presencia de compuestos indicadores. Se basa en que cada una de las fuentes produce compuestos específicos (Wang y Fingas, 1997; Wang *et al.*, 1999). Por ejemplo, se ha determinado que los HAPs de dos y tres anillos alquilados se encuentran presentes en el petróleo y sus productos refinados en cantidades importantes, como el naftaleno (Nap) (C1 al C4), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu) (C1 al C3), antraceno (Ant) (C1 al C4) y fenantreno (Fen) (C1 al C4) (Douglas *et al.*, 1996). En productos de la combustión destacan varios HAPs de cuatro y más anillos como el Fen, pireno (Pyr), criseno (Cry), benzo(a)antraceno (BaA), fluoranteno (Fla), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(a)pireno (BaP) y benzo(ghi)perileno (Bghi) (Page *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002).

c) Relaciones diagnósticas. Se basan en la mayor abundancia de un compuesto respecto al otro en las fuentes y las diferencias que existen en la estabilidad termodinámica de los HAPs. El cálculo de estas relaciones se restringe, generalmente, a HAPs de un mismo peso molecular y se han podido establecer buenas relaciones diagnósticas con los de peso molecular 178, 202 y 276 [Fen-Ant, Pyr-Fla y Bghi-indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind)], respectivamente (Yunker *et al.*, 2002).

La mayoría de los compuestos para discriminar sus probables orígenes se han definido para zonas templadas y se han detectado diferencias al compararlos con datos de zonas tropicales (Wilcke *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2001). Esto se atribuye a la diferencia de temperatura y precipitación que determina procesos de intemperismo diferenciales que afectan la huella molecular, debido a la transformación de ciertos compuestos (Whitaker *et al.*, 1999).

El propósito de esta investigación fue discernir el origen de los hidrocarburos presentes en suelos tropicales de una microcuenca en el estado de Tabasco, México, en la que se desarrollan actividades petroleras y humanas que contribuyen a la carga total, aplicando indicadores propuestos en la literatura.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área de estudio se encuentra en la planicie fluviodeltáica del estado de Tabasco (México), la cual presenta suelos tipo Gleysol e Histosol, caracterizados por estar saturados de agua y presenta condiciones anaerobias casi todo el año, lo que inhibe la mineralización de la materia orgánica y la degradación de los compuestos orgánicos (Cram *et al.*, 2004). La secuencia típica de horizontes es Aa, Ah, Cr y Hf, y Hh, Aa, AaCr y Cr, respectivamente (Ortiz *et al.*, 2005); se presenta un alto contenido de materia orgánica en los horizontes superficiales (16.6 a 91.8%), el cual disminuye con la profundidad. Los horizontes minerales presentan texturas arcillosas.

Se tomaron 50 muestras de suelo en 11 perfiles pedológicos, en promedio cuatro por sitio, de las cuales algunas se desecharon, debido al alto contenido de raíces vivas en la parte superficial del suelo, dentro de la microcuenca cercana al poblado Villa La Venta y el campo petrolero de La Venta, en función del movimiento superficial del agua. Se muestreó desde la parte más alta, "El Paraíso" (Sitio P11), hasta la zona más baja, "Panga Vieja" (Sitio P3), que se localiza cerca del río Tonalá (Cuadro 1). La colecta de muestras fue de 100 g de suelo; se utilizó una barrena de acero inoxidable lavada con hexano en cada toma de muestra; el suelo se depositó en frascos de vidrio, previamente enjuagados con hexano, y se almacenó a 4 °C. En el muestreo se incluyeron sitios cercanos a actividades petroleras (AP): P5 (cerca del centro procesador de gas y petroquímica La Venta), P6 (cerca de una pera abandonada), P9 (cercano a un pozo de extracción clausurado), P10 (atrás de la petroquímica), P7 (en un derrame reciente) y P8 (a 100 m del derrame). También se tomaron muestras en sitios con evidencias de quema de la vegetación (VQ): P1, P2, P3 y P4. Finalmente, una muestra (P11) cercana a la carretera (CC) Coatzacoalcos, Veracruz-Cárdenas, Tabasco. Asimismo se obtuvo una muestra de petróleo de la batería cerca del complejo petroquímico de La Venta, para comparar los perfiles cromatográficos.

La extracción de hidrocarburos se realizó en un aparato soxhlet, con una mezcla de hexano-diclorometano 1:1. La separación de las fracciones de hidrocarburos alifáticos y aromáticos se hizo con columnas empacadas: para la fracción de alifáticos se utilizó hexano, en relación 9:1; para los aromáticos,

Cuadro 1. Descripción de los sitios y concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs, suma de 16 compuestos) e hidrocarburos alifáticos (suma de nC9 a nC34) en muestras de suelo en la microcuenca La Venta, estado de Tabasco.

Perfil	Localidad, vegetación y tipo de suelo	Profundidad	Horizonte	Σ Alifáticos		Σ HAPs	ICP
				----- mg kg ⁻¹ -----			
		cm					
P1	El Ralé, helechos,	30 - 60	Hf	90.0		4.35	0.98
VQ	Histosol	60 - 77	Hh1	53.3		3.82	1.2
	Vegetación quemada	77 - 85	Hh2	51.5		2.1	0.9
		85 - 120	Cr	5.6		2.1	†
P2	Panga Vieja, helechos,	45 - 59	Hf	43.3		7.49	1.05
VQ	Histosol	59 - 69	Ah	27.4		0.34	†
	Vegetación quemada	69 - 95	Hh	22.6		2.2	0.92
P3	Panga Vieja, popal	0 - 10	Aa	31.0		0.36	0.84
VQ	Gleysol	10 - 35	Ah	23.9		0.2	†
	Vegetación quemada	35 - 63	Ah/Cr	37.9		1.01	†
		63 - 93	Cr	30.2		0.33	0.97
P4	El Ralé, popal,	20 - 32	Hf	147.3		< 0.1	2.21
VQ	Histosol	32 - 47	Ah1	14.3		0.81	†
	Vegetación quemada	47 - 99	Ah2	19.5		0.78	†
		99 - 120	Cr	7.7		0.62	†
P5	El Ralé, popal, Histosol	0 - 38	Hh	714.6		77.33	0.95
AP	Actividad petrolera	38 - 46	Ah1	68.3		1.36	†
	Petroquímica	46 - 120	Ah2	1.7		1.78	†
P6	El Paraíso, helechos y	0 - 26	Hf1	83.9		9.42	1.15
AP	popal, Histosol	26 - 37	Hf2	95.0		0.85	1.08
	Actividad petrolera	37 - 54	Hh	558.1		6.18	0.97
	Pera abandonada	54 - 80	Aa	19.0		0.53	†
		80 - 95	Cr	25.5		0.1	†
P7	La Venta, pasto, Histosol	0 - 10	Hf	204.8		0.2	0.89
AP	Actividad petrolera	18 - 29	Hh	89.2		0.19	1.15
	Derrame	20 - 30	Aa	1315.1		1.02	0.98
		30 - 40	Cr1	13352.6		< 0.01	0.97
		40 - 50	Cr2	21.3		< 0.01	0.99
P8	La Venta, pasto, Histosol	0 - 18	Hf	26.8		0.18	1
AP	Actividad petrolera	18 - 29	Hh	32.2		0.15	0.9
	A 100 m de derrame	29 - 39	Aa	19.63		0.24	1.2
P9	El Ralé, pasto, Histosol	0 - 30	Hf	22.5		17.43	0.98
AP	Actividad petrolera	30 - 40	Hh	68.5		0.63	1.15
	Pozo y sitio remediado	40 - 53	Aa	12.2		1.17	0.45
		53 - 76	Ah	0.4		0.78	†
		76 - 109	Cr	42.6		2.01	†
P10	El Ralé, pasto seco,	0 - 34	Hh	18.3		1.41	1.1
AP	Histosol	34 - 40	Aa	3.1		0.43	†
	Atrás de la petroquímica	40 - 74	Ah/Cr	5.3		0.93	†
P11	El Paraíso, popal, Histosol	0 - 48	Hf1	265.8		0.26	1.23
CC	Cerca de la carretera	48 - 59	Hf2	14.8		0.03	†
		59 - 69	Hh1	491.3		2.06	0.97
		69 - 89	Hh2	55.7		0.27	0.97
		89 - 100	Ah/Cr	2.0		0.26	†
		100 - 120	Cr	0.5		3.61	†

ICP = índice de carbono preferencial; † No hay valores.

dos mezclas de hexano–diclorometano, y 1:1 (UNEP-IOC-IAEA, 1992). Ambas fracciones se concentraron por separado, se trasvasaron a viales bajo un flujo de nitrógeno y se reconstituyeron en hexano (alifáticos) y metanol (aromáticos). El análisis se hizo con un cromatógrafo de gases con detector de ionización a la flama (FID); se utilizó una columna capilar de 30 m DB5 (5% fenil metilpolisiloxano), los picos de interés y cálculo de concentraciones se definieron con estándares para alifáticos (Diesel # 2GRO/DRO) y para HAPs (610/525/550 de Chem Service, West Chester, PA). El control de calidad consistió en tres blancos de reactivos, una muestra adicionada con una solución estándar de referencia con un porcentaje de recuperación de 50 a 80% y duplicados de muestra por cada lote de diez. El desempeño del CG-FID se verificó diariamente con el punto intermedio de la curva de calibración. El límite de detección para cada hidrocarburo alifático y HAP fue de 0.01 mg kg⁻¹, calculado a través de curvas de calibración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Cuadro 1 se describen las características de los sitios y se muestran las concentraciones totales de hidrocarburos alifáticos y HAPs. En general, no se observa una movilidad horizontal de los hidrocarburos en la microcuenca de La Venta, dado que no hay una evidente acumulación de los compuestos en la zona más baja.

El Sitio P7 registra la concentración más alta de alifáticos, a una profundidad de 30 cm (13 352 mg kg⁻¹), que es hasta donde se infiltró el derrame reciente a través del horizonte orgánico superficial retenido por el alto contenido de arcillas en Cr1, el cual, en el momento del derrame, no estaba saturado con agua, como se observó en el momento del muestreo. También los Sitios P5, P6 y P11 presentaron concentraciones de alifáticos de 714, 588 y 491 mg kg⁻¹, respectivamente, en el horizonte orgánico. El Sitio P5 está ubicado cerca del dren de desfogue del complejo petroquímico La Venta y, durante el muestreo, se observó una capa de crudo intemperizado a 10 cm de profundidad, lo cual indica que el sitio ha sido afectado por derrames. El Sitio P6 se localizó junto a la pera de un pozo inactivo y es probable que durante su operación haya sido afectado por derrames. En el Sitio P11 no se identifica una fuente específica, ya que presenta evidencias de quema de vegetación y está cercano a la carretera Coatzacoalcos–Cárdenas. Aquí no se descarta

derrame por transporte terrestre de crudo. Los demás sitios muestran concentraciones totales de alifáticos en un intervalo de 147 a <10 mg kg⁻¹ y no pueden relacionarse con una fuente específica de hidrocarburos.

El sitio con mayor concentración de HAPs fue el P11 (287 mg kg⁻¹), en el horizonte Hh, a 59 cm de profundidad, mismo que registró las concentraciones más elevadas de alifáticos. También los Sitios P5, P9, P2 y P1 presentan contenidos relativamente altos de HAPs en el horizonte superficial (77.3, 17.4, 9.42 y 4.35 mg kg⁻¹, respectivamente). Las demás muestras presentan concentraciones de HAPs por debajo de 1.4 mg kg⁻¹. En ninguno de los sitios existe una fuente específica e inequívoca responsable de la presencia de los HAPs. Inclusive, el Sitio P7, afectado por un derrame, registra concentraciones cercanas al límite de detección, lo cual hace suponer que el crudo derramado no contiene HAPs y lleva, a su vez, a inferir que la presencia de HAPs en los otros sitios se debe a fuentes distintas del crudo, como la quema de vegetación y la actividad biológica, principalmente.

Identificación de Fuentes

Al comparar los perfiles cromatográficos de las muestras de suelo que contienen alifáticos con la muestra de petróleo (Figura 1), se confirma que el Sitio P7-AP, afectado por el derrame reciente, presenta compuestos del nC9 al nC18, comparables al petróleo, y se corrobora al petróleo como fuente contaminante; ningún otro sitio presenta este perfil. Los Sitios P7-AP, P5-AP y P6-AP también presentan la típica forma de campana en los cromatogramas (UCM), la cual se ha utilizado para identificar sitios contaminados con crudo. Los Sitios P5, P6 y P11 presentan predominantemente compuestos de alto peso molecular > nC20, típicos de derrames degradados, mientras el Sitio P8 presenta compuestos de bajo peso molecular < nC20, principalmente, al no sufrir una degradación severa.

Al calcular el índice de degradación (Wang y Fingas, 1997), relación entre alcanos resueltos/UCM, en las muestras que presentaron UCM (P7, P5, P6 y P9), se obtuvieron valores de 5.9, 0.14, 0.28 y 0.29, respectivamente (P7-4: 13352/2237 = 5.90; P5-1: 714/4879 = 0.14; P6-3: 558/1953 = 0.28 y P9-2: 68/4879 = 0.01). Un índice alto revela sitios con una degradación de alifáticos baja, como es el caso del Sitio P7 (derrame reciente). Una relación baja (de un orden de magnitud menor) la tiene el Sitio P5 (capa de

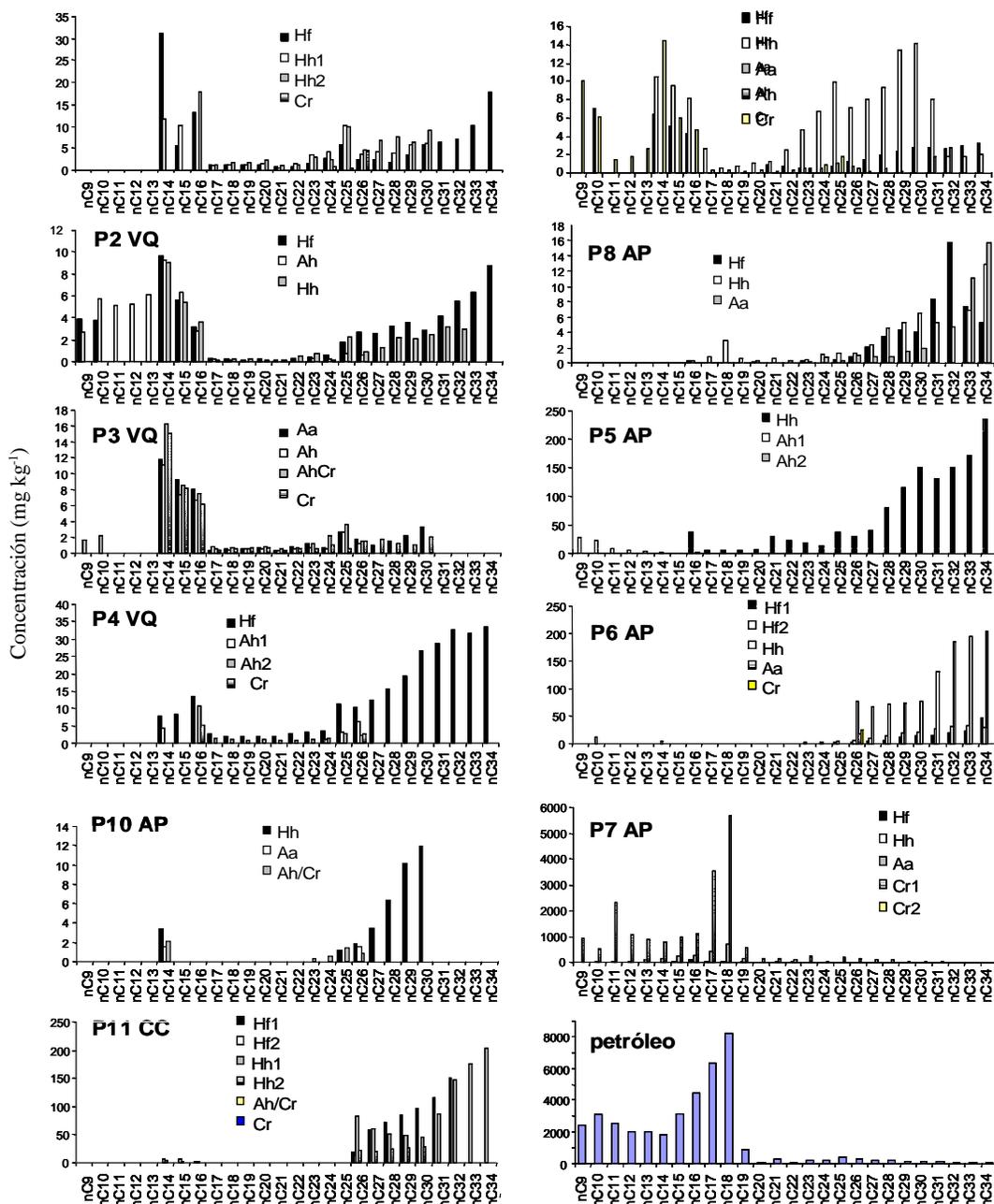


Figura 1. Concentraciones de hidrocarburos alifáticos (nC9 a nC34) en muestras de la microcuenca de La Venta, Tabasco, y de una muestra de petróleo de la zona (se graficó con diferentes escalas, con el fin de comparar los perfiles cromatográficos). VQ: vegetación quemada, AP: actividades petroleras y CC: cerca de la carretera.

chapotote) y el P6 (junto a pozo inactivo), lo cual indica que los alifáticos del crudo se han degradado y, por ello, se ha incrementado el UCM. Esto también se reconoce por la dominancia de compuestos de alto peso molecular (C30 al C34), ya que durante la degradación desaparecen, en primer lugar, los compuestos de bajo peso molecular (Douglas *et al.*, 1996). Un patrón similar se observa en

los Sitios P8, P10 y P11, lo que podría reflejar una afectación petrolera semejante.

Los Sitios P1, P2, P3 y P4, correspondientes a vegetación quemada, y el Sitio P9, ubicado en un área no quemada, muestran un patrón más complejo, al presentar compuestos tanto de bajo como de alto peso molecular (Figura 1), lo que sugiere una mezcla de diferentes fuentes de alifáticos.

Al aplicar la relación entre alcanos impares y pares (ICP), no se llega a un resultado concluyente (Cuadro 1), ya que el índice de todas las muestras se encuentra alrededor de la unidad (< 1 definiría al petróleo y > 1 a los alcanos de origen biogénico). El Sitio P7, correspondiente a un derrame, presenta un ICP menor de 1, pero los demás sitios no se diferencian en su valor de ICP. Una explicación podría ser que los hidrocarburos alifáticos han sufrido una degradación diferencial de alcanos pares e impares, debido a las condiciones ambientales del lugar y, con ello, la relación del ICP ya no es aplicable.

El siguiente paso para identificar el origen de los hidrocarburos fue evaluar si las muestras contienen compuestos indicadores de alguna fuente particular,

comparando los perfiles cromatográficos de los HAPs individuales de cada sitio que tuvieran una concentración mayor de 1 mg kg^{-1} (Figura 2). Se observó que todos los sitios muestran un perfil diferente y contienen HAPs indicadores de procesos de combustión o quema, desde Fla hasta dibenzo(a,h)antraceno (DaA), compuestos que no se consideran típicos del petróleo (Yunker *et al.*, 2002). El HAPs más abundante en los Sitios P1, P5 y P9 es el benzo(b)fluoranteno (BbF); en los Sitios P2 y P11, es el benzo(k)fluoranteno (BkF) y en el Sitio P6 el DaA. Todos los sitios contienen benzo(a)pireno (BaP), compuesto típico de un origen pirogénico (Mastral y Callen, 2000).

En la mayoría de los sitios se encontraron compuestos característicos de combustión, desde

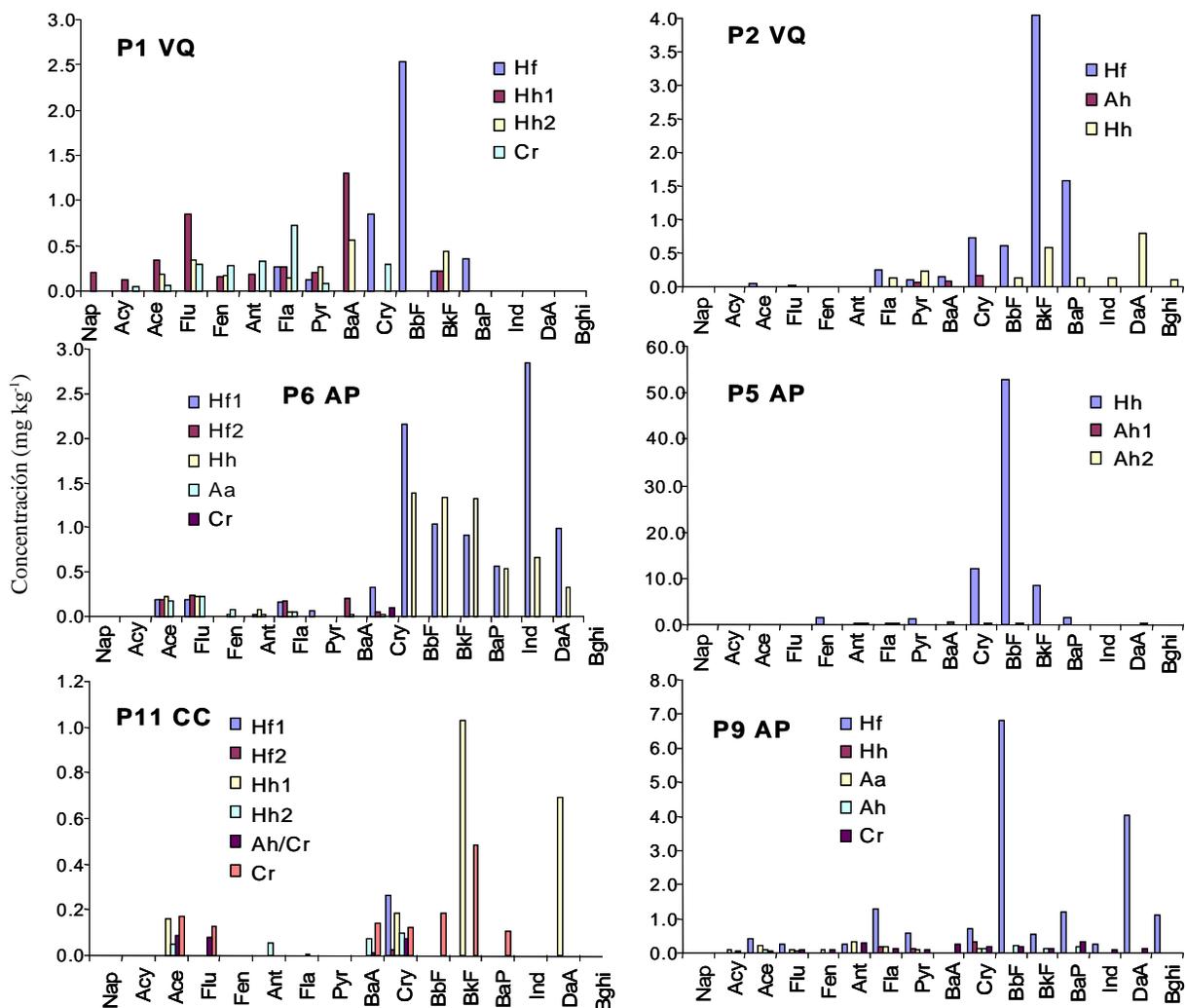


Figura 2. Concentraciones individuales de HAPs en muestras de suelo de los Sitios P1, P2, P5, P6, P9 y P11 (se emplearon diferentes escalas de concentración, con el fin de comparar los perfiles cromatográficos). Nap = naftaleno, Acy = acenaftileno, Ace = acenafteno, Flu = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Fla = fluoranteno, Pyr = pireno, BaA = benzo(a)antraceno, Cry = criseno, BbF = benzo(b)fluoranteno, BkF = benzo(k)fluoranteno, BaP = benzo(a)pireno, Ind = indeno(1,2,3-cd)pireno, DaA = dibenzo(a,h)antraceno y Bghi = benzo(ghi)perileno.

Fla hasta Bghi (entre 88 y 100% del total de HAPs), que pueden provenir de incendios forestales o por quema intencional de la vegetación, procesos que muchos autores consideran como fuente importante de HAPs en el ambiente (Krauss *et al.*, 2000; Bucheli *et al.*, 2004).

El sitio que presenta menos compuestos individuales de HAPs es el P5, donde domina el BbF (52.68 mg kg⁻¹), seguido del Cry (12.05 mg kg⁻¹) y el BkF (8.47 mg kg⁻¹). Estos son compuestos de cuatro y cinco anillos con pesos moleculares de 252, 228 y 252 unidades de masa atómica, respectivamente. Este es el sitio que registró las concentraciones más altas de HAPs y del que se infiere, por los resultados anteriores, que ha sido afectado por derrames de petróleo. Se descarta al petróleo como probable fuente de estos HAPs, ya que éste sólo presentó dos compuestos en concentraciones muy bajas (Ace y Ant, con 3.90 y 3.28 mg kg⁻¹, respectivamente). La presencia de HAPs de alto peso molecular se relaciona mejor con una quema del derrame de crudo, que fue una práctica común en la zona.

En todos los sitios dominan los compuestos de cuatro (Fla, Pyr y Cry) y cinco (BbF, BkF, BaA) anillos, característicos de procesos de combustión (Yunker *et al.*, 2002; Krauss *et al.*, 2000). En los sitios con vegetación quemada, P1 y P2, se encontró un mayor porcentaje de compuestos (20 a 38%) de tres anillos (Acy, Ace, Flu, Fen y Ant). En los Sitios P6 y P9, donde hubo actividades petroleras, se encontraron compuestos de seis anillos (Ind, DaA y Bghi), compuestos característicos de la combustión de gasolina y petróleo (Bucheli *et al.*, 2004).

Los resultados indican un aporte de compuestos de fuentes pirogénicas y las diferencias entre los sitios sugieren varias fuentes, como pueden ser emisiones por quema de diferentes tipos de material vegetal (p. ej. pasto, rastrojo de maíz o vegetación natural), quema de combustibles fósiles (p. ej. gasolina, combustóleo y quema de crudo derramado o de residuos de gas). Para diferenciar entre estas fuentes pirogénicas, se calcularon relaciones entre HAPs del mismo peso molecular como, p. ej. Ant/Ant+Fe (178), Fe/Fe+Ant, Fla/Pyr (202), Ind/Ind+Bghi y Bghi/Ind (273), las cuales se grafican en la Figura 3.

La relación diagnóstica entre el Ant/Ant+Fen en todas las muestras es mayor de 0.1 y, según la revisión que hace Yunker *et al.* (2002), ésta corresponde a un origen pirogénico, sin especificar una fuente definida. La relación Fla/Fla+Pyr permite diferenciar entre HAPs emitidos por combustión de petróleo y aquéllos producidos por combustión de pasto y madera. Sin embargo, en los datos no se diferencian aquellos sitios que se suponían

con vegetación quemada, como son P1, P2, P3 y P4, de aquéllos afectados por actividades petroleras con probable quema de crudo (P5, P6 y P9). Lo mismo sucede con la relación diagnóstica Ind/Ind+Bghi. Esto nos lleva a pensar que los sitios puedan tener un aporte de HAPs de varias fuentes, como quema de combustibles, depósito atmosférico y formación biológica.

Otras relaciones diagnósticas descritas en la literatura (Cri/Ind, Pir/Ind, BaA/Ant, BaA/Ind e Ind/Ind+Bghi), las cuales se calcularon con los datos obtenidos en este trabajo, dieron valores diferentes de los reportados para diferenciar fuentes de origen. Esto se interpreta como una evidencia de que no siempre pueden utilizarse las relaciones diagnósticas desarrolladas en climas templados en condiciones tropicales, como las que imperan en el área de estudio de este trabajo (Wilcke *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2001).

CONCLUSIONES

- La actividad petrolera en esta zona no es la única fuente de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs); la quema de vegetación y los procesos de combustión industrial en la zona también son fuentes importantes de HAPs.
- La comparación de perfiles cromatográficos de n-alcanos es una herramienta útil para identificar la fuente de contaminación de derrames recientes, siempre y cuando se cuente con el perfil cromatográfico de la probable fuente.
- La aplicación del índice de carbono preferencial (ICP) no permitió diferenciar entre fuentes petrogénica y biogénica, de acuerdo con los valores establecidos.
- La presencia de HAPs, indicadores de fuentes pirogénicas como el fluoranteno (Fla), benzo(a)pireno (BaP) y benzo(b)fluoranteno (BbF), demostró que existen otras fuentes adicionales a los derrames de petróleo.
- Las relaciones diagnósticas indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind)/Ind+benzo(ghi)perileno (Bghi), fluoranteno/fluoranteno+pireno (Fla/Fla+Pyr) y antraceno/antraceno+fenantreno (Ant/Ant+Fen) confirman las fuentes pirogénicas, mas no permiten separarlas. Esto se atribuye a la mezcla de fuentes y a que las relaciones diagnósticas reportadas se han desarrollado en climas templados. Existe la necesidad de desarrollar indicadores típicos para climas tropicales, en los que se espera una tasa de degradación de los compuestos diferente de la que se presenta en climas templados.

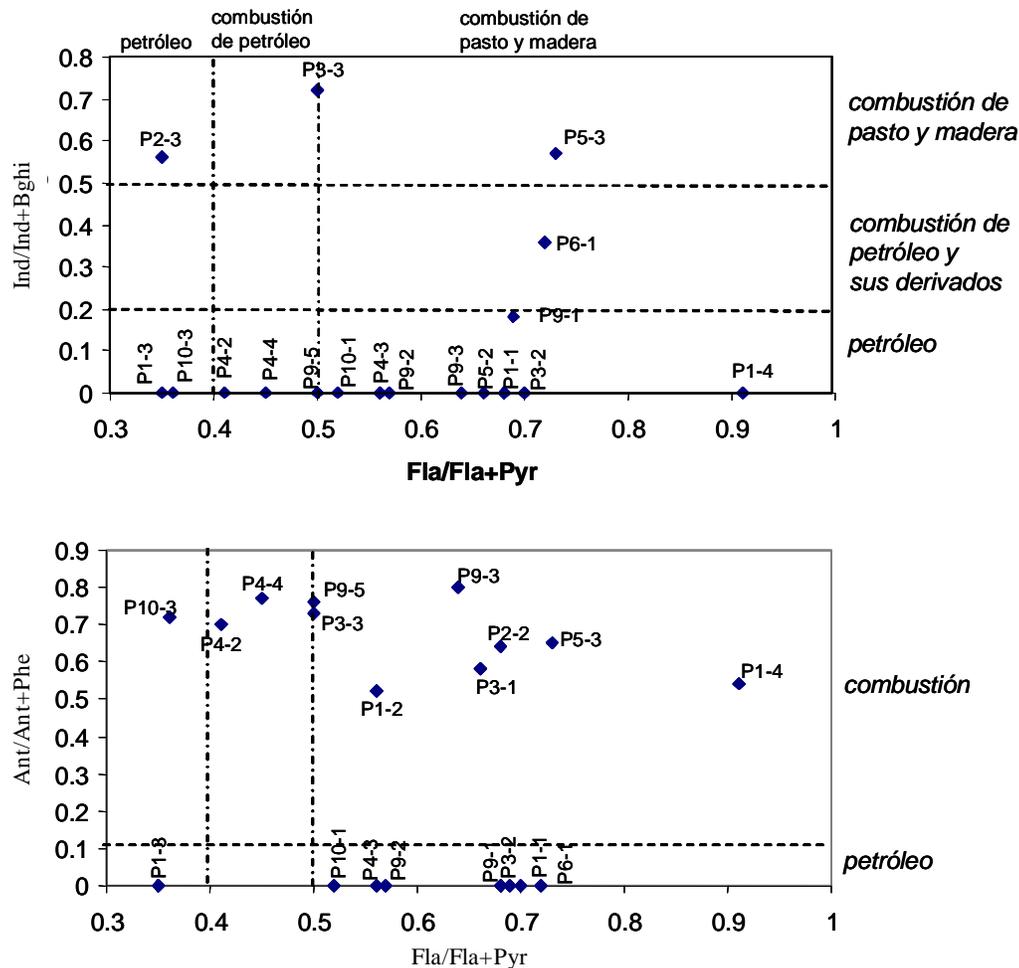


Figura 3. Gráficas cruzadas de las relaciones diagnósticas Ind/Ind+Bghi vs. Fla/Fla+Pyr y Ant/Ant+Phe vs. Fla/Fla+Pyr de las muestras de la microcuenca de La Venta. P = perfil (por ejemplo, P10-3 se lee como Perfil 10 Horizonte 3).

- Es importante considerar otras relaciones diagnósticas e incluir el análisis de HAPs alquilados para tener más herramientas en la discriminación.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se desarrolló gracias al apoyo de CONACYT-SEMARNAT (Proyecto 2002-826). Se agradece también a Estela Carmona, por las determinaciones físicas y químicas del suelo, y su apoyo logístico, y a Irene Sommer y Norma Rojas, por la revisión del manuscrito y sus atinados comentarios.

LITERATURA CITADA

Botello, A. 1996. Características, composición y propiedades del petróleo. *In: Golfo de México, contaminación e impacto*

- ambiental: diagnóstico y tendencia. EPOMEX Serie Científica 5. Universidad Autónoma de Campeche. Campeche, México.
- Bucheli, T. D., F. Blum, A. Desales, and Ö. Gustafsson. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56: 1061-1076.
- Cram, S., Ch. Siebe, R. Ortiz, and A. Herre. 2004. Mobility and persistence of petroleum hydrocarbons in tropical peat soils in southeastern Mexico. *Soil Sediment Contam.* 13: 341-360.
- Daling, P. S., L-G Faksness, A. B. Hansen, and S. A. Stout. 2002. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environ. Forensics* 3: 263-278.
- Douglas, G. S., A. E. Bence, R. C. Prince, S. J. McMillen, and E. L. Butler. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2332-2339.
- Krauss, M., W. Wilcke, and W. Zech. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* 110: 79-88.

- Mastral, A. and M. S. Callen. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3051-3057.
- Ortiz, P. M. A., C. Siebe y S. Cram. 2005. Diferenciación geográfica de Tabasco. pp. 305-322. *In: J. Bueno, F. Álvarez y S. Santiago* (eds.). Biodiversidad del estado de Tabasco. Instituto de Biología, UNAM- CONABIO. México, D.F.
- Page, D. S., P. D. Boehm, G. S. Douglas, A. E. Bence, W. A. Burns, and P. J. Mankiewicz. 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity. A case study in Prince William Sound, Alaska. *Mar. Pollut. Bull.* 38: 247-260.
- Stout, A. S., A. D. Uhler, and K. J. McCarthy. 2001. A Strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates. *Environ. Forensics* 2: 87-98.
- UNEP-IOC-IAEA. 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Method 20. United Nations Experts Pollution (UNEP).
- Wang, Z. and M. Fingas. 1997. Developments in the analyses of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil spill related environmental samples by gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 774: 51-78.
- Wang, Z., M. Fingas, and D. S. Page. 1999. Oil spill identification. *J. Chromatogr. A.* 843: 369-411.
- Wang, Z., M. Fingas, E. H. Owens, L. Sigouin, and C. E. Brown. 2001. Long term fate and persistence of the spilled Metula oil in marine salt marsh environment: degradation of petroleum biomarkers. *J. Chromatogr. A.* 926: 275-290.
- Whitaker, M., S. Pollard, and G. Ridsen. 1999. The fate of heavy oil wastes in soil microcosms. II: A performance assessment of source correlation indices. *Sci. Total Environ.* 226: 23-34.
- Wilcke, W., W. Amelung, Ch. Martius, M. V. B. García, and W. Zech. 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163: 27-30.
- Yunker, M. B., R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, and S. Silvestre. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33: 489-515.