

# **BIODISPONIBILIDAD DE HIDROCARBUROS EN SUELOS**

**Isabel Bernal Carrera**

*Consultor ambiental, email: gbernal@andinanet.net*

## **1. INTRODUCCION**

El manejo de suelos contaminados con hidrocarburos es un problema que se debe evaluar tomando en cuenta la magnitud y el riesgo que implican para el medio ambiente y la salud humana. La evaluación de este riesgo, es un componente crítico en las decisiones de las agencias gubernamentales reguladoras del medio ambiente y es usada para determinar la necesidad y naturaleza de las acciones de remediación a utilizarse. Un instrumento usado en estas evaluaciones es la determinación de las concentraciones de hidrocarburos en el suelo, para esto se han utilizado métodos analíticos basados en extracciones rigurosas (soxhlet) con solventes orgánicos (EPA, 2002). El objetivo de estos métodos es determinar la concentración total del contaminante presente en la muestra. Sin embargo, es posible que tan solo una fracción de esta concentración total se encuentre disponible para la asimilación biológica o la migración desde el suelo hacia las aguas subterráneas, y por tanto la concentración que representa un riesgo sea menor a la estimada por los métodos tradicionales. Siendo así, esta “fracción disponible” determinará la cantidad de contaminantes en el suelo capaz de tener un efecto tóxico en los diferentes organismos, además que, determinará la cantidad de hidrocarburos disponibles en un proceso de biorremediación.

El presente trabajo propone una evaluación química, a partir del estudio de la extractabilidad con n-butanol del fenantreno, Phe y pireno, Py, en suelos contaminados, que permita estimar la concentración de hidrocarburos policíclicos aromáticos, PAH's, que se encuentran disponibles y predecir el alcance de un programa de biorremediación.

## **2. METODOLOGIA**

Este trabajo experimental se dividió en tres partes:

### **2.1 SELECCION DEL EXTRACTANTE PARA DETERMINAR LA FRACCIÓN DISPONIBLE**

El objetivo de esta fase fue el de seleccionar el tipo de solvente con el cual se realizarían los experimentos en los suelos. Para esto se eligió al Phe y Py como los compuestos a estudiarse en la evaluación de la disponibilidad, ya que, a pesar de no ser genotóxicos han servido como modelos para examinar la disponibilidad y la degradación fotoquímica y biológica de otros PAH's, (Chaundry, 1998). Es así como se contaminó suelos secos, de un área minera de Colima, con Phe y Py. Una fracción de la muestras de suelo contaminado seleccionadas fueron llevadas a tubos de vidrio con una alícuota de solvente, n-butanol o etanol al 95%. Esta mezcla de suelo-solvente fue sometida a una agitación suave y posteriormente a centrifugación para retirar el sobrenadante el cual fue analizado por cromatografía de gases, según un protocolo establecido.

### **2.2 SELECCION DE MUESTRAS PARA DETERMINACION DE LA FRACCION DISPONIBLE EN UN EXPERIMENTO DE BIORREMEDIAACION**

El objetivo de esta fase fue el de seleccionar las muestras de suelo a utilizarse, de entre las muestras provenientes del experimento de biorremediación llevado a cabo en las facilidades de la industria minera de Peña Colorada, Colima, México. Este experimento fue desarrollado por un grupo de trabajo de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Tal experimento consintió en empacar cajones metálicos con suelos contaminados y adicionarles lodos de una planta de tratamiento de agua en diferentes concentraciones. Las condiciones establecidas para el experimento fueron las siguientes:

aireación de los cajones de forma manual, control de la humedad y temperatura ambiente. Para evaluar la eficiencia del experimento se llevó a cabo un monitoreo de hidrocarburos totales del petróleo, HTP's, que además permitió identificar los lugares donde la biorremediación había sido llevada a cabo con mayor facilidad (Zona de Embarque, ZE) y los lugares donde este proceso encontró resistencia (Polvorín, Plv).

### 2.3 DETERMINACIÓN DE LA FRACCIÓN DISPONIBLE EN SUELOS CONTAMINADOS

El objetivo de esta fase fue realizar una extracción múltiple de la fracción disponible de PAH's en el suelo, esto es, extraer con el n-butanol la fracción inmediatamente disponible del contaminante presente. Para esto una fracción de las muestras de suelo seleccionadas de Colima fueron llevada a tubos de vidrio con una alícuota de solvente. Esta mezcla de suelo-solvente fue sometida a una agitación suave durante diferentes tiempos de 0, 2, 4, 8, 23 y 26 horas. Posteriormente esta mezcla suelo-solvente se centrifugó para retirar el sobrenadante el cual fue analizado por cromatografía de gases, según un protocolo establecido. Este proceso de extracción múltiple se llevó a cabo en muestras de suelo antes y después de haber sido sometidas al proceso de biorremediación.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

La recuperación de Phe y Py en las muestras de suelo contaminadas en laboratorio, resultó ser muy baja. Esto puede deberse, en parte, a fallas en el proceso de contaminación como es el hecho de haber contaminado suelos secos con contaminantes orgánicos, ya que los suelos en estas condiciones se encuentran enriquecidos en sitios activos de sorción que normalmente están ocupados por agua, dando como resultado un porcentaje alto de contaminantes sorbidos. La falta de homogenización en la contaminación también pudo haber sido otra causa de los errores en la recuperación. Debido a estos problemas en la contaminación de los suelos que impidieron observar el comportamiento de los contaminantes con respecto a los solventes, la selección del n-butanol fue realizada con base en los reportes de la bibliografía (Kelsey, 1997).

De los resultados obtenidos en el monitoreo de HTP's para evaluar la eficiencia del experimento de biorremediación se observó que la mayoría de los cajones alcanzó una degradación superior al 80% en los 80 días que duró el monitoreo. Sin embargo, no se observó una clara relación entre la eficiencia de la degradación y la relación suelo : lodo. Para la determinación de la fracción disponible se utilizó únicamente las muestras de ZE y de Plv, debido a que estaban siendo afectadas por el mismo tipo de contaminante y presentaban un comportamiento disímil a lo largo del experimento de biorremediación, tabla 1 (62% de degradación para ZE y 8.8% para Plv).

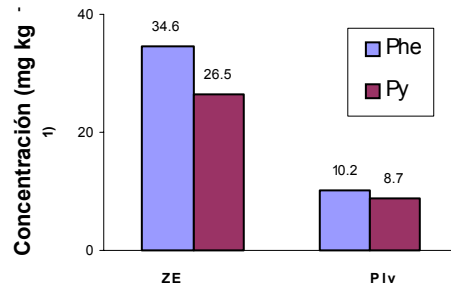
**Tabla 1. Contenido de HTP's en muestras de ZE y Plv durante el proceso de biorremediación**

Muestra	Contenido de HTP's (ppm)					% degradación
	0 días	30 días	45 días	65 días	80 días	
ZE	11 818	6 402	7 185	7 234	4 545	62
Plv	9 966	9 009	9 267	7 828	9 085	8.8

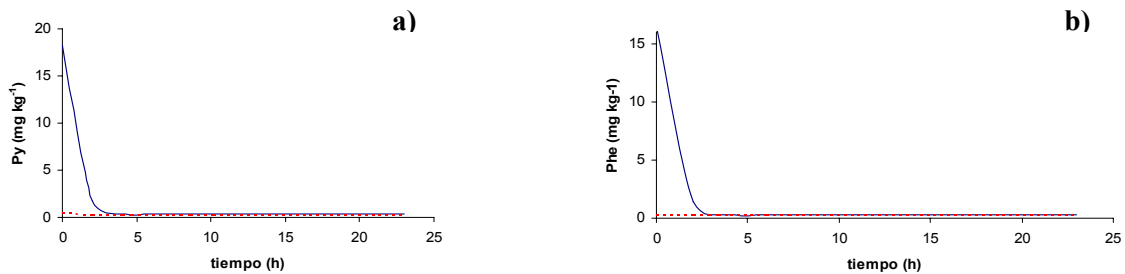
La determinación de la concentración de Phe y Py en las muestras se realizó antes y después del experimento de biorremediación. De ahí se obtuvo que la presencia inicial importante del Phe y Py antes del proceso de biorremediación. Es interesante anotar que aunque los dos sitios no tenían concentraciones de HTP's muy diferentes (ZE = 11 818 ppm y Plv = 9 966 ppm), sus concentraciones iniciales de Phe y Py para ZE eran casi tres veces mayores que en el Plv (figura 1).

La determinación de la fracción disponible en suelos contaminados se la realizó por medio de extracciones múltiples realizadas los suelos de ZE y Plv antes y después del proceso de biorremediación, con el objeto de observar la diferencia en la fracción disponible en las dos fases de la

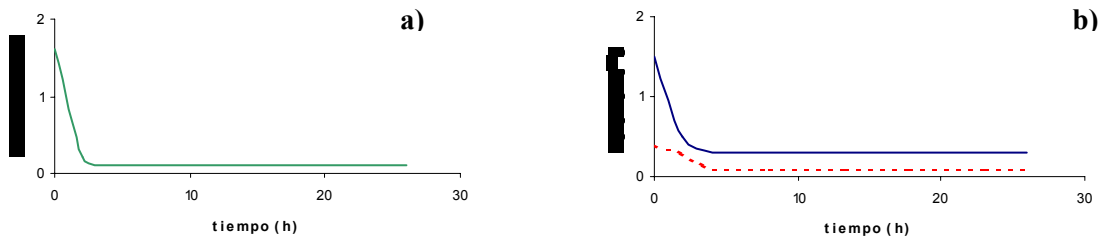
biorremediación. Las gráficas 2 y 3 que muestran la extracción múltiple del Py antes del proceso, muestran que esta fracción fue liberada en las primeras 5 horas; después de este



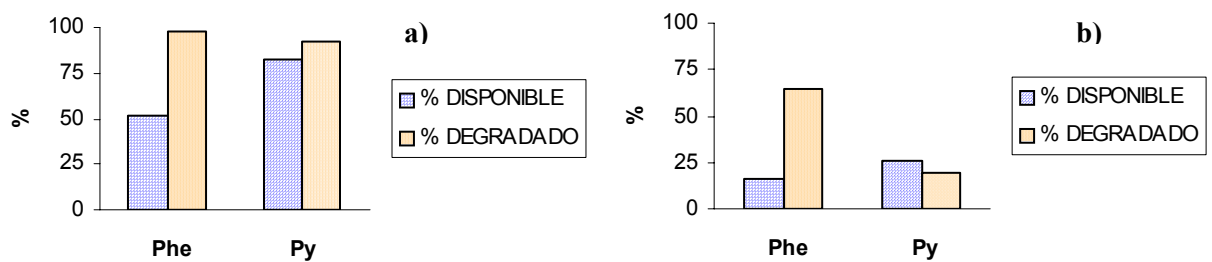
**Figura 1. Concentración inicial de fenantreno (Phe) y pireno (Py) en muestras de "Zona de Embarque" (ZE) y "Polvorín" (Plv) antes de la biorremediación**



**Figura 2. Curvas de extracción para el pireno (a) y fenantreno (b), en la Zona de Embarque antes y después de la biorremediación**



**Figura 3. Curvas de extracción para el pireno (a) y fenantreno (b), en el Polvorín antes y después de la biorremediación**



**Figura 4. Comparación de los porcentajes de degradación de pireno y fenantreno obtenidos experimentalmente en la biorremediación, y los porcentajes disponibles calculados a partir de la extracción múltiple, en la Zona de Embarque (a) y en el Polvorín (b)**

tiempo las curvas se tornan asintóticas, lo que indicaría que se ha iniciado la fase de desorción lenta del compuesto. En la extracción múltiple después del proceso de biorremediación, en la ZE la curva de extracción muestra la virtual desaparición de la fracción disponible, debido a que esta fue consumida durante el proceso de biorremediación; mientras que en el caso del Plv, las curvas de extracción antes y después del proceso tienen una variación menos acentuada (en relación a la ZE), lo que nos hace suponer que la biodegradación aún no se ha desacelerado completamente.

Para la extracción múltiple del Phe en la ZE, se observa que antes de la remediación se tiene una presencia significativa del compuesto; pero después del proceso no se puede determinar Phe, lo que nos indica que no existe más la fracción disponible y que la fracción de desorción lenta es la que controlará a partir de ese momento el proceso de biorremediación. En el caso del Plv, la recuperación de la fracción disponible es pobre antes y después de la remediación lo que explica el bajo porcentaje de degradación 8.8%

Finalmente se realizó la comparación entre el porcentaje disponible obtenido en las extracciones múltiples y el porcentaje de degradación en muestras del experimento de biorremediación, para el Phe y el Py. En el caso del Py, estos porcentajes tienen una diferencia de alrededor de 10 puntos y pueden deberse, en el caso de la ZE a la probable generación de surfactantes por los microorganismos que se adicionaron con los lodos y que aceleraron la mineralización a pesar de una desorción más lenta de la fracción disponible. En cambio la alta conductividad eléctrica de Plv, ocasiona que la velocidad de mineralización sea más lenta que la velocidad de desorción, ya que la actividad microbiana se tornaría más lenta.

#### 4. CONCLUSIONES

Para evaluar el riesgo que representa la exposición de los organismos a compuestos tóxicos en el suelo, se requiere conocer la concentración de la fracción disponible, ya que las extracciones exhaustivas no reflejan la cantidad de contaminante disponible para los organismos, y podrían acarrear una sobrestimación del riesgo.

El n-butanol extrae los compuestos en solución acuosa y/o adsorbidos a las superficies. El grado de accesibilidad del solvente a los compuestos sorbidos depende del tiempo y la velocidad de agitación. Un tiempo y velocidad excesivos harían que el solvente altere excesivamente la conformación de la materia orgánica permitiendo que sean liberados los hidrocarburos que se encuentran dentro de la materia orgánica o fuertemente adsorbidos a los nanoporos en los agregados del suelo.

La cantidad de Py extraído del suelo por el n-butanol antes del punto de inflexión de la curva de extracción, es aproximadamente similar a la fracción disponible para los microorganismos, lo que sugiere que a partir de la fracción rápidamente desorbible ó fracción disponible de PAH's de bajo peso molecular, como el Py, se podría predecir aproximadamente la magnitud a la cual los PAH's podrían ser degradados antes de ser limitados por la desorción lenta.

El comportamiento del Phe en la extracción múltiple de la fracción disponible, no concuerda con los resultados del proceso de biorremediación. Probablemente esto se deba a una falta de afinidad entre el solvente (butanol) y el Phe.

Esta evaluación de la disponibilidad puede servir como una primera aproximación más no se debe perder de vista el hecho que el solvente a usarse en la experimentación debe ser elegido de acuerdo al contaminante y a la especie de interés.

La baja disponibilidad de Phe y Py en el suelo puede ser una de las causas de limitación en los procesos de biorremediación.

La fracción disponible de PAH's o rápidamente desorbibles disminuye con la biorremediación.

La actividad de los microorganismos nativos en el suelo de Peña Colorada ha condicionado la cinética de desorción de los contaminantes en estos suelos, ya que pudo haber consumido una fracción importante de fracción disponible, dejando el suelo enriquecido en las fracciones de lenta desorción. Este hecho haría que la disponibilidad del contaminante se reduzca y por consiguiente su toxicidad, pero esta circunstancia limita también los alcances del proceso de biorremediación al no permitir retirar la totalidad del contaminante.

Los análisis de disponibilidad que se realicen deberán tener en cuenta la existencia de comunidades microbianas degradadoras nativas, debido a que estas alteran las velocidades de desorción de los contaminantes en el suelo.

No se puede ignorar la existencia de una fracción de desorción, pues esto puede ocasionar una sobreestimación de la movilidad y la disponibilidad de los contaminantes.

**5. AGRADECIMIENTOS.** – *Quiero expresar mis agradecimientos a la Universidad Nacional Autónoma de México sin cuyo apoyo académico y económico no se hubiera podido realizar este trabajo; al personal del Laboratorio de Análisis Físico Químicos del Ambiente, UNAM, México por sus valiosos comentarios y apoyo científico.*

## **6. REFERENCIAS**

- Alexander, M., 2000, Aging, bioavailability and overestimation of risk from environmental pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 24 (20): 4259 - 4265
- Alexander, M., 1994, Biodegradation and Bioremediation, *Academic Press, Inc.*, San Diego, California, pp 302.
- Bernal, 2002, Biodisponibilidad de hidrocarburos en suelos, *Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México*, México, pp 79.
- Bohn, H., McNeal, B. Y O'Connor G., 1993, Química del suelo, *Limusa*, México, pp 363.
- Brady, N., 1999, The nature and properties of soils, *Prentice - Hall*, New Jersey, EU, pp 881.
- Carmichael, L., Christman, R. and Pfander, F., 1997, Desorption and mineralization kinetics of phenantrene and chrisene in contaminated soils, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1) : 126 : 132.
- Guthrie, E. And Pfander, F., 1998, Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (24) : 501 : 508
- Haitzer, M., Gudrun, A., Traunspurger, W. and Steinberg, C., 1999, Effect of humic substances on the biocentration of polycyclic aromatic hydrocarbons: correlations with spectroscopic and chemical properties of humic substances, *Environ. Tox. And Chem.*, 18 (22) : 2782 – 2788.
- Kelsey, J., Kottler, B. and Alexander, M., 1997, Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil aged organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (1): 214 – 217.
- Krauss, M., Wilcke, W and Zench, W., 2000, Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) and polychlorinated biphenyls (PCB's) to earthworms in urban soils, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (20) : 4335 – 4340.
- McLeod, C. and Semple K., 2000, Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (23) : 4952 – 4957.
- McKay, D. And Fraser, A., 2000, Relationship of persistent organic chemicals: mechanisms and models, *Environ. Pollution.*, 110 : 375 - 391.
- Nam, K., Chung, N. and Alexander, M., 1998, Relationship between organic matter content of soil and sequestration of phenantrene, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (23) : 3785 - 3788.
- Nam, K., and Alexander, M., 1999, Role of Nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: test with model solids, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (20) : 3605 - 3608.
- Northcott, G., and Jones, K., 2001, Partitioning, extractability and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (6) : 1103 - 1110.
- Ortiz, R., 2001, Migración de hidrocarburos en suelos orgánicos cercanos a sitios de exploración petrolera en el distrito de Agua Dulce, Tabasco, *Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México*, México, pp 112.